

# *Monografia de Graduação*

## **Extração de Cloretos em Cascalho de Petróleo Utilizando Microemulsões**

**Pedro Henrique Amorim Valença**

**Natal, junho de 2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**EXTRAÇÃO DE CLORETOS EM CASCALHO DE PETRÓLEO UTILIZANDO  
MICROEMULSÕES**

**PEDRO HENRIQUE AMORIM VALENÇA**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como sendo critério parcial para obtenção do título Engenheiro Químico

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientadora: Dr<sup>ª</sup>. Keila Rejane de Oliveira Melo

Natal, Junho de 2014

*À Deus, por me ter dado sabedoria  
e paciência necessária.*

*À minha mãe, por sempre me dar  
força e conselhos preciosos.*

*À Caline, por ter estado junto  
nesse projeto comigo.*

*À minha família e amigos, por  
terem sempre me apoiado frente as  
minhas decisões.*

**Pedro Henrique Amorim Valença** – Extração de Cloretos em Cascalho de Petróleo Utilizando Microemulsões, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

**Co-orientadora:** Dr<sup>a</sup>. Keila Rejane de Oliveira Melo

**Resumo:**

Nas operações de produção de petróleo, são gerados resíduos líquidos e sólidos que não podem ser descartados no meio ambiente sem prévio tratamento. Assim, é necessário o gerenciamento correto desses resíduos e propor formas de trata-los para reutilização.

O cascalho é gerado na perfuração 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 indústria de construção civil, que utiliza principalmente como aditivo à fabricação de concreto.

Para tal, foram utilizados testes de extração sólido-líquido com água deionizada e com a microemulsão. O resultado obtido para a água foi de 18,855 g de cloretos/kg de cascalho com extração em três estágios. Observou-se que o sistema de microemulsão remove cerca de 31% a mais de cloretos que a água deionizada com uma extração de um estágio e cerca de 73% a mais com uma extração de três estágios. De acordo com esses resultados pós extração, conclui-se que o cascalho tratado poderá ser testado quanto a sua aplicabilidade como agregado da indústria civil.

**Palavras-chaves:** Cascalho de Petróleo, Extração, Cloretos.

## ABSTRACT

In oil production operations, liquid and solid waste that cannot be discarded into the environment without prior treatment are generated. Thus, the correct management of these wastes is necessary and proposing ways to handle them for reuse are a priority.

The gravel is generated in the drilling of oil in large quantities and contain many contaminants such as salts, residua of drilling fluids and oil. Among the contaminants are difficult to remove,are the chlorides, given its association in the form of gravel. This paper aims to develop a microemulsion system capable of removing chlorides from the gravel, in order to reuse them in the civil construtction industry, which uses it mainly as an additive in the manufacture of concrete.

To this end, solid-liquid extraction tests with deionized water and the microemulsion were used. The result obtained for the water was 18,855 g chloride / kg with gravel extraction in three stages. It was observed that the microemulsion system removes about 31 % more than the chlorides deionized water with an extraction of a single stage and about 73 % more with a three-stage extraction. According to these post extraction results, it is concluded that the treated gravel can be tested for its suitability as an aggregate to the civil industry.

**Keywords:** Oil Gravel, Extraction, Chlorides

## **AGRADECIMENTOS**

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que junto com a comissão gestora PHR14 contribuiu financeiramente para a realização deste projeto.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>11</b>
2.1. Cascalho de Petróleo.....	11
2.2. Extração Sólido-Líquido: Lixiviação.....	12
2.3. Tensoativos.....	13
2.4. Microemulsão.....	15
2.5. Estado da Arte.....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
3.1. Materiais Utilizados.....	19
3.2. Elaboração dos Diagramas Pseudoternários.....	20
3.3. Peneiramento do Cascalho.....	21
3.4. Métodos de determinação do Teor inicial de Cloreto no cascalho.....	22
3.5. Extração sólido-líquido em simples etapa.....	23
3.6. Curva cinética de Extração.....	25
3.7. Otimização das condições de extração.....	25
3.8. Extração sólido-líquido em n-etapas.....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>28</b>
4.1. Obtenção dos Diagramas Pseudoternários.....	28
4.2. Peneiramento do cascalho.....	29
4.3. Teor inicial de íons cloreto no cascalho.....	29
4.4. Extração sólido-líquido em simples etapa.....	31
4.5. Curva Cinética de Extração.....	33
4.6. Otimização dos parâmetros de extração.....	35

4.7. Extração sólido-líquido em n-etapas.....	38
4.8. Sugestão de um modelo de reator para futuro scale-up do processo.....	39
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>42</b>



## INDICE DE TABELAS E FIGURAS

Tabela 1	Relação de normas quanto ao teor limite de íons cloretos em concreto.....	9
Tabela 2	Composições escolhidas para a elaboração dos diagramas pseudoternários.....	20
Tabela 3	Disposição de peneiras para separação do cascalho.....	21
Tabela 4	Teor de cloretos livres (em g de cloreto/kg de cascalho) a partir da titulometria com AgNO <sub>3</sub> .....	29
Tabela 5	Teor de cloretos livres (em g de cloreto/kg de cascalho) a partir da titulometria potenciométrica.....	30
Tabela 6	Análise comparativa entre as diferentes técnicas de titulometria.....	30
Tabela 7	Composições, em fração mássica, dos pontos de microemulsão escolhidos na rede de Scheffé.....	31
Tabela 8	Valores do aumento percentual da extração utilizando os pontos da rede de Scheffé (microemulsão) em relação à água.....	33
Tabela 9	Valores de concentração de cloreto livre no meio da curva cinética feita para o Ponto 1 da Rede de Scheffé.....	34
Tabela 10	Descrição dos níveis para a matriz planejamento 2 <sup>3</sup> .....	34
Tabela 11	Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> codificada e as suas variáveis resposta, em duplicatas.....	35
Tabela 12	Valores de cloretos extraídos com microemulsão em cada uma das 4 etapas.	38
Figura 1	Esquema de geração de cascalho de perfuração.....	11
Figura 2	Esquema ilustrativo de um Extrator Bollman (a) e de um Extrator Hildebrandt (b).....	13
Figura 3	Representação ilustrativa de uma molécula de tensoativo.....	14
Figura 4	Ilustração de tensoativos iônicos e não-iônicos.....	14

