

REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO

Jôsy Suyane de Brito Souza^{*}; Suelem Sá Dela Fonte; George Simonelli; Luiz Carlos Lobato dos Santos

Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química –

[*josysbsouza@yahoo.com.br](mailto:josysbsouza@yahoo.com.br)

Resumo: Água produzida (AP) é um efluente oriundo da extração de petróleo. Junto com o crescimento dessa exploração, há o aumento da preocupação ambiental dos órgãos responsáveis, especialmente em relação à qualidade das águas residuais descartadas deste tipo de atividade, que traz duas grandes problemáticas, sua composição, pois a mesma possui um alto teor de óleos e graxas (TOG), e seu volume expressivo. O presente trabalho teve como objetivo realizar o tratamento de água produzida sintética (APS) utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo de origem vegetal na redução do teor de óleos e graxas. O tratamento da APS foi realizado por meio da aplicação de microemulsão composta por sabão de coco, 2-butanol, óleo de pinho e água destilada, sob temperatura de 45 °C, tempo de contato de 60 minutos e com uma porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS. Com a aplicação da microemulsão obteve-se uma redução de 82,18% do TOG, com valor final de 28,45 mg/L. Considerando-se o resultado, pode-se afirmar que o tratamento se mostrou eficaz na redução do TOG quando comparado ao valor máximo para descarte no mar, estabelecido pelo CONAMA, que é de 29 mg/L mensais.

Palavras-chave: Água produzida, teor de óleos e graxas, microemulsão, tensoativo de origem vegetal.

1 INTRODUÇÃO

No processo de extração de petróleos é natural, também, a extração de água. Quando ainda está dentro do reservatório esta água é chamada de água de formação ou água conata, quando já se encontra na superfície é chamada de água produzida (AP). A AP é geralmente composta por sólidos dissolvidos, compostos orgânicos e inorgânicos e gases dissolvidos, podendo-se destacar seu alto teor de óleos e graxas (TOG) (FRASER, VIEIRA, FERREIRA, 2011; VIEIRA, 2011; SOUZA *et al.*, 2015).

Junto com o crescimento da exploração e produção do petróleo há o aumento da preocupação ambiental dos órgãos responsáveis, especialmente em relação à qualidade das águas residuais descartadas deste tipo de atividade.

Essa situação é agravada com o crescente aumento de volume de AP durante a vida ativa de um campo de petróleo, pois ao longo do tempo, o campo torna-se maduro, o que significa que passa a produzir mais água que óleo (COSTA *et al.*, 2013; VIEIRA, 2011).

Segundo Carvalho (2012), Capps, Metelli e Bradford (1993) e Vieira (2012) existem vários tratamentos conhecidos para a redução do teor de óleos e graxas. Entre eles podem ser citados separação gravitacional, o uso de

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

hidrociclones, filtros de areia e flotores. Neste trabalho, a técnica de microemulsão foi aplicada.

Regras específicas dos órgãos ambientais de vários países limitam o teor de óleo na água para uma média de 29 mg/L. No Brasil, o órgão ambiental responsável, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), diz que a média diária do teor de óleo na água deve ser de no máximo 42 mg/L, tendo uma média mensal de no máximo 29 mg/L (COSTA *et al.*, 2013; BRASIL, 2005; BRASIL, 2007).

Justifica-se a escolha do tratamento utilizando microemulsão em razão do mesmo apresentar bons resultados na redução do teor de óleos e graxas da água produzida sintética, chegando a, aproximadamente, 98% de redução do TOG utilizando uma formulação com tensoativo comercial a base de hidrocarbonetos (SOUZA, 2017).

Tendo em vista os aspectos mencionados, este trabalho propôs o tratamento da água produzida sintética utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo de origem vegetal na redução do teor de óleos e graxas. O tensoativo de origem vegetal, diferente do comercial, é biodegradável, tem matéria-prima facilmente encontrada em quantidade significativa na região nordeste do Brasil, além da sua produção ter baixo custo (SILVA, 2008).

