

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE UM “GEL” PROVENIENTE DO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA POR SISTEMA MICROEMULSIONADO

Yasmine Ísis Fernandes do Nascimento¹; Gregory Vinícius Bezerra de Oliveira²; Juliana Dias de Brito Alves²; Tereza Neuma de Castro Dantas²; Afonso Avelino Dantas Neto¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Ciência e Eng. de Petróleo
- yasmine_isis@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Química
- gregory_vinicius@outlook.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Química
- julianadiasba@gmail.com

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Química
- tereza@eq.ufrn.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Ciência e Eng. de Petróleo
- aadantas@nupeg.ufrn.br

Resumo

Ao estudar um tratamento de água produzida sintética (APS) utilizando um sistema microemulsionado para remoção de metais, observou-se o aparecimento de um “gel”, para o qual se decidiu estudar as causas da sua formação em função dos constituintes da microemulsão. Este trabalho teve como objetivo avaliar a formação desses sistemas, identificando os fatores que influenciam na sua formação, a partir do aumento da composição da fase aquosa (FA) e da mudança de fase óleo (FO). Foram construídos diagramas pseudoternários, usando hexano e querosene como FO, como FA: NaCl 2%; NaCl 5%; Solução Salina de Metais (SSM) e água produzida real (AP), para todos os diagramas o n - butanol/OCS foi usado com razão C/T = 4. Através da análise dos diagramas, percebeu-se a influência dos dois fatores (FA; FO) avaliados nesse trabalho. Observou-se variações no comportamento das regiões de Winsor à medida que a composição da FA foi modificada. Nos sistemas com NaCl (2% e 5%) não foi observado o aparecimento do sólido “gel” na interface do sistema, mas na (SSM) o sistema modificou-se e o aparecimento do sólido foi observado, o mesmo aconteceu com (AP). Ao modificar a FO a constância do “gel” foi observada, os sistemas com hexano apresentaram um sólido mais compacto. Por fim, verificou-se que a origem do sólido sobrenadante não está relacionada apenas a salinidade, mas sim a natureza dos íons envolvidos e a natureza da FA que é fator determinante no seu estado físico.

Palavras-chaves: tratamento, água produzida, microemulsão.

1. Introdução

O desenvolvimento industrial vem causando grandes problemas ao meio ambiente, provenientes de quantidades elevadas de efluentes produzidos. A indústria de Petróleo produz grandes quantidades de resíduos indesejáveis, entre eles, a água produzida, obtida quando águas contidas nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo.

No processo de tratamento do óleo, a água oriunda dessa etapa carrega grandes quantidades de cátions, ânions, hidrocarbonetos e micro-organismos, sendo um dos resíduos mais indesejados, nos setores de produção, transporte, refino, uma vez que seu tratamento, devido a alta complexidade em sua composição, torna-se de alto custo (THOMAS, 2001; NUNES, 2013; NASCIMENTO, 2014).

Para o descarte desta água é necessário um tratamento prévio visando minimizar os impactos ambientais. A composição química da água produzida é fortemente dependente do campo gerador do óleo, ou seja, sua composição varia de acordo com a característica de cada poço e região, por esse motivo não existe um tratamento ideal, sendo necessários estudos que possibilitem um tratamento mais completo e que favoreça o custo e benefício (CENPES, 2005, OGP, 2005).

Nas últimas décadas estudos relacionados ao tratamento de efluentes utilizando sistemas microemulsionados foram desenvolvidos no intuito de encontrar novas tecnologias e fornecer informações técnicas e científicas no campo de pesquisas relacionadas à remoção de contaminantes e poluentes utilizando efluentes e água produzida (DANTAS et al., 2002; DANTAS et al., 2004; DANTAS ET AL., 2009; MENESES, 2011, NASCIMENTO, 20013; NASCIMENTO, 2014).

Uma microemulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis dispersos e estabilizados por um tensoativo e co-tensoativo. São termodinamicamente estáveis, homogêneas e opticamente isotrópicas (WINSOR, 1954).