Figura 5	Esquema ilustrativo de microemulsão água/óleo (à esquerda) e microemulsão óleo/água (à direita).....	15
Figura 6	Comportamento de fases de uma microemulsão, segundo Winsor.....	16
Figura 7	Foto do cascalho de perfuração utilizado durante o trabalho.....	19
Figura 8	Molécula do brometo de cetil trimetilamônio.....	19
Figura 9	Fluxograma esquemático para obtenção dos pontos dos diagramas pseudoternários.....	21
Figura 10	Conjunto de peneiras utilizado para separação das diferentes granulometrias do cascalho.....	22
Figura 11	Fluxograma esquemático das etapas executadas para extração de cloreto no cascalho.....	24
Figura 12	Extrato do processo centrifugado.....	25
Figura 13	Diagramas pseudoternários do sistema CTAB 16, Butanol, Querosene e Água deionizada, variando a razão C/T entre 2 (diagrama a), 3 (diagrama b) e 4 (diagrama c).....	28
Figura 14	Rede de Scheffé sendo representada no Diagrama C/T = 2 (à esquerda) e os pontos da rede que foram analisados (à direita), indicados pelos números de 1 a 7.....	31
Figura 15	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 $\text{AgNO}_3$ ). Os valores abaixo das barras são o teor de cloreto no meio (em g de cloreto/kg de cascalho).....	32
Figura 16	Aumento na capacidade de extração da microemulsão em relação à água deionizada (em porcentagem). As barras azuis representam o ganho em relação ao teor de cloretos livres através do método da titulometria potenciométrica, o vermelho, da titulometria por $\text{AgNO}_3$ e o verde, a média entre os dois.....	33
Figura 17	Curva cinética de extração de cloreto para o Ponto 1 da Rede de Scheffé.....	34
Figura 18	Diagrama de Pareto para planejaento com razão cascalho:microemulsão de 1:10.....	36
Figura 19	Superfície de resposta para tempo de contato x agitação.....	37
Figura 20	Superfície de Resposta (a) Granulometria X Tempo de contato e (b) Granulometria X Agitação.	37
Figura 21	Detalhamento da extração sólido líquido em 3 etapas realizada com microemulsão.....	38
Figura 22	Esquema do modelo do separador proposto para extração de cloretos em maior escala.....	39

# *CAPÍTULO 1*

## *Introdução*

## 1. INTRODUÇÃO

A operação de perfuração é realizada para atingir que se atinja os reservatórios e se inicie a produção de óleo e/ou gás. Esse processo é feito por brocas que vão desgastando as camadas rochosas no subsolo, gerando assim vários fragmentos de rocha que serão carreados para a superfície, mediante a utilização de fluidos de perfuração. Esses fragmentos de rochas são chamados de cascalho de perfuração ou de cascalho de petróleo.

Esse cascalho é visto como rejeito para a indústria de petróleo) quando vem para a superfície, pois está contaminado com o fluido de perfuração utilizado no processo e outros contaminantes, tais como o próprio petróleo e determinados sais que estão conectados na estrutura do cascalho.

Entre esses sais, os que são mais comumente encontrados no cascalho são os cloretos. A presença de cloretos no cascalho deixa sua estrutura menos resistente, fazendo-o parecer com areia de praia, fato que o torna impróprio para utilização industrial. O alto teor de cloretos no solo contribuirá para o aumento da sua acidez, fator prejudicial para a população local que vive da agricultura.

Em se tratando do uso de cascalho no preparo de concreto, o alto teor desses íons em estruturas concretadas além de enfraquecer a estrutura do material, aceleram a velocidade de corrosão da armadura de concreto, tornando esse concreto impróprio para uso na indústria da construção civil. RIZZON (2006) coletou dados de todas as normas que indicam o limite máximo de cloretos em concretos e os sintetizou na Tabela 1.

Dentre essas normas, a NBR 6118 (ABNT, 2014), norma vigente no Brasil, apesar de não citar de nenhum limite máximo, diz que não se deve usar nenhum aditivo contendo cloretos nas estruturas de concretos armados.

Atualmente, as empresas que fazem os serviços de perfuração estão tendo gastos elevados para armazenar os cascalhos contaminados com cloretos, os quais não possuem valor algum de venda, já que os seus possíveis compradores (como a indústria de construção civil) não podem utilizá-los, devido ao alto teor de cascalho no cimento para fazer concreto que esse cascalho apresenta (conforme limites indicados na Tabela 1).

**Tabela 1 – Relação de normas quanto ao teor limite de íons cloretos em concreto.**

<b>Norma</b>	<b>País</b>	<b>Ano</b>	<b>Teor Limite de cloretos</b>
NBR 6118 (ABNT)	Brasil	2014	Não mostra nenhum teor de cloretos
ACI 318-21	USA	2001	$\leq 0,15\%$ em relação à massa decimento, em ambiente com cloretos.
			$\leq 0,3\%$ em relação à massa de cimento, em ambiente normal.
			$\leq 1\%$ em relação à massa de cimento, em ambiente seco.
			$\leq 0,06\%$ em relação à massa de cimento (concreto protendido).
CEB	Europa	1991	0,04% em relação à massa de cimento
ENV 206	Portugal	1991	
BS 8110:1	Inglaterra	1985	
JCSE-SP2	Japão	1986	$\leq 0,60 \text{ kg/m}^3$ de concreto.

Fonte: RIZZON (2006).

O cascalho poderia ser tratado utilizando soluções bastante ácidas. Essas soluções se tornam bastante inviáveis, pois, apesar de remover os cloretos com eficiência, impossibilitam a reutilização do cascalho e geram um resíduo ainda mais prejudicial ao meio ambiente, e não pode ser desprezado em qualquer lugar, visto que poderá poluir mananciais subterrâneos com metais pesados e alterar o pH do lençol freático.

Visando evitar problemas ambientais, procura-se a utilização de produtos biodegradáveis, de forma a manter a sustentabilidade do processo no geral.

Com o tratamento desse cascalho, as empresas de petróleo, que estão gastando para armazená-lo sem utilidade, passarão à ter uma possibilidade de venda desse subproduto para a indústria de construção civil.

Baseado nos argumentos apresentados anteriormente, a motivação principal desse trabalho é a de propor um método de tratamento para o cascalho rico em cloretos, utilizando para esse fim uma solução microemulsionada.