2 METODOLOGIA

2.1 Preparo da água produzida sintética

Optou-se por trabalhar com a APS a fim de que não houvesse interferentes nas leituras de redução do teor de óleos e graxas (TOG). A metodologia utilizada para o preparo foi adaptada de Bezerril *et al.*, (2008) e Xavier *et al.*, (2008). Inicialmente pesou-se cerca de 1 g de petróleo bruto e 2,5056 g de NaCl (Dinâmica, 99%) em um béquer de 1000 mL e adicionou-se 500 mL de água destilada. O béquer foi levado para um agitador mecânico da marca Tecnal, modelo TE-139, na velocidade de 2600 rpm por 120 minutos para solubilizar o óleo na água.

Sabendo-se que haveria muitas perdas do óleo no béquer, a quantidade de óleo colocada na preparação da APS foi muito maior do que o TOG desejado, na faixa de 40 a 200 mg/L, citada por Campos *et al.* (2012) como valores encontrados em águas produzidas.

O petróleo bruto utilizado foi coletado no Campo de Tangará. O mesmo possui as seguintes características: 12,78 °API, ponto de fluidez de 24, densidade relativa de 0,9807 e viscosidade de 3970 cP.

2.2 Determinação do teor de óleos e graxas

A determinação do teor de óleos e graxas da água produzida foi realizada antes e depois da aplicação do tratamento com a microemulsão, através de um espectrofotômetro de UV-visível de marca Biospectro, modelo SP-220. O procedimento experimental utilizado foi baseado na adaptação de Bezerril *et al.* (2008) do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, que consiste em duas etapas, a primeira é a construção da curva de calibração, e a segunda é a extração do óleo da água produzida para posterior leitura da absorvância.

2.2.1 Construção da curva de calibração

Para a confecção da curva de calibração, escolheu-se 10 concentrações conhecidas de petróleo para fazer os pontos da curva, que foram: 16, 32, 50, 85, 100, 120, 150, 180, 210 e 420 mg/L.

Para a preparação da solução estoque (mãe) de 420 mg/L, pesou-se 0,1050 g de petróleo bruto do Campo de Tangará e diluiu-se em hexano (Synth, 95%), em seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, o balão foi aferido e homogeneizado.

Para a preparação das 9 soluções padrões dos demais pontos da curva foram feitos os seguintes procedimentos: Com auxílio de uma pipeta graduada, para cada padrão, 16, 32, 50, 85, 100, 120, 150, 180 e 210 mg/L, mediu-se uma certa quantidade da solução estoque, 1,9, 3,8, 5,9, 10,1, 11,9, 14, 17, 21 e 25 mL, respectivamente, e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL, aferiu-se com hexano e homogeneizou-se.

Após o preparo, as soluções padrões e estoque foram analisadas, uma a uma, no espectrofotômetro de UV-Vis, no comprimento de onda de 244 nm e foi lida a absorvância correspondente a cada solução. Com os resultados da absorvância, plotou-se os pontos do gráfico (concentração x absorvância), gerando a curva de calibração.

2.2.2 Extração do óleo da água produzida

Para a extração do óleo da água produzida colocou-se 140 mL da amostra da água em um funil de decantação de 250 mL e adicionou-se 0,5 mL de HCl (Vetec, P. A.) concentrado para reduzir o pH a valores menores que 2. Em seguida, acrescentou-se 14 mL de hexano. O funil foi agitado manualmente por 2 minutos e

deixado em repouso por 1 minuto, a fim de haver a separação de fases. Com as fases separadas, removeu-se a água e recuperou-se o hexano. Filtrou-se o hexano, com o auxílio de um funil comum e papel de filtro qualitativo, em 1 g de sulfato de sódio anidro (Dinâmica, 99%), para remover qualquer gotícula de água residual.