No intuito de sanar os problemas causados por esse efluente da indústria de petróleo (Nascimento, 2014) estudou o tratamento de água produzida sintética (APS) utilizando um sistema microemulsionado para remoção de metais. Nesse processo foi observado o aparecimento de um “gel” na interface do sistema microemulsionado, na região de estudo Winsor II, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso, para os quais decidiu-se estudar as causas da sua formação em função dos constituintes da microemulsão (FA/FO/C/T). Este trabalho teve como

objetivo avaliar a formação de um "Gel" presente no sistema estudado, identificando os fatores que influenciam na sua formação, a partir do aumento da complexidade da fase aquosa e da mudança de fase óleo, com o intuito de aplicações ou para um descarte adequado.

2. Experimental

2.1. Preparo das fases aquosas

No procedimento experimental a primeira etapa foi o preparo das fases aquosas para esse estudo. Foram utilizadas quatro tipos de fases aquosas. A primeira e a segunda foram as soluções de NaCl 2% e NaCl 5%, equivalente a 20.000 e 50.000 ppm de salinidade.

Para o terceiro tipo de fase aquosa, foi preparada uma solução salina de metais (composições semelhantes à água produzida real sem petróleo). Para o preparo dessa solução foram utilizados os sais K_2SO_4 (Vetec, 99%), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 99%), $BaCl_2$ (Vetec, 99%), $CaCl_2$ (Vetec, 99%), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (Dinâmica, 99%), $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Vetec, 98%), Li_2SO_4 (Vetec, 98%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 98%) e NaCl (Synth, 99%) presentes na água produzida real de Xaréu (Nascimento, 2013). Como quarta fase aquosa a ser estudada utilizou-se água produzida real (offshore do campo Xaréu/RN).

2.2. Obtenção dos diagramas Pseudoternários

Após o preparo das fases aquosas, construiu-se oito diagramas pseudoternários, usando Hexano (Vetec 99%) e querosene (Petrobrás) como fase óleo (FO), onde para cada FO foram testadas as quatro fases aquosas: NaCl 2%, NaCl 5%, Solução Salina de Metais (SSM) e água produzida real de Xaréu (AP/RN), n-butanol (Vetec, 99,4%) como cotensoativo, e o óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo, em uma proporção razão C/T = 4. A tabela 01 apresenta as composições estudadas e as variações nas fases aquosa e oleosa.

Tabela 01 Composição dos sistemas para obtenção dos diagramas pseudoternários.

	C/T=4	FA	FO
1	n-Butanol/OCS	NaCl 2%	Hexano
2	n-Butanol/OCS	NaCl 5%	Hexano
3	n-Butanol/OCS	SSM	Hexano
4	n-Butanol/OCS	AP/RN	Hexano
5	n-Butanol/OCS	NaCl 2%	Querosene
6	n-Butanol/OCS	NaCl 5%	Querosene
7	n-Butanol/OCS	SSM	Querosene
8	n-Butanol/OCS	AP/RN	Querosene

O método de construção dos diagramas baseia-se na titulação gravimétrica entre os componentes, a fim de se obter as respectivas proporções mássicas entre eles. Assim, com os pontos obtidos são traçadas as linhas de delimitação de fases dos sistemas de Winsor (Nascimento, 2014).

2.2. Coleta das Amostras e teste individual

Foram escolhidos dois pontos de interesse para a extração do "gel", os pontos: P1 (70% FA; 10% FO; 20% C/T) e P2 (85% FA; 10% FO; 5% C/T). Nos sistemas onde a fase aquosa foi (NaCl 2% e 5%) não foram realizadas as extrações, pois não apresentaram a presença do "Gel" no sistema.

Para a coleta das amostras, os pontos P1 e P2 são centrifugados em tubos de ensaio Falcon de 50 mL, em uma rotação de 1800 rpm, por 10 min. De acordo com a orientação dos diagramas pseudoternários figura 02 os pontos escolhidos apresentaram a formação de sólido entre as fases, conforme mostrado na Figura 03. O sólido foi separado, secado em estufa por 12 h, a temperatura de 60°C, obtendo-se um pó marrom claro. O sólido foi analisado no infravermelho, com a finalidade de identificar sua composição. A Figura 04 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho com as atribuições das suas principais bandas.

