

EXTRAÇÃO DE CLORETOS EM CASCALHO DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROEMULSÕES

P.H.A.VALENÇA¹, C.N.CARVALHO¹, T.N.C.DANTAS² e K.R.O.MELO²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química

E-mail para contato: amorimpedro91@gmail.com

RESUMO – O cascalho é gerado na produção de petróleo em grande quantidade e contém diversos contaminantes como sais de metais, resíduos de fluidos de perfuração e petróleo. Dentre os contaminantes de difícil remoção estão os cloretos, dada a sua forma de associação no cascalho. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um sistema de microemulsão capaz de remover cloretos do cascalho visando a sua utilização na construção civil. Foram utilizados testes de lixiviação com água e com microemulsão e observou-se que o sistema de microemulsão remove 51% a mais de Cloretos do que a água. Após a remoção com microemulsão, a água não consegue dissolver mais cloretos, possibilitando a reutilização do cascalho tratado em materiais da indústria de construção civil.

1. INTRODUÇÃO

O cascalho de perfuração gerado em um campo de exploração de petróleo contém excesso de cloreto em sua composição, Ele é obtido na região de Mossoró-RN. Esse excesso de cloreto inviabiliza o uso desse cascalho tratado para a construção civil. Será, portanto, empregada a técnica de extração sólido-líquido (lixiviação) para retirar esse cloreto em excesso destinado a venda, o cascalho que não possui valor comercial.

A literatura de elaboração de sistemas pseudoternários é vasta. No entanto, o estudo de sistemas microemulsionados aplicados à extração de ânions é recente. NASCIMENTO et al. (2013) conseguiu extrair cátions e ânions de água produzida utilizando um sistema microemulsionado. Já DANTAS et al (2003) usou de sistema microemulsionados para extração de metais pesados de água produzida. A extração de ânions contido em sólidos não possui literatura vasta. O objetivo desse trabalho, portanto, é utilizar um sistema microemulsionado para extração de cloretos contidos em cascalho de petróleo.

2. METODOLOGIA

Os estudos desse trabalho foram divididos em três partes: Obtenção dos diagramas pseudoternários, análise do teor inicial de cloreto no cascalho e estudo da extração sólido-líquido utilizando um sistema microemulsionado.

2.1. Obtenção do Diagrama Pseudoternário

A obtenção do diagrama consiste na escolha dos constituintes a serem utilizados (Tensoativo, Cotensoativo, Fase Aquosa e Fase Oleosa) na obtenção das regiões do diagrama pseudoternário. Chama-se diagrama pseudoternário pois dois dos seus componentes (no caso, o tensoativo e o cotensoativo) estão presentes sempre em uma proporção fixa no diagrama.

Os constituintes escolhidos para o diagrama foram: CTAB-16 (Tensoativo), Butanol (Cotensoativo), querosene (Fase Óleo) e água deionizada (Fase Aquosa).

Para obtenção do diagrama pseudoternário, pesava-se 1 g do sistema CTAB-16, Butanol e Querosene, a partir de composições previamente definidas. Iniciava-se a titulação do sistema com água. Quando havia mudança de fase, o sistema era centrifugado e a massa de água aferida na balança.

2.2. Análise do teor inicial do cloreto no cascalho

Os tipos de análise escolhidos para esse trabalho foram titulação potenciométrica e titulação por AgNO_3 , (EMBRAPA, 1997). Ambas as técnicas analisam o teor de cloretos livres no meio, partindo do fato que todo cloreto extraível contido em um sólido insolúvel será solúvel em água.

Titulação potenciométrica (HARRIS, 2008): inicialmente pesa-se 0,5 g do cascalho em um erlenmeyer, adiciona-se 100 mL de água deionizada ultrapura, e coloca-se o sistema em agitação, com aquecimento (70°C), por 1 hora, resfria-se o sistema e completa-se o volume, com água, para 100 mL de água e titula-se com AgNO_3 0,01 N uma alíquota, em titulador potenciométrico.

