



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS COM POLÍMEROS DE DIMETACRILATO DE ETILENO GLICOL

M. D. Clarisse¹, D. L. Carvalho¹, C. C. R. Barbosa², L. C. Barbosa³ e E. F. Lucas¹

¹Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, bloco J, C.P.68525, 21945-970, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, mclarisse@ima.ufrj.br

²Instituto de Engenharia Nuclear, Av Brigadeiro Trompowsky s/n, 21945-559, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, celina@ima.ufrj.br

³CENPES/PETROBRAS, Ilha do Fundão, Quadra 7, Rio de Janeiro, lcesar@cenpes.petrobras.com.br

Resumo

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de resinas hidrofílicas e sua utilização no tratamento de águas oleosas. Polímeros de dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) puro foram sintetizados via polimerização em semi-suspensão. A mudança na razão de diluentes foi o parâmetro que mais influenciou a estrutura morfológica dos polímeros. Os resultados de área específica, densidade aparente e inchamento percentual volumétrico mostraram uma queda significativa em seus valores quando foi aumentado o teor de heptano na mistura de diluentes da reação. Os testes de retenção de óleos e graxas mostraram que a concentração de contaminantes presentes na água eluída ficaram muito abaixo do limite admissível de 20,0 ppm.

Palavras-Chave: Resinas hidrofílicas, caracterização, água oleosa

Abstract

This work presents the synthesis and characterization of hydrophilic resins and their application in oily water treatment. Ethylene glycol dimethacrylate polymers (EGDMA) were synthesized by semi-suspension polymerization. The diluent ratio was the parameter that has more influenced the morphologic structural of the resins. The specific area, apparent density and volumetric percentage swelling showed the significant decreasing when heptane content increased in diluent mixture of the reaction. The tests of oil removal showed that the contaminant concentration in the eluded water were below 20.0 ppm.

Keywords: Hydrophilic resins, characterization, oily water.

1. Introdução

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo e água, juntamente com impurezas. Uma quantidade significativa de água é tipicamente co-produzida, representando a maior corrente de resíduos na produção de petróleo. A quantidade de água produzida associada com óleo varia muito durante a produção de petróleo e, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, os volumes de água podem aumentar significativamente para um valor de até 95% (Ali et al., 1998; Thomas, 2001 e Carvalho et al., 2002). A produção de água excessiva é um problema sério nos campos de petróleo maduros, isto é, nos campos que têm permanecido em operação por um período de tempo longo.

Muitos processos tradicionais, empregados no tratamento de água gerada nos processos de exploração e produção (flotação/hidrociclone/centrífugas), alcançam o valor mínimo do teor de óleo e graxa (TOG) admissível para o descarte de água produzida em ambientes *offshore* (≤ 20 mg/L) (Ali et al., 1998; Flanigan et al., 1989; Riviere et al., 1994, Castro et al, 1998). Como alguns produtos solúveis remanescentes na água tratada podem causar problemas ambientais, o desenvolvimento de técnicas e/ou materiais tem sido muito incentivado, a fim de aumentar a eficiência do tratamento dessas águas produzidas. Assim, é importante que o teor de óleos e graxas totais (TOG) da água a ser descartada ou reutilizada esteja abaixo de 20 ppm, pois, deste modo, compostos orgânicos mais solúveis em água também estariam sendo removidos.

Muitos estudos têm sido realizados sobre o emprego de materiais poliméricos nos tratamentos de água de diversos setores, tais como, biotecnologia, na indústria de fármacos, metalurgia, entre outros. Normalmente, são empregadas resinas de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB), que apresentam uma ação desejada para a remoção de contaminantes de águas em geral. Tal desempenho está relacionado à morfologia das resinas e a seu caráter iônico (Ali et al., 1998 e Carvalho et al., 2002). Resinas hidrofóbicas adsorvem, preferencialmente, substâncias hidrofóbicas, enquanto que resinas hidrofílicas adsorvem, preferencialmente, substâncias hidrofílicas.