Para o teste individual foram feitas soluções padrões individuais de 1 Molar, e os sais utilizados para esse estudo foram: K_2SO_4 (Vetec, 99%), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 99%), $BaCl_2$ (Vetec, 99%), $CaCl_2$ (Vetec, 99%), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (Dinâmica, 99%), $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Vetec, 98%), Li_2SO_4 (Vetec, 98%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 98%) e NaCl (Synth,

99%), os mesmo sais utilizados na (SSM) figura 05.

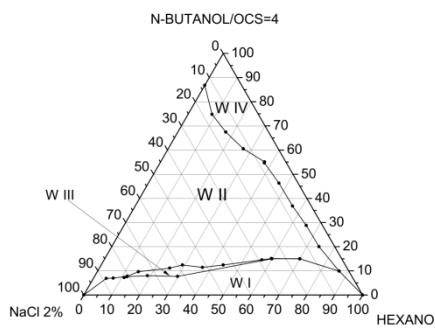
3. Resultados e Discussão

3.1. Estudo comparativo dos diagramas pseudoternários

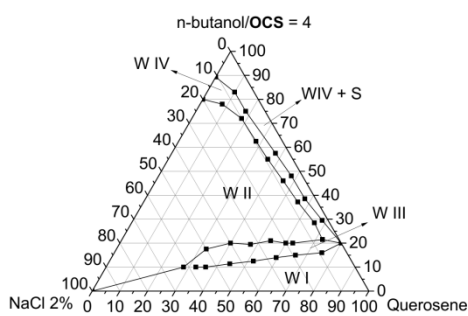
Foi estudada a influência da fase aquosa e a salinidade dos sistemas, onde foram utilizadas quatro tipos de fases aquosas variando de 2% e 5% de NaCl, (SSM) e (AP/RN).

Também foram variados dois tipos de fase óleo (querosene e hexano) e estudada a sua influência, A figura 01 apresenta os diagramas construídos e suas respectivas variações.

Figura 01. Estudo da influência da fase aquosa e sua salinidade nas regiões de Winsor.

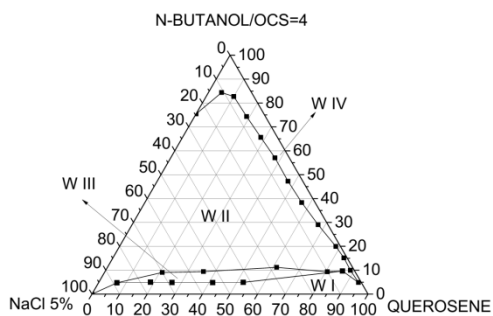
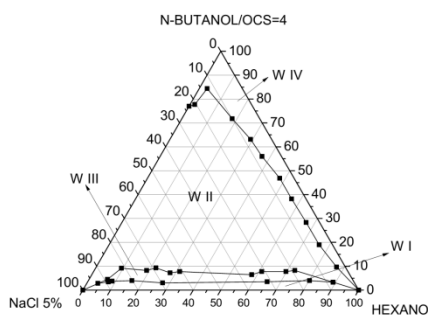