Calcula-se a concentração de cloreto através das equações (1) e (2).

$$\text{Cloreto (mg/L)} = \frac{V_t * N * 35,45 * 1000}{V_a} \quad (1)$$

$$\text{Cloreto (g/Kg)} = \frac{\text{Cloreto (mg/L)} * D}{1000 * M_a} \quad (2)$$

Titulação por AgNO_3 : pesa-se 2 g de cascalho e adiciona-se 10 g de água deionizada em um erlenmeyer, e coloca-se o sistema em agitação, a temperatura ambiente, por 30 min. Após esse tempo, o extrato é transferido para um tubo de ensaio, o qual é levado para a centrífuga por 5 min à velocidade de 3000 rpm. Retira-se, então, uma alíquota de 1 mL desse extrato, a qual é titulada com AgNO_3 0,05 N na presença de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ como indicador. Adiciona-se nitrato de prata até que o sistema adquira coloração vermelha tijolo. Deve-se também realizar a titulação do branco com a mesma solução de AgNO_3 e indicador. A concentração de cloreto é então calculada pela equação (3).

$$\text{Cloreto (g/Kg)} = \frac{(V_s - V_b) * 5 * 35,45}{100 * 9 * 2} \quad (3)$$

2.3. Estudo da extração de cloreto utilizando microemulsão

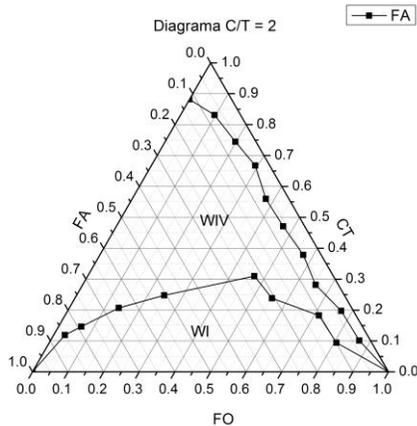
O teor de cloreto será calculado a partir da equação 3. Com esse resultado, será possível comparar a capacidade extrativa entre a água e o sistema microemulsionado, utilizando a equação (4).

$$\text{Capacidade de extração (\%)} = (\text{Mm/Ma}-1) \cdot 100\% \quad (4)$$

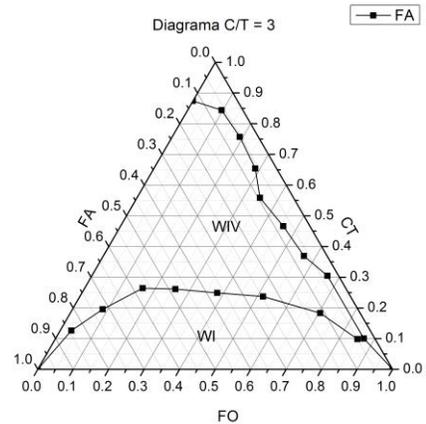
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Diagramas ternário

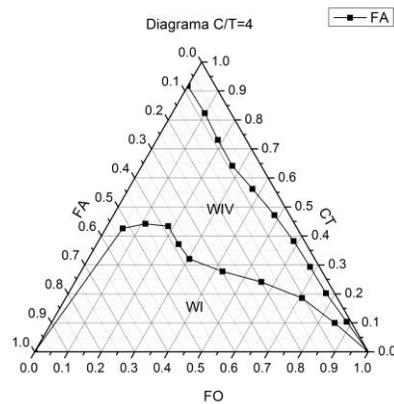
Com todos os experimentos realizados, foi possível obter os diagramas pseudoternários, representados na Figura 1.



a)



b)



c)

Figura 1: Diagramas pseudoternários do sistema CTAB 16, Butanol, Querosene e Água deionizada, nas razões (a) C/T = 2, (b) C/T = 3 e (c) C/T = 4

Na Figura 1, é possível observar uma diminuição da região de Winsor IV (microemulsão), na medida em que se aumenta a quantidade de cotensoativo em relação a de tensoativo. Portanto, após a analisar os três diagramas, escolheu-se o diagrama C/T=2 (Figura 1. a), pois esse apresentou uma maior região de Winsor IV.

3.2. Análise do teor inicial de cloretos livres no cascalho

A Tabela 1 apresenta os valores de cloretos livres no cascalho bruto, obtidos por titulometria potenciométrica.