A amostra extraída foi levada para análise no espectrofotômetro de UV-visível, colocada em uma cubeta de quartzo e a absorbância foi lida no comprimento de onda de 244 nm. Com a equação da reta da curva de calibração e o valor da absorbância, conseguiu-se calcular o valor do teor de óleos e graxas de cada amostra.

2.3 Construção do diagrama de fases pseudoternário

A construção de diagrama de fases para obtenção das regiões de formação de sistemas microemulsionados é de máxima importância. Segundo Schulman e Montague (1961), a microemulsão é composta por: tensoativo e, em alguns casos, cotensoativo, ambos nas proporções corretas juntamente com a fase polar (água) e apolar (óleo). Para formular as microemulsões a serem utilizadas nesse trabalho foram realizados testes com misturas utilizando como fase apolar, o óleo de pinho, como tensoativo, o sabão de coco (5,9% de umidade, teor de álcalis livres ausente, 72,2% de ácidos graxos totais, 1,09% de substâncias insolúveis), 2-butanol (Sigma-Aldrich, 99%) como cotensoativo, água destilada como fase aquosa e razão cotensoativo/tensoativo (C/T) igual a 10.

Para a construção do diagrama foi utilizada a metodologia de SOUZA *et al.* (2016), onde foi fixada a massa da mistura C/T e óleo, e titulou-se com água destilada. Inicialmente partiu-se do ponto com 0% óleo e 100% C/T, variando-se de 10 em 10%.

2.4 Aplicação da microemulsão na água produzida sintética

Para aplicar o tratamento, estabeleceu-se as seguintes condições: Temperatura de 45 °C, tempo de contato entre a microemulsão e a APS de 60 minutos, com uma porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS. Em seguida, como as formulações das microemulsões são feitas pela massa e não pelo volume, adotou-se a quantidade de 160 g de água produzida sintética a ser utilizada, obedecendo principalmente a necessidade de se obter 140 mL da água ao fim do experimento, para determinar o seu TOG.

Depois de pesados, os componentes da microemulsão citados na seção anterior foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético da marca Nova Instruments, modelo NI1102 e barra magnética. Em seguida, a APS

pesada foi transferida para um Erlenmeyer de 500 mL e colocado no banho ultratermostático da marca Solab, modelo SL152. Sob a temperatura definida o ensaio, aguardou-se cerca de 30 minutos para a água atingir a temperatura do banho e adicionou-se a microemulsão. Agitou-se o Erlenmeyer manualmente por 1 minuto e deixou-se em repouso, até atingir o tempo definido para cada ensaio. Em seguida, a mistura foi levada para um funil de decantação, foi aguardado 1 minuto para haver a separação da água produzida sintética e da microemulsão, recuperando a água que fica na parte inferior do funil. A análise foi feita em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curva de calibração

A APS preparada obteve um teor de óleos e graxas de 159,69 mg/L. A Figura 1 representa a curva de calibração para o petróleo do Campo de Tangará, e foi utilizada para determinar o teor de óleos e graxas da água produzida sintética.

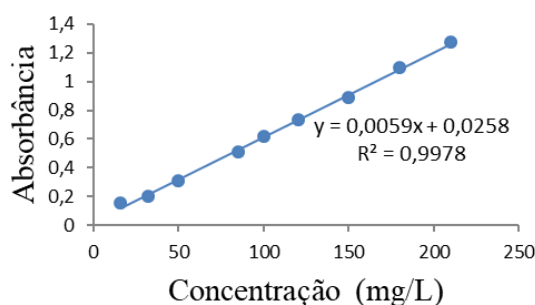


Figura 1. Curva de calibração do petróleo do Campo de Tangará para determinação do teor de óleos e graxas da água produzida sintética.