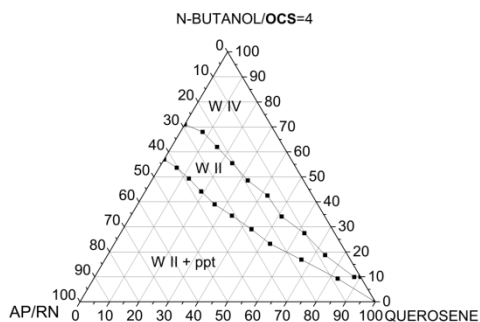
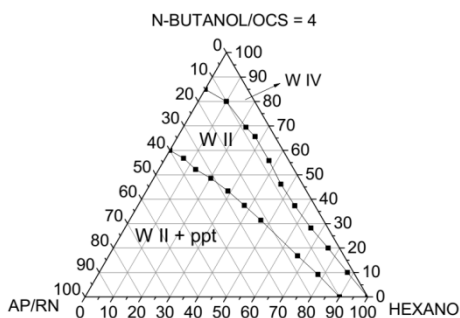
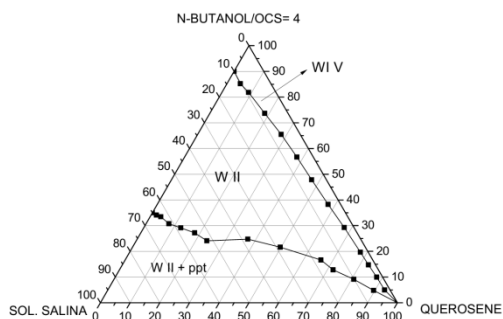
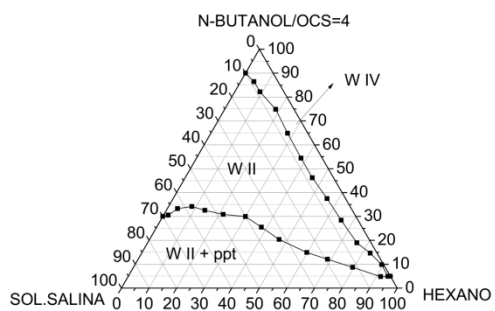
Analisando os diagramas apresentados na Figura 01, observa-se que a concentração da fase aquosa de NaCl 2% e 5%, independente da concentração, apresenta todas as regiões de Winsor no sistema sem o registro de nenhum “Gel” sobrenadante dentro do sistema. Também se pode afirmar que variando a fase óleo (hexano e querosene) o sistema permanece com todas as regiões sem aparecimento de “Gel”.



Na figura 02 observa-se que com o aumento da complexidade da fase aquosa, ou seja, quando adicionando vários metais (SSM) as regiões de Winsor são modificadas.

Figura 02. Estudo comparativo das fases aquosas (SSM) e (AP/RN), e da fase óleo (hexano e querosene), razão C/T=4, n-butanol/OCS e suas influências nas regiões de Winsor.





Analisando a Figura 02, observa-se o desaparecimento das regiões de WIII e WI em todos os sistemas. Observa-se também que nos sistemas de (SSM), o sistema mantém o mesmo comportamento, mudando apenas a consistência do “gel”, quando a fase óleo é modificada e abrindo mais a região de WII, enquanto que a região de WII + ppt é reduzida.

Os sistemas de água produzida mantêm o mesmo comportamento que a (SSM), mas pode-se ressaltar que as regiões de WII, são reduzidas e a região de WII+ppt é expandida, isso pode ocorrer devido à presença do petróleo, que pode influenciar na fase polar do sistema. Em relação à mudança da fase óleo, o sistema se mantém com o mesmo comportamento que (SSM), mudando a consistência do “gel”.

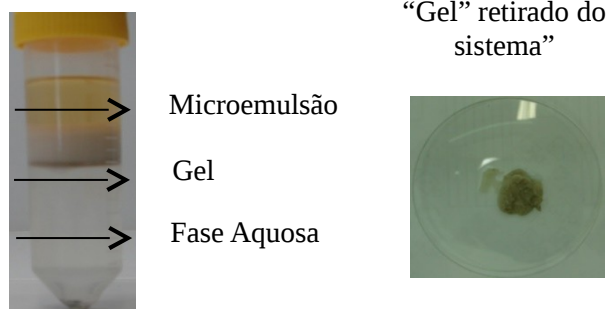
A mudança de FO mostrou que a consistência do gel está ligada a natureza dessa fase, de forma que utilizando querosene, foi encontrado um gel com a capacidade de se dispersar sob agitação, diferentemente do hexano, onde o gel se organiza de forma mais compacta.