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização de resinas poliméricas esféricas e porosas à base de dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) (resina hidrofílica) e sua aplicação na redução do teor de óleos e graxas de águas oleosas. O método utilizado para a quantificação do teor de óleos e graxas foi a fluorimetria.

2. Experimental

Esta etapa consiste da síntese, caracterização e avaliação dos polímeros de dimetacrilato de etileno glicol como filtros para redução do teor de óleos e graxas de águas oleosas.

2.1. Reagentes

O dimetacrilato de etileno glicol utilizado foi obtido da Aldrich com 98% de pureza. Peróxido de benzofila (BPO) foi usado como iniciador em concentração igual a 1% em relação ao número de moles totais dos monômeros. Tolueno (TOL) e heptano (HEP) foram usados como diluentes. Poli(álcool vinílico) (PVA) e cloreto de sódio (NaCl) foram utilizados como agentes de suspensão a 0.4% e 0.5% (p/v) em relação à água, respectivamente.

2.2. Preparo das fases aquosa e orgânica

A fase aquosa foi composta de água, NaCl e PVA e a orgânica de EGDMA, iniciador e diluentes. A razão fase aquosa/fase orgânica (FA/FO) utilizada foi de 4/1. A fase aquosa foi preparada pela dissolução do PVA e do NaCl. A fase orgânica foi preparada dissolvendo-se o iniciador no monômero de EGDMA, a temperatura ambiente. O monômero foi então pré-polimerizado, a 50°C por 45 minutos, sob agitação magnética. Após a pré-polimerização, foi adicionada a mistura de diluentes (tolueno/heptano), precedendo-se a homogeneização da solução. Em seguida, esta solução pré-polimerizada foi vertida na fase aquosa previamente preparada.

2.3. Síntese e purificação dos polímeros

Os copolímeros foram sintetizados por meio de polimerização em suspensão aquosa. Inicialmente, a fase aquosa foi agitada mecanicamente a 350 rpm. Em seguida, foi adicionada a fase orgânica pré-polimerizada, agitando-se durante 20 minutos. Após esse tempo, a mistura reacional foi aquecida a 90°C, por 24 horas.

Após 24 horas de reação as pérolas foram separadas por filtração, a pressão reduzida, e lavadas exaustivamente com água deionizada aquecida e etanol, até que o filtrado fosse solúvel em água. O polímero obtido foi então peneirado em peneirador da marca Retsch, modelo AS-200, utilizando peneiras da mesma marca e com tamanhos de 25, 45, 100, 140, 200, 270 e 325 mesh. Os materiais retidos na faixa de tamanho de partícula de 45-100 mesh foram lavados com metanol e secos em estufa, a aproximadamente 60°C, por 48 horas.

2.4. Caracterização dos polímeros

A densidade aparente dos polímeros foi determinada utilizando uma modificação do método ASTM DI895⁶. A área específica das pérolas de polímero de EGDMA foi determinada por meio dos dados de adsorção de nitrogênio a diferentes pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, utilizando o método BET⁷⁻⁸. O volume de poros dos copolímeros foi determinado utilizando-se porosimetria de mercúrio⁹.

2.5. Empacotamento das colunas de separação

Os materiais poliméricos à base de EGDMA foram empacotados em colunas de aço inoxidável (7,8 mm x 20,0 cm). As colunas foram empacotadas conforme a metodologia descrita abaixo.

A coluna a ser empacotada foi conectada a uma pré-coluna e, em seguida, ao empacotador. A pré-coluna tem a função de eliminar o volume de amostra que não tenha sido bem empacotado. A suspensão da resina condicionada em água foi adicionada ao empacotador, ao qual estava conectada uma linha de solvente (água) alimentada com o auxílio da bomba de empacotamento. O solvente, a uma vazão de 0,5 mL/min, foi bombeado através de todo o sistema para a retirada de possíveis bolhas de ar. A seguir, foi iniciado o empacotamento a um a vazão de 1 mL/min, mantendo-se a vazão por 1 hora. Cada vez que a pressão estabilizasse foram feitos incrementos na vazão, até que se atingisse uma pressão final que será a pressão da coluna de separação. Quando esta pressão foi atingida a vazão de solvente foi mantida por mais 1 hora. Ao final do empacotamento, o solvente foi eluído a 1 mL/min até a estabilização da pressão.

