

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DE MICROEMULSÃO NA REMEDIAÇÃO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS
POR PETRÓLEO

AUTORES:

Mauricio Franco Monteiro Neto¹, Jessyca Beatriz Alves Palmeira², Luiz Carlos Lobato dos Santos³ e
Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato⁴

INSTITUIÇÃO:

^{1, 4} Escola de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia de informação, Universidade Salvador, ^{2, 3,}

⁴Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química,
Universidade Federal da Bahia.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

APLICAÇÃO DE MICROEMULSÃO NA REMEDIAÇÃO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS POR PETRÓLEO

Abstract

Aware of the various events involving the contamination of sediment by oil and its derivatives, this work aimed to remedy such problems through the technique of washing the soil using a microemulsion produced by vegetable oil (soybean oil). For that, it was evaluated the influence of the temperature, contact time and volume of microemulsion on the sediment treatment. The applied methodology included the sediment collection and drying stages, impregnation with the contaminant (oil), remediation tests using the microemulsion and quantification of the oil removed. By analyzing the results using an absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible region (UV-VIS), it was verified that the use of the microemulsion led to a remediation of 87.69% in the condition of 32.5°C, 75 minutes and 15 mL of microemulsion. By changing the condition to 40°C, 120 minutes and 20 mL of microemulsion, an increase of 5.24% was observed, reaching 92,93% of remediation. Therefore, it could be concluded that the studied variables has a great influence on the efficiency of the remediation.

Introdução

Diante da dependência econômica sobre o petróleo, que é utilizado como matéria-prima para diversos produtos e subprodutos, como plástico, borracha sintética, fertilizantes e adubos agrícolas, a exploração e produção do mesmo são crescentes, levando por consequência a possibilidade do aumento de problemas ambientais. A contaminação do petróleo e seus derivados podem ocorrer por derramamento acidental ou descarte inadequado, podendo ocorrer na etapa de extração, refino, transporte ou distribuição do petróleo. Por se tratar de uma substância com vasta complexidade em relação aos seus derivados, desafia pesquisadores a buscarem tecnologias para solucionar casos de exposição do meio ambiente a este contaminante (MELO, 2012).

Na exposição do sedimento ao contaminante, a biota sofre efeitos danosos, podendo afetar tanto o ar atmosférico com a exposição as frações voláteis, como o solo com a fração dissolvida e os lençóis freáticos com a parte líquida do petróleo. O sedimento apresenta a capacidade de fixar e liberar contaminantes, dos quais sua liberação ocorre apenas sobre eventuais perturbações naturais e antrópicas, decorrente de modificações químicas e biológicas (FRONZA, 2006).

A remediação do sedimento tem o intuito de evitar os problemas citados. Logo, diversas técnicas foram desenvolvidas, como biorremediação; injeção de vapor, incineração *in situ* e tratamentos químicos (como o processo Fenton). Contudo, estes apresentam alto custo de processo, inviabilidade de aplicação para o caso da incineração e um tempo de resposta alto (NASCIMENTO, 2011).

A utilização da técnica de lavagem do solo, utilizando tensoativos, é uma alternativa que vem sendo estudada no intuito de reduzir as desvantagens apresentadas por outras técnicas. A pesquisa realizada por Melo (2012) demonstra a possibilidade do uso deste método, visto que a mínima remediação obtida foi de 86,13%.

Contudo os altos custos relacionados à obtenção de tensoativos despertou a busca por uma alternativa eficiente e acessível. Assim sendo, as soluções de microemulsões surgiram como possível alternativa. O estudo realizado por Melo (2016) trouxe resultados relevantes, pois nas condições de 25°C,

utilizando 10 mL de microemulsão, obtida de óleo de soja, e no tempo de contato de 30 minutos, a remediação de petróleo do sedimento atingiu 82,05%.

Por possibilitar uma diminuição das tensões interfaciais, os tensoativos são utilizados em microemulsões para promover a miscibilidade entre duas fases líquidas imiscíveis, gerando um sistema termodinamicamente estável, com baixa viscosidade, transparente ou translúcido e isotrópico (NASCIMENTO, 2011; MELO, 2012).

Devido às suas propriedades, dentre elas o grande poder de solubilização, as microemulsões são utilizadas em diferentes aplicações, as tornando altamente versáteis. De acordo com Gomes (2009), estas soluções são conhecidas como excelentes solventes para contaminantes apolares e polares, sendo isso vantajoso para a aplicação em processos de remediação envolvendo a contaminação com petróleo.

A escassez de estudos voltados para a remediação de sedimento arenoso a fim de remover frações pesadas do petróleo despertou o interesse pelo estudo de soluções microemulsionadas. Diante dos resultados positivos obtidos por outros pesquisadores e visando o aumento da eficácia e a otimização das condições do processo, esse trabalho tem como objetivo avaliar a atuação da técnica de lavagem de solo utilizando microemulsão, variando condições como temperatura, tempo de contato e concentração de microemulsão.