3.2. Estudo do “gel”

Foram selecionados dois pontos de interesse, com o intuito de observar se a quantidade de razão C/T, Fase aquosa e Fase óleo iriam influenciar ou modificar o sistema.

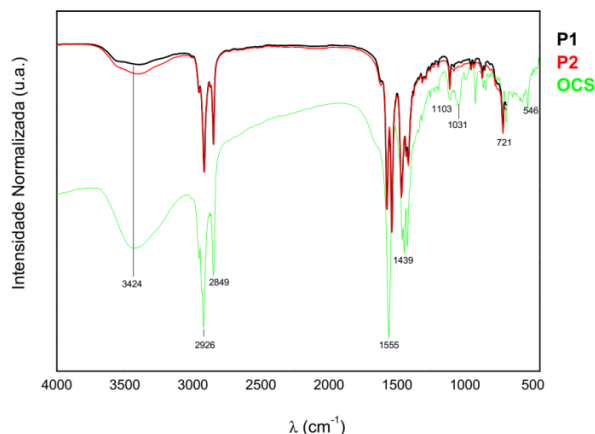
Com os testes, observou-se que independente do ponto, dentro da região delineada pelos diagramas figura 03, os sistemas não se modificavam, logo foram selecionados os ponto P1 (70% FA; 10% FO; 20% C/T) e P2 (85% FA; 10% FO; 5% C/T), por apresentarem um volume significativo de fase aquosa.

Figura 03 Representação da extração da água produzida em sistema de W II e o gel retirado do sistema, respectivamente.



As bandas observadas nos espectros de infravermelho (Figura 04) evidenciam a presença de grupos funcionais semelhantes às bandas axiais do tensoativo aniônico OCS, linha de cor verde, utilizado neste estudo, que foram comparadas com ao produto da síntese do tensoativo óleo de coco saponificado no trabalho de MENESES (2011).

Figura 04 Espectros de infravermelho dos gel obtidos nos pontos P1, P2, e o tensoativo OCS, utilizado como comparativo.



A Tabela 02 apresenta as absorções dos respectivos grupos funcionais e os valores atribuídos as suas bandas axiais nos espectros de infravermelho.

Tabela 02 Atribuições das bandas presentes nos espectros de infravermelho do Gel branco-amarronzado obtido no processo de extração

Ligação	Bandas de deformações axiais do sólido (cm-1)
O-H	3424
-C-H	2926
-CO-C-H	2849
-C=O	1555
-C-N	1103-1031
-C=C-	1539-1418
-C-H	721-546

O gel separado no processo de extração foi testado com objetivo de identificar a presença de algum metal, sendo analisado pelo método de Volumetria de complexação com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), onde foi possível identificar a presença de cálcio e magnésio. No processo de extração os metais migram da água produzida para a interface do sistema, formando um quelato

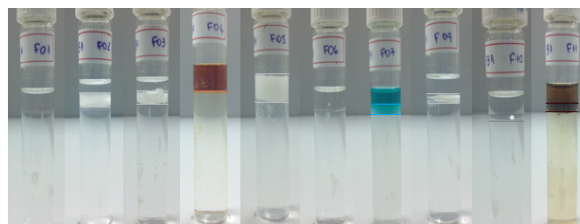
sólido. Apesar do teste de EDTA só confirmar a presença de Ca e Mg.

Supõe-se que os demais metais também apresentam o mesmo comportamento. Logo, pode-se concluir que ocorre a formação de um quelato do metal com o tensoativo utilizado no sistema. Para verificar se todos os metais envolvidos no estudo teriam o mesmo comportamento da (SSM) e da (AP/RN), foi realizado um estudo qualitativo dos metais individuais.