2.6. Avaliação das colunas de separação

A colunas de separação foram avaliadas quanto à porcentagem de redução do teor de óleos e graxas da água oleosa inicial em relação teor de óleos e graxas da água eluída da coluna. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos das colunas foi estabelecida uma condição de preparo de água oleosa sintética, de modo que esta simulasse as condições existentes no campo de petróleo durante a exploração e a produção.

Preparo da água oleosa sintética

Uma solução salina de 55000 ppm de concentração foi preparada contendo NaCl e CaCl₂ (10:1). O petróleo selecionado é adicionado a essa salmoura, utilizando agitador ultraturrax (modelo T-25) a 13000 rpm. A adição de óleo é feita com uma micro-seringa com haste longa, que assegura uma boa homogeneização do óleo na salmoura. Ao término da adição do óleo, a rotação do agitador é aumentada para 15000 rpm durante 15 minutos. À mistura oleosa são adicionados 600 mL de água salina previamente preparada, agitando-se no turrax, a 11000 rpm por 1 minuto. Foi utilizada água destilada e deionizada no preparo dessas águas oleosas sintéticas.

Calibração do fluorímetro

A curva de calibração é composta de 2 pontos: um referente ao solvente puro n-hexano (branco) e outro referente à concentração tida como máxima da curva (225 ppm).

Análise no fluorímetro

Esta análise apresenta um resultado imediato das amostras de águas oleosas sintéticas, através de extração com n-hexano. Uma alíquota de 45 mL de água oleosa é misturada vigorosamente a 5 mL de n-hexano. A fase orgânica, que contém os óleos e graxas, é analisada. As medidas no fluorímetro são realizadas em microcubetas, previamente rinsadas com a fase orgânica. A cubeta contendo a solução orgânica é colocada no compartimento do fluorímetro, onde o valor de sua concentração em ppm é obtido imediatamente.

3. Resultados e discussões

3.1. Síntese e caracterização dos polímeros de EGDMA

A Tabela 1 mostra as condições reacionais e os resultados de caracterização dos polímeros obtidos neste trabalho.

Tabela 1. Condições reacionais e caracterização dos polímeros de EGDMA

Polímero	EGDMA (% molar)	Diluyente (v/v)	d_{ap} (g/cm ³)	V_p (cm ³ /g)	A (m ² /g)
MDC19		100/0	0.65	0.19	258
MDC20	100	70/30	0.46	0.46	228
MDC21		30/70	0.41	0.25	85
MDC22		0/100	0.34	0.0	2.9

O fator analisado nesta série de sínteses foi a influência da mudança da razão de diluentes sobre a formação das estruturas dos polímeros. O aumento do diluyente não-solvante (heptano) causou uma forte mudança nas características estruturais dos materiais, como pode ser observado na Tabela 1. O aumento de heptano na mistura de diluentes gerou uma diminuição da área específica e da densidade aparente. Este resultado pode ser explicado em função do poder de solvatação do diluyente não-solvante durante a polimerização. Como existe uma diminuição da afinidade entre a mistura de diluentes e o polímero, este tende a separar fases mais cedo e, com isso, a levar à formação de poros maiores (aumento do volume de poros).

A Tabela 2 apresenta os resultados de inchamento percentual volumétrico das resinas sintetizadas neste trabalho.