O R^2 de uma curva de calibração mostra a eficiência da regressão linear dos pontos, ou seja, mostra a eficiência da curva de calibração. O valor desejado para R^2 é teoricamente 1. Na prática, $R^2 \geq 0,95$ indica que a regressão é eficiente, normalmente procuram-se obter retas com $R^2 \geq 0,99$. Logo, pode-se afirmar que a curva de calibração confeccionada é eficiente, uma vez que o R^2 é superior a 0,99 e, portanto, próximo de 1 (CHUI, ZUCCHINI, LICHTIG, 2001).

3.2 Diagrama de fases pseudoternário

Foi construído um diagrama de fases pseudoternário, com C/T = 10, sabão de coco como tensoativo, 2-butanol como cotensoativo, água destilada como fase polar e óleo de pinho como fase apolar. O diagrama está representado na Figura 2.

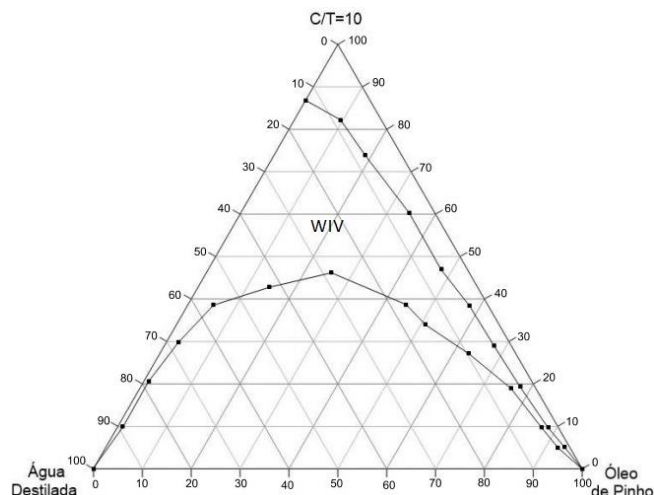


Figura 2. Diagrama de fase $C/T = 10$, óleo de pinho, tensoativo sabão de coco, 2-butanol e água destilada.

Como pode ser observado na Figura 2, o diagrama apresentou uma região de microemulsão considerável, indicada pela sigla WIV, Winsor IV, que indica que é constituído por um sistema monofásico, caracterizado por uma fase de microemulsão (WINSOR, 1948).

3.3 Aplicação da microemulsão na água produzida sintética

Com o diagrama plotado, baseado nos resultados do estudo de Souza (2017), escolheu-se um ponto que atendesse duas necessidades, maior quantidade de tensoativo e óleo, respectivamente, para aplicação na água produzida. O ponto selecionado foi o de 70% C/T, 20% óleo e 10% água destilada.

Após aplicação da microemulsão com a metodologia descrita na seção 2.4 desse trabalho e análise do teor de óleos e graxas, obteve-se uma redução de 82,18% do TOG, com desvio padrão de $\pm 0,65$. Isso representa um valor final de 28,45 mg/L e desvio padrão de $\pm 1,04$.

Assim sendo, o tratamento mostrou-se eficaz na redução do TOG, quando comparada ao valor máximo para descarte no mar, estabelecido pela Resolução nº 393/2007 do CONAMA, que diz que a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas tem que ser de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007).

A redução do TOG da água produzida sintética tratada com a microemulsão estudada apresentou bons resultados quando comparada com a literatura. Shpiner, Liu, Stuckey (2009) obtiveram redução de 82 % do TOG utilizando tanques de estabilização. E Cha *et al.* (2010) obtiveram redução de 83,34 % utilizando filtros de areia e ozonização. Souza (2017) obteve

reduções que variaram de 69,98 a 97,98 % utilizando microemulsão formulada com tensoativo comercial.