Metodologia

Obtenção das matérias-primas

A microemulsão foi sintetizada no Laboratório Processos de Separação da Universidade Federal da Bahia, a qual é composta por água destilada como fase aquosa, óleo de soja como fase oleosa, cotensoativo (butanol) e tensoativo comercial (L1360), apresentando a seguinte composição 7,5% óleo, 85% C/T, 7,5% água (MELO, 2016).

O sedimento foi coletado na praia de Jardim Armação, situado em Salvador-Bahia, utilizando para coleta um material composto por alumínio, visando evitar o contato com objetos que tenham em sua composição derivados do petróleo para não influenciar na composição orgânica natural do sedimento (MELO, 2016).

No caso do petróleo, foi obtido na bacia do Recôncavo, da estação Tangará, do poço satélite de Tangará. O mesmo, apresenta viscosidade de 3970,35 cp à 25°C, um grau API de 12,81, densidade 0,9805 (à 25°C) e ponto de fluidez de 24°C. Como os ensaios foram realizados nas temperaturas de 32,5°C e 40°C, seu estado foi líquido, não oferecendo problemas em relação a fluidez na remediação dos solos (MELO, 2016).

Tratamento do sedimento

No sedimento coletado foi realizada uma secagem *in natura* por 24h, para a retirada de uma parcela da umidade. Em seguida realizou-se uma pesagem, utilizando a balança Shimadzu (AUY 220), para então levar o sedimento a secagem em estufa por 3h à 40°C. Ao fim desse procedimento, armazenou-se a porção do sedimento em um dessecador, para evitar o acúmulo de umidade (MELO, 2016).

Ensaio de remediação do sedimento *in natura*

A primeira etapa dos ensaios foi a remediação *in natura*. Nesta etapa, realizou-se dois ensaios (Ensaio 1 e 2) variando temperatura, volume de microemulsão e tempo de contato, com o intuito analisar a

quantidade de compostos orgânicos presentes no sedimento *in natura*. Para isso foram utilizados 5 gramas de sedimento, as condições da Tabela 1 (MELO, 2016) e o mesmo procedimento utilizado nos ensaios de remediação utilizando microemulsão.

Impregnação do sedimento

Para a realização dos ensaios com sedimento contaminado, pesou-se 5 gramas de sedimento e foi adicionado 3% (0,15 gramas) de petróleo. Em seguida, a amostra impregnada foi homogenizada utilizando-se uma espátula (MELO, 2016).

Ensaio de remediação utilizando microemulsão

Foram realizados dois ensaios (Ensaio 3 e 4) de remediação variando temperatura, volume de microemulsão e tempo de contato entre a microemulsão e o sedimento impregnado com petróleo (MELO, 2016) como descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Condições utilizadas nos ensaios de remediação.

Ensaio	Condições	Temperatura (°C)	Volume da microemulsão (mL)	Tempo de contato (min)
Ensaio 1	Sedimento <i>in natura</i>	32,5	15	75
Ensaio 2	Sedimento <i>in natura</i>	40	20	120
Ensaio 3	Sedimento impregnado	32,5	15	75
Ensaio 4	Sedimento impregnado	40	20	120

Inicialmente a microemulsão (15 ou 20 mL) foi aquecida em um banho termostático (Banho Ultratermostático SL 152) até atingir a temperatura em estudo (32,5 ou 40°C). Em seguida, a amostra de sedimento contaminado foi misturada a microemulsão em uma célula, que mantém a temperatura constante, durante o tempo de contato pré-definido (75 ou 120 min). Ao final do processo, toda a amostra contida na célula foi filtrada, utilizando um filtro a vácuo, e lavada com 100 mL de água destilada, visando separar a fase sólida (sedimento remediado) e a fase líquida (microemulsão, água e petróleo removido) (MELO, 2016).

A parte líquida foi armazenada para descarte adequado. Com a parte sólida, foi realizada uma secagem de 24h em temperatura ambiente e outra de 3h na estufa, a 40°C, e em seguida realizada uma lavagem com 100 mL de hexano seguida de outra filtração, no intuito de retirar os resquícios de petróleo do sedimento remediado. A parte líquida obtida após essa etapa foi analisada visando quantificar o petróleo que não foi remediado (MELO, 2016).

Quantificação do petróleo removido

Para avaliação das amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível (UV-VIS), através do equipamento Cary 60 (UV-Vis). Para a leitura da fração líquida, retirada na filtração com o solvente hexano, foi utilizado o comprimento de onda de 400 nm, de acordo com Melo (2016). Entretanto, antes foi necessária a construção de uma curva de calibração para obter a correlação entre o resultado de absorbância obtido na análise e a concentração.