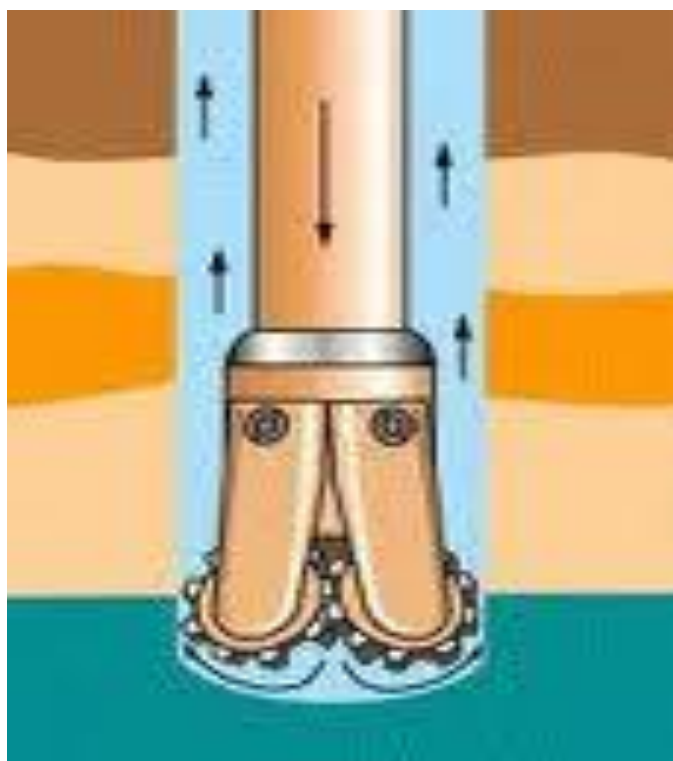
*CAPÍTULO 2*  
*Aspectos Teóricos e*  
*Estado da Arte*

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA ARTE

### 2.1 Cascalho de Petróleo

O cascalho de petróleo é originado da fragmentação das camadas rochosas no subsolo, devido à perfuração do poço de petróleo pela broca, mostrado na Figura 1. Esses cascalhos são carregados para a superfície pelo fluido de perfuração utilizado no poço, colocados em uma esteira, onde se inicia o processo de tratamento desses resíduos. Sua composição física e química varia, pois será de acordo com as características das rochas que foram fragmentadas durante a perfuração. Ele é utilizado principalmente na indústria de construção civil para pavimentação de ruas e fabricação de concreto. No entanto, ele não pode ser utilizado para construção de edifícios e residências.

**Figura 1 – Esquema de geração de cascalho de perfuração: A broca vai desgastando a rocha por atrito e reduzindo-a a tamanhos menores durante a perfuração. O fluido de perfuração, por sua vez, carreará esses sólidos de volta para a superfície, conforme é indicado pela seta ascendente.**



Fonte: Fluido de perfuração, pesquisado em <<<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAVAoAE/fluidos-perfuracao>>>, acessado em 31 de março de 2014.

## 2.2 Extração Sólido-Líquido: Lixiviação

Segundo MCCABE *et al.* (1993), lixiviação é uma operação de transferência de massa, a qual é utilizada para dissolver uma substância solúvel da sua mistura com um sólido insolúvel. A quantidade de material solúvel removível é geralmente maior que o filtrado, podendo as propriedades do sólido serem alteradas consideravelmente durante a operação.

Sólidos que formam um leito impermeável, seja antes ou durante a lixiviação, são imersos na solução do solvente extrator e submetidos a agitação mecânica feita em um tanque ou em qualquer recipiente misturador. O soluto contido no inerte se dissolverá no solvente a partir da agitação do sistema. Segundo OCON e TOJO (1978), a quantidade de soluto que o solvente dissolverá depende da saturação da mistura, a qual depende da temperatura e pressão. Após a agitação mecânica, o inerte é separado da solução concentrada por filtração ou sedimentação.

Existem diversos parâmetros que podem ser analisados, a fim de se obter melhores resultados em uma lixiviação. São eles:

- a. Granulometria do sólido;
- b. Tempo de extração;
- c. Velocidade de agitação;
- d. Concentração do solvente;
- e. Razão inerte:solvente;
- f. pH de extração;
- g. Pressão;
- h. Temperatura.

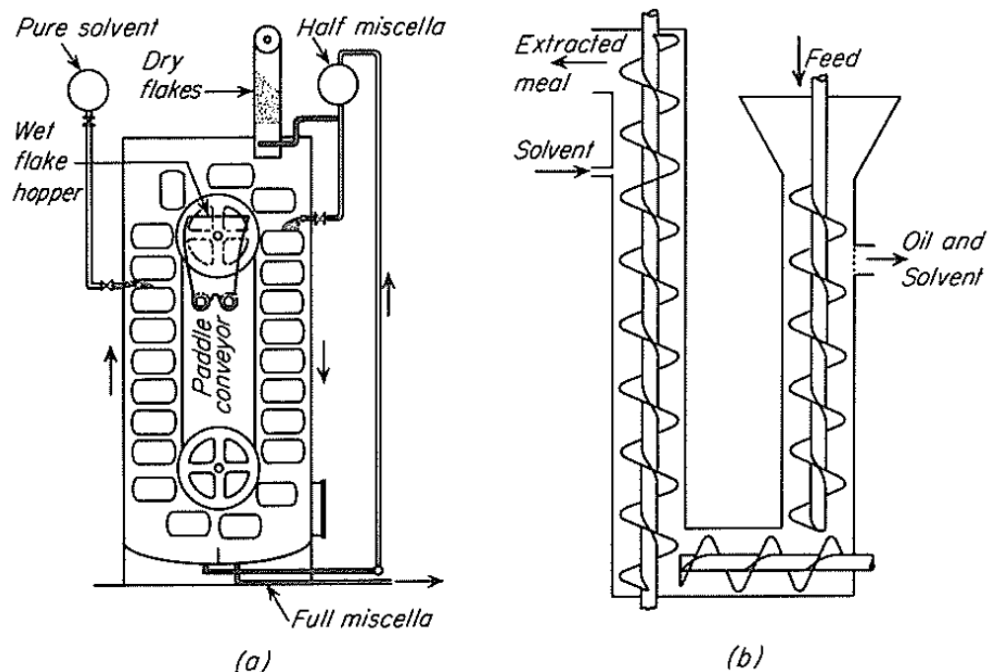
Além da escolha dos parâmetros para extração, é preciso escolher a técnica empregada para se extrair o soluto. Para se realizar a extração sólido-líquido, há várias técnicas de operação, as quais variam de acordo com o objetivo final que se deseja. Entre esses métodos estão:

- a. Extração Sólido-Líquido em batelada;
- b. Extração Sólido-Líquido por corrente contínua, em n-etapas;
- c. Extração Sólido-Líquido por corrente alternada, em n-etapas;
- d. Extração Sólido-Líquido por Corrente Cruzada, em n-etapas.