3.3. Análise Qualitativa dos pontos individuais

Essa etapa foi realizada a fim de observar qualitativamente a influência de cada metal na formação do "gel" estudado nos sistemas. Para todos os metais foram feitas soluções padrões de concentração de 1M, e o ponto escolhido para esse estudo foi (85%FA; 10% FO; 5%C/T), ponto com um volume significativo de fase aquosa e pouca quantidade de FO e C/T, apresentado na figura (05). Lítio, bário, estrôncio, ferro, cálcio, sódio, cobre, magnésio, potássio e manganês.

Figura 05. Pontos individuais de lítio (F01), bário (F02), estrôncio (F03), ferro (F04), cálcio (F05), sódio (F06), cobre (F07), magnésio (F09), potássio (F10) e manganês (F11), respectivamente.



É observado que cada metal, exceto lítio (F01) e sódio (F06), apresentaram formação de um sobrenadante na interface, microemulsão/fase aquosa, igual a dos sistemas de (SSM) e (AP/RN), mostrando que os metais interagem com o tensoativo, formando um quelato, impedindo interação com as outras fases envolvidas no sistema.

4. Conclusões

Com o aumentando a complexidade da FA, observou-se mudanças significativas na região de formação de microemulsão e na identificação das regiões de Winsor, devido ao aparecimento do gel sobrenadante na região de WII.

O Gel não foi formado nos sistemas com NaCl (2% e 5%), sendo formado apenas na presença de (SSM), sem sofrer alteração na presença de petróleo, quando utilizada AP/RN, sendo notado apenas uma modificação no aumento da região de WII+ppt.

A mudança de FO mostrou que a consistência do gel está ligada a natureza dessa fase, utilizando o querosene, a consistência se apresentava de forma dispersa

enquanto que o hexano, o gel se organizava de forma mais compacta.

Por fim, concluiu-se que a origem do sólido sobrenadante não está relacionada apenas com a salinidade, mas sim com a natureza dos íons envolvidos e a natureza da fase aquosa, e os metais envolvidos são fatores determinantes no seu estado físico.

Referências

CENPES. **Caracterização do Efluente da Plataforma Curimã (Pcr-1)**. Relatório Técnico Parcial. Junho 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/procreso.cfm?processo=02000.000344/2004-86>>.

DANTAS, C. T. N., Lucena Neto, M. H., Dantas Neto, A. A.. **Gallium extraction by microemulsions**. Talanta 56.6 (2002): 1089-1097.

DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MOURA, M. C. P. A.; NETO, E. L. B.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. (2003). **Heavy metals extraction by microemulsions**. Water Research 37(11): 2709-2717.

DANTAS, T. N. C. et al. **The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge**. Water Research, v. 37, n. 11, p. 2709 – 2717, 2004.

DANTAS, TN Castro et al. **The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge**. Water Research, v. 43, n. 5, p. 1464-1470, 2009.

MENESES, Z. I. **Extração de boro de água produzida sintética por sistema microemulsionado**. Natal. UFRN, 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de

Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

KHADZHIEV, Salambek N. et al. **Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media**. Advances in colloid and interface science, v. 197, p. 132-145, 2013.

LIMA, R. M. G., da Silva Wildhagen, G. R., da Cunha, J. W. S. D., & Afonso, J. C. **Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita**. Química Nova 31.5 (2008): 1237-1242.

NASCIMENTO, Y. I. F.; CARVALHO, C. N.; MACHADO, S. F.; DANTAS, T. N. De C.; MELO, K. R. De O. **Análise da Influência do pH e da Concentração de Matéria Ativa na Extração de Ânions em Água Produzida Sintética Utilizando Sistemas Microemulsionados**. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Aracaju: ABPG, 2013.

NASCIMENTO, Y. I. F. **Extração de metais (K, Mg, Ba, Ca, Cr, Mn, Li, Fe) de água produzida sintética utilizando sistema microemulsionado**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

NUNES, S. K. S. **Tratamento de água de produção de petróleo visando o aproveitamento na obtenção de barrilha**. 2013. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

OGP. **The International Association of Oil & Gas Producers. Fate and effects of environment**. Report nº 364. February 2005.

WINSOR, P.A. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds Butterworths Scientific Publications.** London, 207p, 1954.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271 p.