Para a construção da curva de calibração, foi necessário preparar uma solução contendo petróleo dissolvido em hexano, em quantidade conhecida, 30.000 ppm de petróleo e 50 mL de solvente. Diante

desta solução padrão, diluiu-se em cinco outras concentrações conhecidas, conforme a Tabela 2, sendo assim possível definir a equação da curva de calibração para o cálculo das concentrações das amostras (MELO, 2016).

Tabela 2. Concentrações conhecidas para a realização da curva de calibração.

Pontos	Concentração (mg/L)
1	10
2	25
3	50
4	100
5	300

Para obtenção dos resultados foi realizada uma subtração entre os valores obtidos com o sedimento impregnado e *in natura*, conforme a Equação (1).

$$C_{3 \text{ ou } 4} - C_{1 \text{ ou } 2} = C_{\text{Calculado}} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo, $C_{3 \text{ ou } 4}$ (mg/L), valor da concentração obtido para os ensaios com sedimento impregnado; e $C_{1 \text{ ou } 2}$ (mg/L), valor da concentração encontrado em ensaios com sedimento *in natura*; $C_{\text{calculado}}$ (mg/L), valor final da concentração para cada condição estudada.

Tendo as concentrações finais determinadas, foi realizado um cálculo de porcentagem, através da Equação (2), para definir a quantidade de petróleo não removida pela solução de microemulsão.

$$\frac{C_{\text{calculado}}}{30000} \times 100\% = P_{\text{Não Remediada}} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo, $C_{\text{calculado}}$ (mg/L), a concentração final de petróleo, calculada pela Equação (1); e $P_{\text{não remediada}}$, a porcentagem de petróleo não remediada. Consequentemente, o valor de petróleo removido, é alcançado através da diferença entre a porcentagem não remediada e 100%.

Resultados e Discussão

A Tabela 3 contém os valores de absorvância e concentração utilizados na montagem da curva de calibração.

Tabela 3. Dados da curva de calibração.

Pontos	Concentração (mg/L)	Absorvância
1	10	0,0143
2	25	0,0231
3	50	0,1007
4	100	0,3295
5	300	0,9790

Os dados utilizados para a formação da curva de calibração originaram a Equação (3), com um valor de R^2 igual a 0,99606. Através da mesma, foi possível converter os valores da absorvância encontrados pelo equipamento, em concentração (mg/L). Assim, as amostras obtidas após a lavagem com hexano do sedimento contaminado, foram mais bem mensuradas.

$$Abs = 0,00342 \times Concentração - 0,04237$$

(Equação 3)

De acordo com a literatura, o sedimento possui certa quantidade de compostos orgânicos em sua composição. Dessa forma, realizaram-se dois ensaios com o intuito de determinar a concentração destes, levando em consideração que a microemulsão nas condições estabelecidas obteve a capacidade de remover 100% dos compostos orgânicos presentes no sedimento. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Ensaio contendo sedimento e *in natura*.

Amostras	Absorbância	Concentração (mg/L)
1	0,0331	22,1
2	0,0437	25,2

A primeira amostra foi realizada diante da influência de 32,5° C, 15 mL de microemulsão e um tempo de contato de 75 minutos, gerando um valor de concentração em torno de 14% inferior ao obtido na segunda amostra, que foi realizada na temperatura de 40°C, com 20 mL de microemulsão e 120 minutos de contato. Logo, pode-se notar que as variáveis estudadas, temperatura, concentração e tempo de contato, tiveram baixa influência na quantidade de compostos orgânicos retirados do sedimento sem a utilização de agentes químicos (microemulsão).

Seguindo a metodologia discutida, as amostras contendo o sedimento impregnado com petróleo e tratadas com microemulsão, tiveram a mesma forma de análise, no qual as concentrações de petróleo removido foram determinadas através da equação da curva de calibração, conforme a Tabela 5.

Tabela 5. Resultados referentes às amostras com o sedimento contaminado.

Amostras	Absorbância	Concentração (mg/L)
3	0,6643	206,7
4	0,4066	131,3

As condições aplicadas na amostra 3 são as mesmas da amostra 1 (32,5°C, 15 mL, 75 minutos), da mesma forma que na 4, as condições de remediação foram iguais a da 2 (40°C, 20 mL, 120 minutos). A partir dos resultados dos ensaios 3 e 4, foi possível notar uma variação de 57,43% na concentração. Logo, as variáveis em estudo influenciam de forma direta a remoção do petróleo contido no sedimento.

Através da Equação (1), foi possível obter a concentração final de petróleo não removido para as duas condições propostas, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Concentração final para cada condição.