As extrações em diversas etapas são feitas em equipamentos específicos para extração sólido - líquido. Entre os mais conhecidos, estão os extratores Bollman e os extratores Hildebrandt, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema ilustrativo de um Extrator Bollman (a) e de um Extrator Hildebrandt (b)



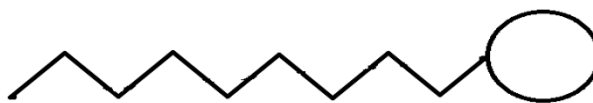
Fonte: MCCABE, SMITH e HARRIOT (1993), Unit Operations of Chemical Engineering.

Nesse trabalho, será testada a lixiviação em batelada, utilizando um único estágio, sendo o solvente uma solução de microemulsão, e o inerte sendo o cascalho de perfuração de petróleo. A escolha dessa técnica de lixiviação foi motivada para tornar o processo de extração de cloreto mais barato, visto que aquisição de um dos extratores da Figura 2 tornaria o estudo bem mais dispendioso.

### 2.3 Tensoativos

Tensoativos são moléculas de caráter anfifílico, ou seja, possuem em sua estrutura uma parte de caráter hidrofílico (possui afinidade com moléculas polares) e outra de caráter hidrofóbico (possui afinidade com moléculas apolares). A Figura 3 é uma ilustração geral de uma molécula de tensoativo.

**Figura 3 – Representação ilustrativa de uma molécula de tensoativo.**



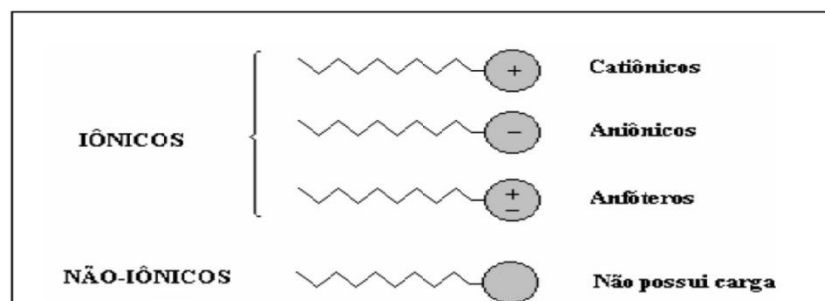
Fonte: Autor.

Ao inserir um tensoativo em um meio contendo uma substância polar e outra apolar, a região hidrofílica do tensoativo ficará em contato com a substância polar, enquanto que a região hidrofóbica ficará em contato com a substância apolar. Esse fenômeno, denominado de adsorção, forma um filme molecular, que vai gerar diminuição da tensão superficial da mistura, possibilitando a mistura dessas duas fases anteriormente imiscíveis.

Os tensoativos podem ser diferenciados em iônicos e não iônicos (conforme ilustrado na Figura 4), dependendo da carga elétrica que eles possuem na região polar da molécula:

- a. Tensoativos iônicos: São tensoativos que ao se dissociarem, geram carga na sua região polar. Eles podem ser caracterizados em três grupos diferentes:
  - Tensoativos catiônicos: Tensoativos que geram carga positiva em sua região polar;
  - Tensoativos aniônicos: Tensoativos que geram carga negativa em sua região polar;
  - Tensoativos anfóteros: Tensoativos que geram carga positiva e negativa em sua região polar;
- b. Tensoativos não-iônicos: São tensoativos que não geram carga alguma ao se dissociarem em solução aquosa.

**Figura 4 – Ilustração de tensoativos iônicos e não-iônicos.**

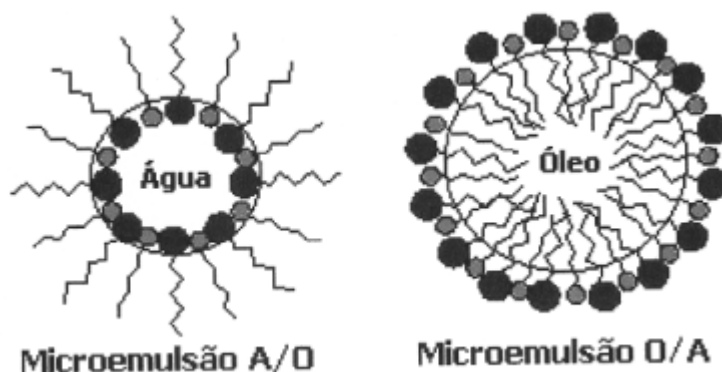


Fonte: Tensoativos iônicos, pesquisado em <<<http://blog.newtonpaiva.br/pos/e6-farm-23-biotensoativos-uma-alternativa-mais-limpa-para-as-industrias-de-cosmeticos/>>>, acessado em 31 de março de 2014.

## 2.4 Microemulsão

Segundo NAJJAR (2012), microemulsão é uma mistura homogênea que contém três, ou até mesmo quatro fases distintas: Uma fase óleo, uma fase aquosa e uma fase formada por tensoativos, ou surfactantes (podendo haver também uma quarta fase, formada por um cotensoativo, ou cosurfactante). ROSSI (2007) diz que dependendo da fração dos constituintes da mistura, uma microemulsão pode ser classificada como microemulsão água/óleo (gotas de água dispersas na fase óleo), microemulsão óleo/água (gotas de óleo dispersas na fase aquosa), conforme esquematizado na Figura 5.

**Figura 5 – Esquema ilustrativo de microemulsão água/óleo (à esquerda) e microemulsão óleo/água (à direita).**



Fonte: ROSSI (2007).

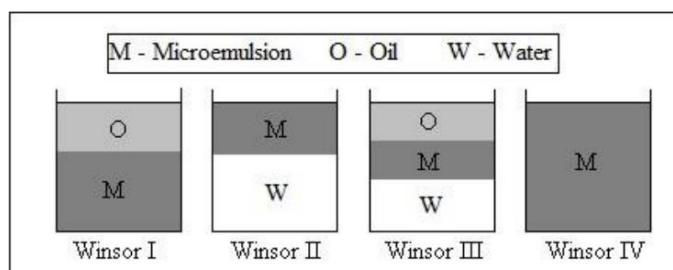
Segundo NAJJAR (2012), as microemulsões, diferentes das emulsões, são termodinamicamente estáveis. Além disso, as gotículas da microemulsão são bem menores que as das emulsões, estando na ordem de 1-500 nm. OLIVEIRA et al (2004) diz a estabilidade termodinâmica da microemulsão é alcançada depois de se reduzir a quase zero a tensão superficial na interface dos líquidos.