Tabela 1 - Teor de cloretos livres (em g de cloreto/kg de cascalho) a partir da titulometria potenciométrica

	Teor de cloreto (g/kg)
Amostra 1	14,25
Amostra 2	15,31
Amostra 3	14,25
Média	14,60
Desvio padrão	0,61

Os resultados da titulometria por AgNO_3 foram calculados de acordo com a equação 2 e podem ser encontrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Teor de cloretos livres (em g de cloreto/kg de cascalho) a partir da titulometria com AgNO_3

	Teor de cloreto (g/kg)	Vol. do branco (mL)
Amostra 1	14,76	0,50
Amostra 2	14,76	0,50
Amostra 3	14,76	0,50
Média	14,76	0,50
Desvio padrão	0,00	0,00

Após a análise comparativa dos dois métodos de análises utilizados, pode-se afirmar que os teores de cloretos livres encontrados e apresentados nas Tabelas 1 e 2, não diferem muito um do outro, apesar das diferentes condições de temperatura empregadas no experimento. Esse fato leva a conclusão que a temperatura empregada durante a extração sólido-líquido será um parâmetro que não influenciará de forma significativa o processo.

Assim, de acordo com os resultados e a proximidade encontrada entre os dois métodos, os

baixos desvios padrões experimentais, é possível concluir que o teor inicial de cloretos livres gira em torno de $14,68 \pm 0,08$ g/kg (média entre os dois resultados).

3.3. Extração de cloretos utilizando microemulsões

Com a escolha do diagrama pseudoternário e com o teor inicial de cloretos livres no meio determinados, os resultados da lixiviação utilizando o sistema microemulsionado proposto foram obtidos. Os pontos escolhidos no diagrama da Figura 1.a, foram baseados na rede de Scheffé (SCHEFFÉ, 1999). Este diagrama consiste em um triângulo equilátero, o qual contém 7 pontos igualmente espaçados. A partir desse diagrama, é possível analisar a influência dos constituintes da microemulsão perante a extração. Os pontos escolhidos podem ser encontrados na Tabela 3, enquanto o diagrama de Scheffé (1999), na Figura 2.

Tabela 3 – Composições, em fração mássica, dos pontos de microemulsão escolhidos no diagrama de Scheffé

Pontos	Razão C/T	Querosene	Água deionizada
1	25,00	5,00	70,00
2	32,50	5,00	62,50
3	40,00	5,00	55,00
4	32,50	12,50	55,00
5	25,00	20,00	55,00
6	25,00	12,50	62,50
7	32,50	8,75	58,75

Após a realização dos extrações com os pontos de microemulsão escolhidos, os resultados obtidos podem ser observados no gráfico de colunas da Figura 3.

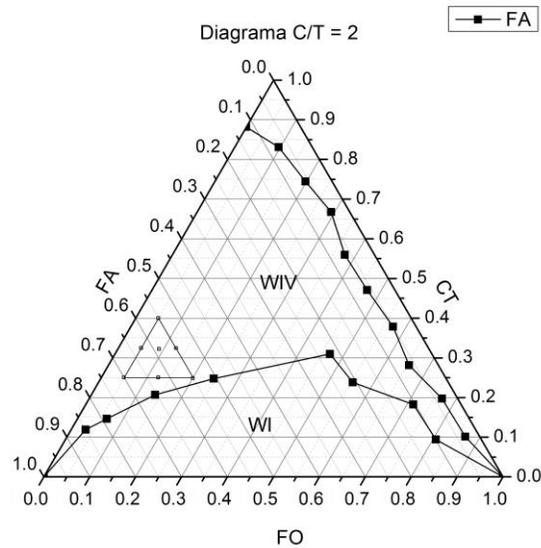


Figura 2- Localização do Diagrama de Scheffé no diagrama pseudoternário escolhido.