Condição	Concentração (mg/L)
1	184,6
2	106,1

Fonte: Própria.

Analizando a concentração final, encontrou-se o valor final de 184,6 mg/L, para 32,5°C, 15 mL de microemulsão, 75 minutos e 106,1 mg/L para 40°C, 20 mL de microemulsão, 120 minutos. Dessa forma, a variação real entre os valores finais, foi de 73,99%, valor superior ao anterior. Ressaltando que esta concentração representa a parcela não remediada do contaminante. Logo, o restante foi removido pela solução de microemulsão. O seguinte passo foi à realização do cálculo da porcentagem

de contaminante não removido, de acordo com a Equação (2). Os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Porcentagem de não remediado/remediado para cada condição.

Condição	Não remediada	Remediada
1	12,31%	87,69%
2	7,07%	92,93%

Na primeira condição obteve-se uma porcentagem de não remediação igual a 12,31%, no caso da segunda, encontrou-se 7,07%. Logo as porções remediadas foram 87,69% e 92,93%, demonstrando uma diferença na eficiência de aproximadamente 5,24%, sendo que para a segunda condição, o valor foi superior aos 90% de uma remediação.

De acordo com a pesquisa realizada por Melo (2016), no qual se apresentou uma remediação de 82,05%, as porcentagens calculadas seguem a tendência, visto que a condição utilizada no estudo deste autor (25°C, 10 mL, 30 minutos), foi inferior às aplicadas neste trabalho. Por se tratar da mesma metodologia, ter utilizado a mesma microemulsão, o mesmo petróleo, a comparação dos resultados enfatiza o bom resultado obtido.

A fim de ressaltar a eficiência do processo, compararam-se os resultados obtidos com outro estudo, do qual traz a temática de remediação de solo contaminado com Diesel, através do processo de lavagem com solução de tensoativo e cotensoativo. No caso de Melo (2012), os resultados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados apresentados por (Melo, 2012), e utilizados como base.

Temperatura (°C)	Tempo de contato (minuto(s))	Remediado (%)
28	1	86,13
	120	91,36
50	1	98,56
	120	99,52

Fonte: Melo, 2012.

Analisando os valores de Melo (2012), foi possível identificar uma remediação mínima de 86,13% e máxima de 99,52%, sendo estes valores próximos aos encontrados neste trabalho, dando embasamento quantitativo para as porcentagens descobertas. O autor emprega uma relação Cotensoativo/Tensoativo de 4, inferior ao aplicado neste estudo, de 10, demonstrando que mesmo utilizando uma quantidade menor de tensoativo, em relação ao cotensoativo, os resultados foram convergentes.

Nos ensaios realizados por Melo (2012), foram utilizados 5 gramas de sedimento, com 3% de impregnação e 20 mL de solução de tensoativo e cotensoativo, condições semelhantes as aplicadas neste estudo. O petróleo utilizado neste trabalho apresenta frações mais pesadas do que o Diesel, utilizado por Melo (2012). Sendo assim, o valor obtido de 92,93% remediado comparado ao melhor resultado apresentado pelo autor (99,52%), torna-se mais relevante e convidativo.

Conclusões

A partir dos resultados encontrados, foi possível concluir que a remediação de 87,69%, em 32,5°C, com 15 mL de microemulsão e 75 minutos de contato entre o sedimento e a solução, foi satisfatória.

Entretanto, na segunda condição, com o aumento de todas as variáveis para 40°C, 20 mL de microemulsão e 120 minutos de contato, houve um acréscimo de aproximadamente 5,24% na remediação, resultando em 92,93%, um valor considerável e de extrema importância para sustentar a aplicação deste método.

Os altos valores na remediação demonstram que este método surge como uma opção para suprir tal problemática recorrente, de forma eficiente, com diminuição em despesas e de fácil obtenção. Contudo, é necessária a realização de mais ensaios experimentais e variações nas condições para determinar o ponto de equilíbrio entre eficiência e custos.

Agradecimentos

Agradecimentos são prestados à Universidade Salvador e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia pela disponibilização dos laboratórios e materiais utilizados e a ANP/PRH-52 pelo fomento a pesquisa.

Referências Bibliográficas

FRONZA, L. **Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos**. 116 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

GOMES, D.A.A. **Aplicação de microemulsão na solubilização de frações pesadas de petróleo**. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2009.

MELO, F.O. **Uso de sistema microemulsionado para remediação de sedimento de praia contaminado por petróleo**. 49f. Monografia – Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2016.

MELO, J.F.C. **Remediação de solos contaminados com diesel por lavagem com soluções de tensoativos**. 98f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2012.

NASCIMENTO, L. A. **Remediação de solos contaminados com óleo diesel utilizando um sistema de lavagem com microemulsão**. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2011.