Os sistemas microemulsionados são classificados segundo WINSOR de quatro formas (Figura 6):

- a. Winsor-IV (WIV): Sistema monofásico, composto somente por microemulsão.
- b. Winsor-II (WII): Sistema bifásico, composto por uma fase de microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso;

- c. Winsor-III (WIII): Sistema trifásico, composto por fase microemulsão em equilíbrio com uma fase óleo uma fase aquosa em excesso;
- d. Winsor-I (WI): Sistema bifásico, formado por uma fase microemulsão em equilíbrio com uma fase óleo em excesso.

**Figura 6-Comportamento de fases de uma microemulsão, segundo Winsor.**



Fonte: NAJJAR (2012).

Esses comportamentos de fases segundo Winsor são observados experimentalmente durante a elaboração do diagrama ternário que se vai utilizar nos experimentos.

## 2.5. Estado da Arte

Atualmente, há diversos estudos a respeito de lixiviação, porém não se encontra estudos a respeito da extração de cloretos utilizando microemulsão como solvente. ALEX et al. (2014), estudaram a reatividade da boemita, analisando a influência da velocidade de agitação, tempo de agitação, razão inerte-solvente e granulometria do sólido, a pressão e temperatura ambiente. Já ZÁRATE-GUTIÉRREZ e LAPIDUS (2014) estudaram a termodinâmica e a cinética de lixiviação da anglesita, alterando a granulometria do minério, velocidade de agitação e pH do meio. Por outro lado, RADOJKOVIĆ et al. (2012) estudaram a influência da concentração de álcool (solvente) em água, temperatura e razão inerte: solvente na extração de compostos fenólicos da folha de amora, um composto orgânico, diferente dos outros dois trabalhos.

O tema extração utilizando microemulsões já vem sendo estudado há algum tempo. SONG, LU e LIN (2007) estudaram a uso de microemulsões na extração de pireno e fenantreno (dois compostos orgânicos) de solo contaminado. Já ROMERO, KEUNCHKARIAN e RETA (2006) estudaram o uso de microemulsões para extração aminas biogênicas (extração do tipo líquido-líquido de compostos orgânicos).

Baseando-se nos parâmetros de análise da lixiviação escolhidos por ALEX et al. (2014), os quais coincidem com os de OCON e TOJO (1978), sugere-se que os mesmos parâmetros sejam utilizados nesse estudo.

*CAPÍTULO 3*  
*Materiais e Métodos*

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais utilizados

O cascalho utilizado (Figura 7) na pesquisa foi retirado de um campo de produção de Mossoró durante uma operação de perfuração. Ele possui granulometria variada. Faz-se necessário realizar o seu peneiramento para realizar o estudo de extração de cloretos com uma granulometria fixa.

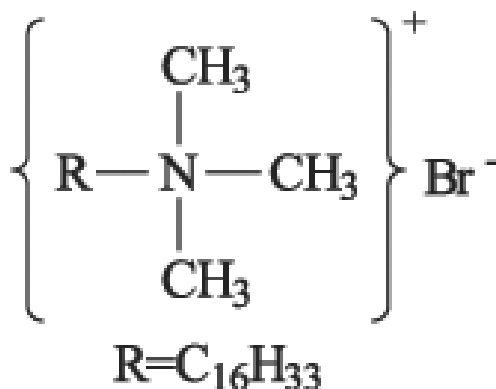
**Figura 7 – Foto do cascalho de perfuração utilizado durante o trabalho.**



Fonte: Autor.

Nesse trabalho, foi estudado o uso de um tensoativo catiônico, o brometo de cetil trimetilamônio (CTAB-16). A Figura 8 ilustra a molécula do tensoativo em questão.

**Figura 8 – Molécula do brometo de cetil trimetilamônio.**



Fonte: Barbosa et al. (2006).

Como cotensoativo, fase óleo e fase aquosa, foram utilizados, respectivamente, butanol, querosene e água deionizada.

Para os testes de determinação do teor de cloretos, as seguintes vidrarias foram utilizadas:

- Um erlenmeyer de 125 mL;
- Agitador magnético de velocidade variável;
- Barra Magnética;
- Funil de vidro;
- Tubo de ensaio;
- Centrífuga Microprocessada (Marca Quimis);
- Solução de  $\text{AgNO}_3$  0,05 N;
- Indicador de  $\text{KCrO}_4$ ;
- Pipetas de 5 mL;
- Pipetador;
- Bureta de 25 mL;

### 3.2 Elaboração dos diagramas pseudoternários

A elaboração de diagramas pseudoternários foi iniciada na escolha do Tensoativo (Brometo de Cetiltrimetilamônio – CTAB 16), Cotensoativo (Butanol), Fase Óleo (Querosene) e Fase Água (Água deionizada), constituintes do diagrama. As soluções iniciais consistiam apenas da mistura de tensoativo e cotensoativo em proporções fixas, e fase óleo. Esses pontos iniciais, então, eram titulados com água deionizada. As composições das soluções iniciais podem ser observadas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Composições escolhidas para a elaboração dos diagramas pseudoternários.**

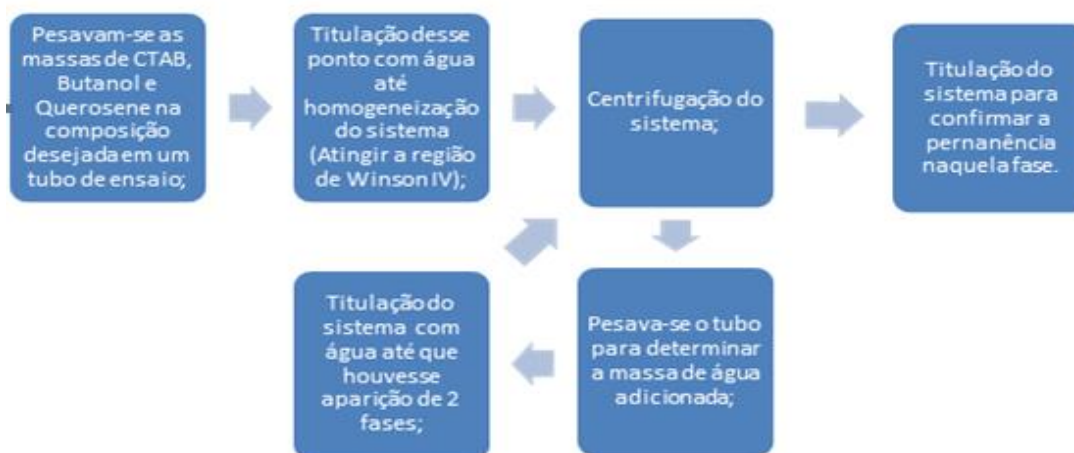
Pontos	%C/T	%Querosene
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	30	70
9	20	80
10	10	90
11	0	100

**Fonte: Autor.**

A metodologia empregada para a elaboração desses diagramas foi a mesma utilizada por DANTAS et al. (2003). As etapas de execução dessa metodologia estão descritas no fluxograma da Figura 9.