Tabela 2. Resultados de inchamento percentual volumétrico das resinas de EGDMA

Polímero	Diluentes (tol/hep) (v/v)	I_{H_2O} deionizada (%)	I_{H_2O} salina (%)	$I_{Acetona}$ (%)	I_{Etanol} (%)
MDC19	100/0	12,93	11,50	22,03	8,26
MDC20	70/30	14,87	13,91	19,85	21,01
MDC21	30/70	6,23	5,08	8,026	10,56
MDC22	0/100	-	-	3,92	3,96

Neste estudo preliminar foram utilizados 4 tipos de solventes (água deionizada, água salina, acetona e etanol). A escolha destes solventes está relacionada às condições de uso deste material como recheio de coluna de purificação de água oleosa. No caso da água deionizada e da água salina, estas serão os solventes de eluição da água oleosa. A água deionizada servirá como referência para a água salina que apresenta uma mistura de sais (NaCl e CaCl₂) a uma concentração de 55000 ppm. Quanto à escolha da acetona e do etanol como solventes de regeneração da resina foi em função da proximidade do parâmetro de solubilidade dos solventes com os parâmetros de solubilidade dos contaminantes da água oleosa: ácidos carboxílicos de C₂ a C₅ e aromáticos. Numa etapa posterior do trabalho, estes contaminantes serão removidos da resina pela simples passagem do solvente através da resina, após a sua saturação.

Na Tabela 2, o inchamento percentual volumétrico das resinas de EGDMA em água deionizada e água salina sofreu uma mudança brusca à medida que houve um aumento de heptano na mistura de diluentes entre MDC20 e MDC21. Para a acetona e o etanol, o comportamento das resinas foi muito interessante quando esta foi colocada em contato com estes solventes. À medida que a diminuição do poder solvante do solvente de síntese (mais rico em heptano) aumentou, foi observada uma queda brusca de inchamento do material em acetona e etanol. Para a resina de poliEGDMA, o aumento da macroporosidade durante a síntese gerou a formação de uma estrutura mais rígida com pouca capacidade de inchamento, como o caso da resina MDC 22.

3.2. Avaliação das colunas de separação

A metodologia de empacotamento empregada garantiu uma distribuição homogênea de água oleosa ao longo do leito, diminuindo, deste modo, a possibilidade de caminhos preferenciais durante o processo de separação.

Foram realizados testes com dois tipos de resinas: MDC20 e MDC22, consideradas resina mesoporosa e resina macroporosa, respectivamente. A escolha está relacionada com a formação estrutural diferenciada das resinas.

Com a finalidade de testar a capacidade de retenção das colunas, águas oleosas sintéticas de concentrações conhecidas foram preparadas e eluídas através de cada uma das colunas preenchidas com resina MDC20 e MDC22. As águas oleosas sintéticas foram preparadas com o objetivo de apresentar um TOG de aproximadamente 20,0 ppm.

A Tabela 3 mostra os resultados das medidas de teor de óleos e graxas antes e após a passagem de água oleosa pelas colunas de separação com as resinas MDC20 e MDC22.

Tabela 3. Desempenho percentual de redução do teor de óleo em resinas MDC20 e MDC22

Polímero	Eluição*	Teor de óleo inicial (ppm)	Teor de óleo efluente (ppm)	Porcentagem de redução de óleo
MDC20 (mesoporosa)	1	21,17	0,10	99,57%
	2	18,80	0,41	97,82%
	3	24,94	0,13	99,48%
	4	28,18	0,22	99,22%
	5	21,03	0,16	99,24%
	6	19,79	0,21	98,94%
MDC22 (macroporosa)	1	19,77	0,76	96,15%
	2	17,88	0,47	97,37%
	3	20,88	0,39	98,13%
	4	15,52	0,44	96,16%

- Volumes de eluição multiplicados por 1000 mL.