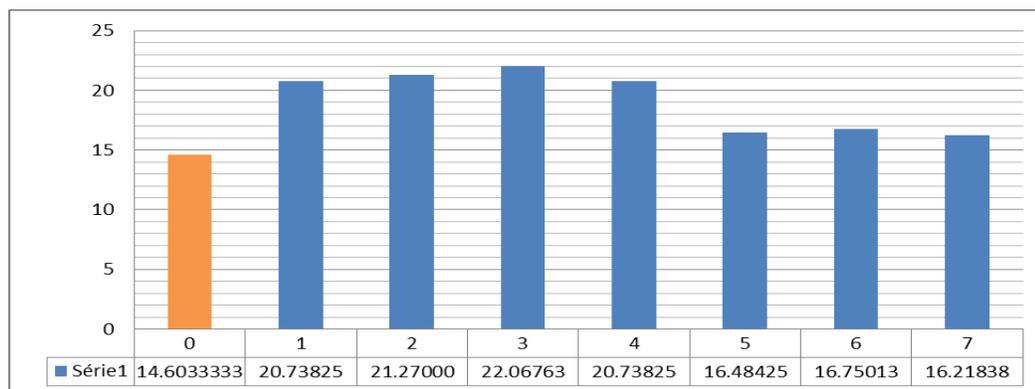


Figura 3 – Resultados da lixiviação (em g de cloreto/kg de cascalho), sendo o ponto 0 o valor do teor de cloreto livre pela lixiviação feita somente com água a temperatura ambiente (titulometria por AgNO_3). Os valores abaixo das barras são o teor de cloreto no meio (em g de cloreto/kg de cascalho).

Como era esperado, o poder de extração da microemulsão é maior que o da água deionizada. A partir da Figura 3 e da Tabela 4, observa-se que os primeiros pontos que contêm maior teor de água (pontos 1, 2 e 3) e o ponto que contém maior razão C/T (ponto 4) foram os que forneceram melhor resultado de extração.

Por fim, a capacidade de extração do sistema microemulsionado foi calculada conforme a equação (4) e pode ser vista na Tabela 4

Tabela 4 – Capacidade, em porcentagem, de extração dos Sistemas microemulsionados

Pontos	Capacidade de extração – Tit. Potenciométrica	Capacidade de extração – Tit. por AgNO ₃	Média	Desvio Padrão
1	42,01	40,54	41,28	1,04
2	45,65	44,14	44,90	1,07
3	51,11	49,55	50,33	1,11
4	42,01	40,54	41,28	1,04
5	12,88	11,71	12,30	0,83
6	14,70	13,51	14,11	0,84
7	11,06	9,91	10,48	0,81

4. CONCLUSÕES

Após realização deste trabalho e os resultados da extração de cloretos do cascalho utilizando o sistema microemulsionado, é possível concluir que os sistemas microemulsionados apresentam eficiência de extração bem superior a água. E que o ponto ótimo a ser utilizado para a extração sólido-líquido será o ponto 1 devido ele possuir uma maior quantidade de água e uma menor quantidade de tensoativo, cotensoativo e óleo que os demais. O fato desse ponto 1 usar mais água será sustentado pela busca da maior sustentabilidade do processo, visto que o teor de óleo utilizado nesse ponto é menor que nos demais.

5. NOMENCLATURAS

Vt = Volume gasto de AgNO₃

N = concentração do AgNO₃

Va = Volume da amostra

D = Diluição inicial da amostra (100 mL)

Ma = Massa da amostra (0,5 g)

Vs = Volume de AgNO₃ gasto na titulação da amostra

Vb = Volume de AgNO₃ gasto na titulação da solução branco.

Mm = Média da extração utilizando microemulsão (g/kg)

Ma = Média da extração utilizando água (g/kg)

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DANTAS, T. N. C. et al. Heavy metals extraction by microemulsions. *Water Research*, v. 37, n. 11, p. 2709-2717, 2003. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403000721>>.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. ANÁLISE DE CLORETOS, 23.5.3:

Manual de Análise de Solos. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

HARRIS, D. C., **Análise Química Quantitativa**, 7a ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2008.

NAJJAR, Reza. **Microemulsions: An Introduction to Properties and Applications**. Croácia: Intech, 2012.

NASCIMENTO et al. **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.

SCHEFFÉ, Henry. **The Analysis of Variance**. Berkeley, CA - USA: John Wiley & Sons, 1999. 477 p