**Figura 9 - Fluxograma esquemático para obtenção dos pontos dos diagramas pseudoternários.**





Fonte: Autor.

Todos os dados para construção desses diagramas foram tratados utilizando o software Origin Pro 8.5.

### 3.3 Peneiramento do cascalho;

O cascalho a ser tratado possuía granulometria variada. A fim de se estudar a extração de cloretos utilizando uma granulometria conhecida, ele foi colocado em uma série de peneiras para que fosse possível realizar essa separação.

Inicialmente, o cascalho, ainda muito úmido, foi colocado na estufa, onde ficou secando por 4h à 300°C. Após a secagem, ele foi conduzido a uma série de peneiras (Figura 10) dispostas conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Disposição de peneiras para separação do cascalho.

Mesh	Abertura (mm)
5	4
8	2,38
12	1,68
16	1,19
20	0,841
28	0,589

Fonte: Autor.

**Figura 10 – Conjunto de peneiras utilizado para separação das diferentes granulometrias do cascalho.**



**Fonte: Autor.**

Para que o processo possua uma maior aplicabilidade industrial, foi decidido não continuar a peneirar o sistema após 28 mesh. Isso se deve ao fato de quanto mais próximo for o diâmetro médio dos fragmentos de cascalho da realidade, menor será o gasto na separação dos grãos de cascalho quando se fizer o processo de extração em escala industrial. As bandejas foram agitadas mecanicamente por 30 min e o cascalho separado nessas diferentes frações.

### **3.4 Métodos de determinação do Teor inicial de Cloreto no cascalho**

Para aferir o teor inicial de cloretos na amostra, foram utilizadas duas metodologias distintas. A primeira foi encontrada no Manual de Análises de Solo da EMBRAPA (EMBRAPA, 1997). Essa técnica consiste em pesar 2 g de cascalho e 10 g de água deionizada em um erlenmeyer. Em seguida, 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, que será titulado com  $\text{AgNO}_3$  0,05 N na presença de  $\text{KCrO}_4$  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  $\text{AgNO}_3$  e indicador. A concentração de cloreto é então calculada pela Equação 1, sendo “Vs” o volume de  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação do extrato, e “Vb” o volume de  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação do branco.

$$\text{loreto livres} \left( \frac{\text{g de cloreto}}{\text{kg de cascalho}} \right) = \frac{(Vs-Vb)*5*35,45}{100*9*2} \quad \text{Equação 1}$$

O segundo método, a titulometria potenciométrica (HARRIS, 2008), é conduzida inicialmente pesando-se 0,5 g do cascalho em um erlenmeyer e adicionando-se 100 mL de água deionizada ultrapura ao cascalho. Em seguida, 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<sub>3</sub> 0,01 N uma alíquota de precisamente 10 mL, em um titulador potenciométrico. A concentração de cloretos então é determinada a partir da equação 2, sendo “Va” o volume da alíquota, “N” a concentração de AgNO<sub>3</sub>, “D” a diluição inicial da amostra (100 mL) e “Ma” a massa da amostra (0,5 g).

$$\text{loretos livres} \left( \frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \frac{(Vs * N * 35,45 * 1000) * D}{Va * 1000 * Ma} \quad \text{Equação 2}$$

Uma análise comparativa entre os dois métodos foi feita, a fim de saber qual seria o método de análise escolhido para realização das análises do teor de cloretos.

### 3.5 Extração sólido-líquido em simples etapa

Para realização da extração sólido-líquido, é necessário escolher qual diagrama pseudoternário será utilizado, bem como quais as regiões do diagrama serão mais adequadas a realização do estudo. Essas regiões foram escolhidas a partir da Rede de Scheffé (SCHEFFÉ, 1999), a qual consiste em 7 pontos igualmente espaçados contidos em um triângulo equilátero dentro do diagrama e da região escolhidos. Esses pontos possibilitarão a fazer uma análise de qual será o melhor ponto para se realizar a extração. Todos os detalhes sobre escolha da região e dos pontos estudados estão descritas no capítulo Resultados e Discussões desse trabalho.

As condições escolhidas para realização das extrações nos pontos da rede de Scheffé possuíam os seguintes parâmetros fixos:

- Pressão da extração: 1 atm;
- Temperatura de extração: 25°C;
- Tempo de agitação: 30 min;
- Razão Cascalho:microemulsão: 1:5;
- pH da utilizado na extração: 7,0.

É importante ressaltar que é esperado o melhor desempenho de extração utilizando microemulsão em comparação com a água. Ou seja, espera-se que a extração com microemulsão consiga obter um teor de cloretos livres maior que o teor de cloretos livres obtido utilizando somente água.

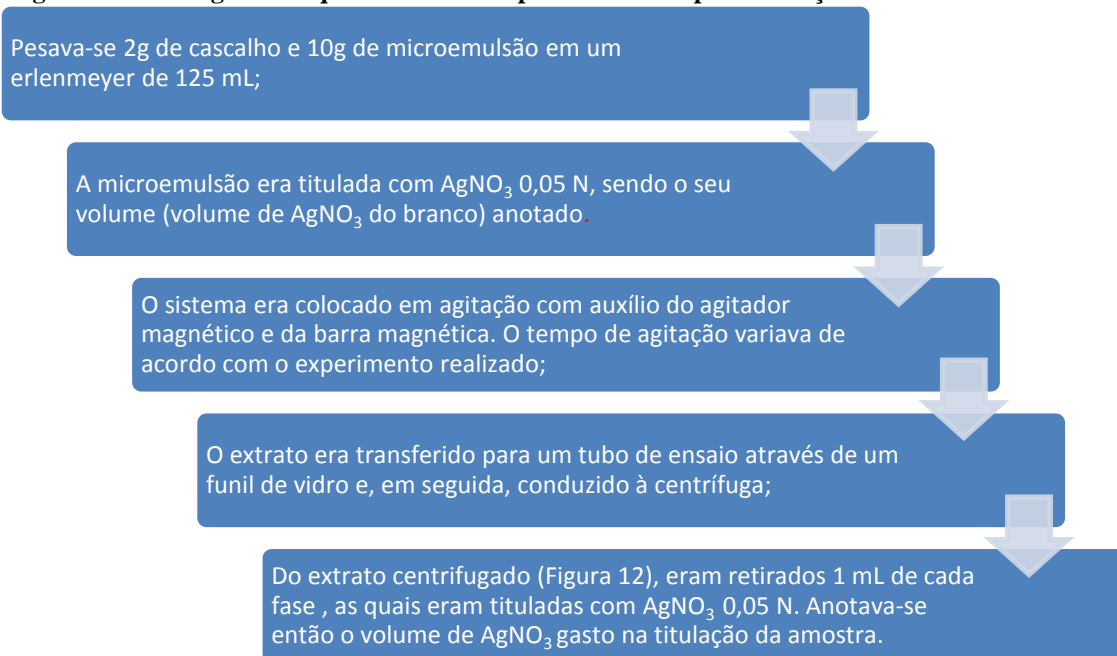
As etapas de execução da extração são descritas no fluxograma da Figura 11.