Os resultados mostram que ambas as resinas apresentaram um bom desempenho na redução do teor de óleo e graxas após a passagem pelas colunas de separação. O valor médio da porcentagem de redução do teor de óleos e graxas ficou em torno de 99,5% para a resina MDC20 e em torno de 96,95% para a resina MDC22. Estes resultados mostram que ambas as resinas apresentam capacidade elevada de retenção dos contaminantes, necessitando somente um estudo mais sistemático para correlacionar o desempenho com a morfologia da resina. A Figura 1 mostra o perfil do processo de retenção dos contaminantes após a passagem pelas colunas com resinas hidrofílicas. Deve-se ter em mente que estes valores de TOG estão relacionados à quantidade de compostos fluorescentes ainda presentes na água oleosa após a eluição pela coluna. Observa-se, em ambos os casos, que o valor de TOG está bem abaixo do limite estabelecido pelos órgãos ambientais (20,0 ppm) e que o sistema ainda está longe de alcançar a saturação.

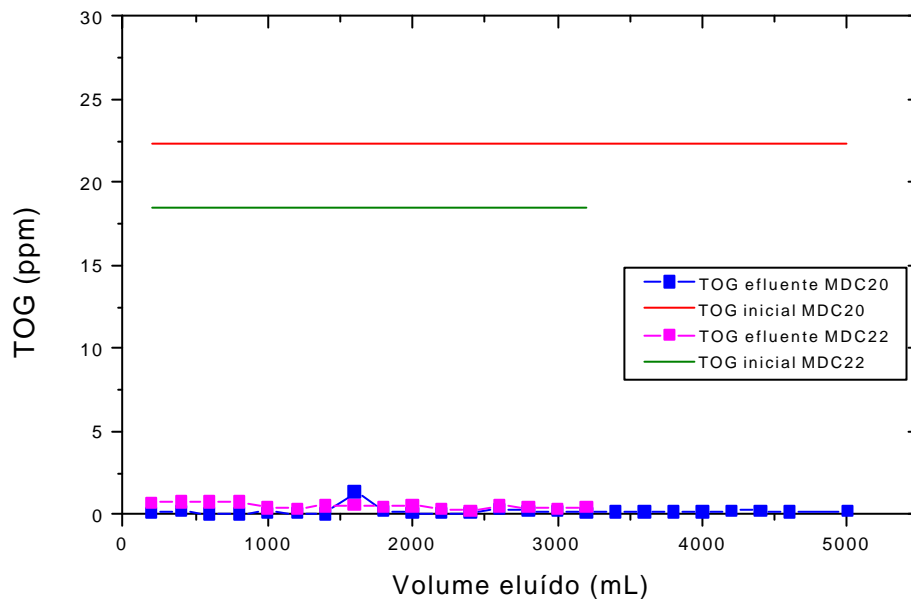


Figura 1. Medidas de TOG para as resinas MDC20 e MDC22

4. Agradecimentos

ANP/FINEP/CTPETRO, FUJB E CNPq.

5. Referências

- ALI, S. A., DARLINGTON, L. W., Occapinti, J. New filtration process cuts contaminants from offshore produced water. *Oil & Gas Journal*, November 2, p. 73-78, 1998.
- CARVALHO, M. S., CLARISSE, M. D., CARDOSO, A. M., BARBOSA, C. C. R., BARBOSA, L. C. F., LUCAS, E. F. Aplicação de copolímeros esféricos e porosos no tratamento de água produzida. *Revista técnica de Energia, Petróleo e Gás*, v. 1, p. 62-66, 2002.

- CASTRO, J. F. T., BARROS, E. C., SHIOYA, N. H. Evolution of produced water treatment in Campos Basin. *SPE* 46580, p. 1-5, 1998.
- FLANIGAN, D. A., SKILBECK, F., STOLHAND, J.E., SHIMODA, E. Use of low-shear pumps in conjunction with hydrocyclones for improved performance in the cleanup of low-pressure produced water. *Society of Petroleum Engineers (SPE) 19743*, p. 413-422, 1989.
- RIVIERE, L., GARLAND, E. Experience of produced water-treatment in the North Sea. *Marine Pollution Bull.*, 29 (6-12), p. 312-316, 1994.
- THOMAS, J. E. Processamento primário de fluidos. In: *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.