Os resultados superiores da redução do teor de óleos e graxas de Souza (2017) em relação a redução obtida com a microemulsão utilizada neste trabalho, pode ser justificada em razão de Souza (2017) variar as condições de aplicação, temperatura, tempo e porcentagem de microemulsão, variar o ponto aplicado do diagrama e pela natureza do tensoativo, não-iônico, diferente do sabão de coco utilizado nesse trabalho, de origem aniônico.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o tratamento da água produzida sintética utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo de origem vegetal na redução do teor de óleos e graxas. Através do resultado foi possível concluir que se obteve uma redução de 82,18% do TOG, com valor final de 28,45 mg/L. Desta forma, pode-se afirmar que o tratamento mostrou-se eficaz na redução do TOG, quando comparada ao valor máximo para descarte no mar, estabelecido pelo CONAMA e quando comparado a literatura.

REFERÊNCIAS

- BEZERRIL, R. H.; RAMALHO, A. M. Z.; XAVIER, D. K. S.; DUARTE, J. P. S.; HILÁRIO, L. S.; NASCIMENTO, W. L. F.; SILVA, D. R. **Análise de teor de óleos e graxas em água de produção por UV-Visível**. In: II Congresso Norte-Nordeste de Química, João Pessoa, 2008.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 01 de Maio de 2018.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>. Acesso em: 01 de Maio de 2018.
- CAMPOS, W. K. S.; BUARQUE, F. S.; MACÊDO JÚNIOR, R. O.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida. **Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**. v. 1, n.15, p. 141-152, 2012.
- CAPPS, R. W.; METELLI, G. N.; BRADFORD, M. L. Reduce oil and grease content in wastewater, **Hydrocarbon Processing**, v.1, p. 102-110, 1993.
- CARVALHO, D. D. **Etapa de exploração e produção – Efluentes gerados**. 34 p. Departamento de Engenharia Bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- CHA, Z.; LIN, C. F.; CHENG, C. J.; HONG, P. A. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 583-590, 2010.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 374-380, 2001.

COSTA, J. A.; FARIAS, N. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E. Determination of oil-in-water using nanoemulsions as solvents and UV visible and total organic carbon detection methods. **Talanta**, v. 107, p. 304-311, 2013.

FRASER, R. T. D.; VIEIRA, V. M.; FERREIRA, D. F. **Considerações acerca de um modelo regulatório para o gerenciamento ambiental da água produzida resultante da extração de petróleo no Estado da Bahia**, In: XXIX Simpósio de Geologia do Nordeste, Aracajú, 2011.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. **Academy Science**. v. 92, p. 366 - 381, 1961.

SHPINER, R.; LIU, G.; STUCKEY, D. C. Treatment of oilfield produced water by waste stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6229-6235, 2009.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008.

SOUZA, D. R. Q. A.; FERREIRA, G. F. D.; LIMA LOBATO, A. K. C.; SILVA, A. C. M.; SANTOS, L. C. L. Influência do cotensoativo em sistemas microemulsionados na quebra de emulsão de petróleo. **Revista Eletrônica de Petróleo e Gás**, v. 4, p. 33, 2016.

SOUZA, J. S. B. **Tratamento de água produzida utilizando microemulsão para redução do teor de óleos e graxas e salinidade**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2017.

SOUZA, J. S. B.; PALMEIRA, J. B. A.; GÓIS, L. M. N.; SANTOS, L. C. L. **Estudo das técnicas de caracterização e tratamento de água produzida de petróleo visando sua reinjeção**. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Campina Grande, 2015.

VIEIRA, G. C. B. C. **Estudo das técnicas de tratamento da água produzida no poço 01-QB-04-BA visando sua reinjeção**. 2012. 55f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Minas com Habilitação em Petróleo) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

VIEIRA, V. M. **Água produzida no Segmento onshore de petróleo – caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental, Recursos Hídricos e Hidrogeologia) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

WINSOR, P. A. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. **Transactions Faraday Society**. v. 44, p. 376, 1948.

XAVIER, D. K. S., BEZERRIL, R. H.; DUARTE, J. P. S.; HILÁRIO, L. S.; RAMALHO, A. M. Z.; SILVA, D. R. **Caracterização do teor de óleos e graxas em água produzida sintética e real pela técnica de espectrofotometria na região do infravermelho**. In: 48º Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, 2008.