Com os volumes de  $\text{AgNO}_3$  do branco e da amostra obtidos, foi possível calcular a quantidade de cloreto extraído a partir da Equação 1.

Outra análise comparativa realizada nesse estudo foi o estudo do aumento da capacidade de extração quando se utiliza microemulsão ao invés de água como solvente. Essa análise compreende em estabelecer o ganho de capacidade extrativa, em porcentagem, dos pontos escolhidos no diagrama de Scheffé em relação à extração com água. Para tal, foram comparados os resultados de extração da água com os da microemulsão utilizando a Equação 3:

$$\text{apacidade de extração (\%)} = \frac{Mm}{Ma} - 1 \quad \text{Equação 3}$$

**Figura 11 – Fluxograma esquemático das etapas executadas para extração de cloreto no cascalho.**



**Fonte: Autor.**

A Figura 12 representa o sistema de extração pós-centrifugação.

**Figura 12 – Extrato do processo centrifugado.**



**Fonte: Autor.**

### **3.6 Curva cinética de Extração**

Foi gerada uma Curva cinética de Extração para o processo. A partir da composição escolhida para estudo da Rede de Scheffé, foi analisado o efeito do tempo de extração de cloretos. Para tal, os tempos escolhidos foram: 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h e 5 h.

### **3.7 Otimização das condições de extração**

A otimização das condições de extração consiste em eleger um ponto ótimo de extração (a partir dos resultados da extração dos pontos escolhidos pelo Diagrama de Scheffé) e, a partir dele, determinar a melhor condição de extração variando alguns dos seus parâmetros.

Para tal, foi feito um planejamento fatorial  $2^3$ , com razão cascalho:microemulsão de 1:10. Cada experimento foi feito em duplicata e os parâmetros a serem variados foram os que seguem:

- Granulometria do cascalho: Entre 16 e 28 Mesh; maior que 28 mesh.
- Tempo de contato do solvente com o cascalho: 15 minutos e 2 horas.
- Agitação do sistema: Com ou sem agitação.

As etapas de execução desses experimentos foram iguais as utilizadas nas extrações em simples etapa, conforme visto no fluxograma da Figura 11. Os dados foram tratados através do software Statistica 10.

### **3.8 Extração sólido-líquido em n-etapas**

A extração sólido-líquido em n-etapas teste foi realizada visando verificar o máximo de íons cloretos que podem ser extraídos por um solvente. A água deionizada e o ponto escolhido da Rede de Scheffé foram os solventes estudados nesses experimentos. O método de análise de cloretos utilizado para tal foi o da titulometria com  $\text{AgNO}_3$ , citada no item c. dessa metodologia.

A execução desses experimentos segue, inicialmente, as mesmas etapas da extração em simples etapa, mostrada na Figura 11, com a exceção do recipiente de extração (tubo de ensaio) e esquema de agitação (agitador de tubos). Após a titulação da amostra, todo o líquido saturado que está no tubo de ensaio é substituído pelo mesmo solvente para que se dê início a uma nova etapa de extração. Esse processo se repete até que o volume de  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação da amostra seja igual ao volume gasto na titulação do branco.

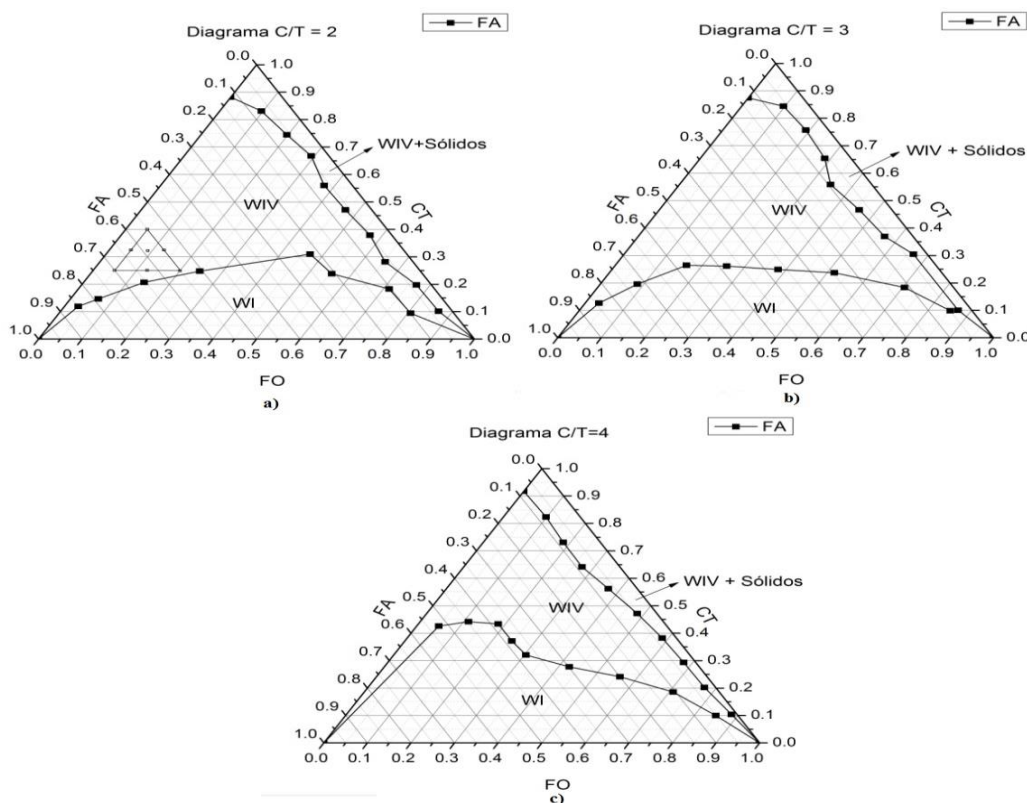
*CAPITULO 4*  
*Resultados e Discussões*

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Obtenção dos Diagramas Pseudoternários

Para a obtenção dos diagramas pseudoternários, representados na Figura 13, utilizou-se o sistema constituído de CTAB-16 (tensoativo - T), butanol (cotensoativo - C), querosene (fase óleo) e água deionizada (fase aquosa), em diferentes razões C/T (2, 3 e 4). Esses diagramas apresentam duas grandes fases distintas: Winsor IV e Winsor I. A pequena fase localizada na aresta esquerda de todos os diagramas representa o início da titulação do sistema, quando o tensoativo ainda não se encontra totalmente solubilizado na mistura.

Figura 13 – Diagramas pseudoternários do sistema CTAB 16, Butanol, Querosene e Água deionizada, variando a razão C/T entre 2 (diagrama a), 3 (diagrama b) e 4 (diagrama c).



Fonte: Autor.

Analisando os diagramas da Figura 13, é possível notar um aumento da região de Winsor I (região com uma fase microemulsão em equilíbrio com uma fase óleo em excesso) na medida em que se aumenta a razão cotensoativo:tensoativo. Em outras palavras, a região na qual todo o sistema se encontra homogêneo (Winsor IV) reduz na medida em que a quantidade de tensoativo



utilizado diminui. Dessa forma, a fim de se garantir uma maior interação de todos os constituintes da microemulsão com o cascalho durante a realização da extração de cloretos, foi decidido que se estudaria uma região de Winsor IV (sistema microemulsionado homogêneo), sendo, portanto, o diagrama 13.a da Figura 13 (Razão C/T = 2) o escolhido para realização do estudo de extração.

#### 4.2. Peneiramento do cascalho

Uma massa de 200 g de cascalho foi utilizada para o peneiramento. O resultado aproximado das frações mássicas são foram:

- Cerca de 80% (160 g) para a fração com cascalho maior que 28 Mesh;
- Cerca de 10% para a fração com cascalho entre Mesh 16 e Mesh 28;
- Cerca de 10% para as demais frações.

Esse peneiramento foi feito somente para se ter uma fração homogênea para realizar as extrações. A granulometria do cascalho variará sempre pois dependerá da formação da rocha, da broca utilizada para fragmentar a rocha, do tratamento inicial feito no cascalho entre outros.

#### 4.3. Teor inicial de íons cloreto no cascalho

Os resultados da titulometria por  $\text{AgNO}_3$  e da titulometria potenciométrica expressam o resultado equivalente a uma extração em simples etapa realizada apenas com água. Os resultados da primeira foram calculados de acordo com a Equação 1 e podem ser encontrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Teor de cloretos livres (em g de cloreto/kg de cascalho) a partir da titulometria com  $\text{AgNO}_3$ .

	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

Fonte: Autor.

Os resultados da titulometria potenciométrica foram obtidos utilizando a equação 2. Os valores de cloretos livres podem ser observados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Teor de cloretos livres (em g de cloreto/kg de cascalho) a partir da titulometria potenciométrica.**

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

Fonte: Autor.

É possível afirmar que, a partir da análise comparativa feita entre os teores de cloretos livres encontrados elucidados nas Tabelas 4 e 5, o teor de cloretos livres medidos pelos dois métodos não diferem muito um do outro, apesar das diferentes condições de temperatura empregadas no experimento. Esse fato sugere que a temperatura empregada durante a extração sólido-líquido será um parâmetro que não influenciará de forma considerável o processo. A comparação entre os resultados obtidos pode ser observada na Tabela 6.

**Tabela 6 - Análise comparativa entre as diferentes técnicas de titulometria.**

	<b>Teor de cloreto (g/kg)</b>
<b>Tit. potenciométrica</b>	14,60
<b>Tit. por AgNO<sub>3</sub></b>	14,76
<b>Desvio padrão</b>	0,11

Fonte: Autor.

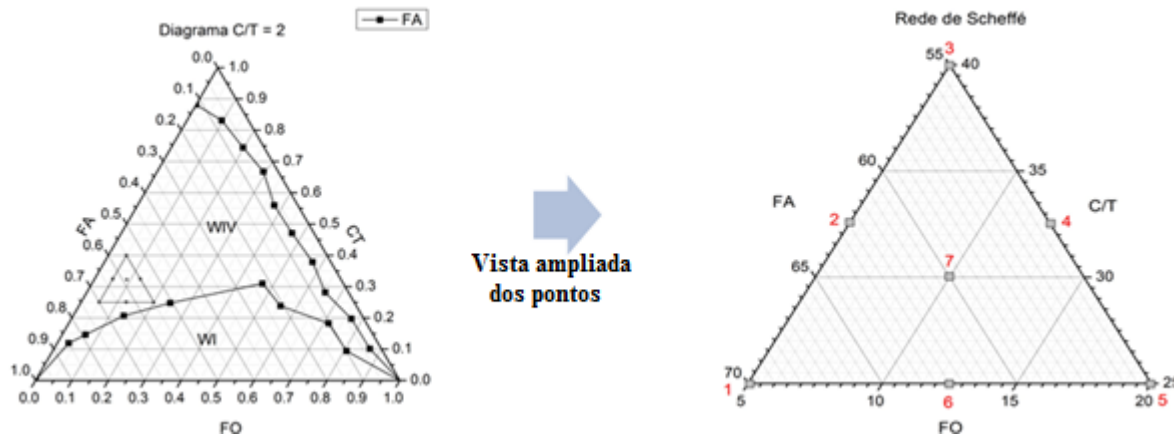
Conforme a proximidade encontrada entre os dois resultados e os baixos desvios padrões

experimentais, é possível concluir que o teor inicial de cloretos livres está em torno de 14,68 g/kg (média entre os dois resultados). Portanto, para os estudos posteriores, será utilizado o método da titulometria por  $\text{AgNO}_3$ , devido a maior praticidade e simplicidade do método.

#### 4.4. Extração sólido-líquido em simples etapa

A partir da escolha do diagrama pseudoternário com razão  $C/T = 2$ , os sete pontos da Rede de Scheffé foram escolhidos na região do diagrama que apresentava maior quantidade de água e menor quantidade de querosene. Essa escolha se deve ao fato de buscar a sustentabilidade do processo de extração, procurando sempre usar uma quantidade de óleo baixa para realização dos estudos. Os pontos escolhidos na Rede de Scheffé podem ser vistos na Figura 14 e os valores dos pontos mostrados na Tabela 7.

Figura 14 – Rede de Scheffé sendo representada no Diagrama  $C/T = 2$  (à esquerda) e os pontos da rede que foram analisados (à direita), indicados pelos números de 1 a 7.



Fonte: Autor.

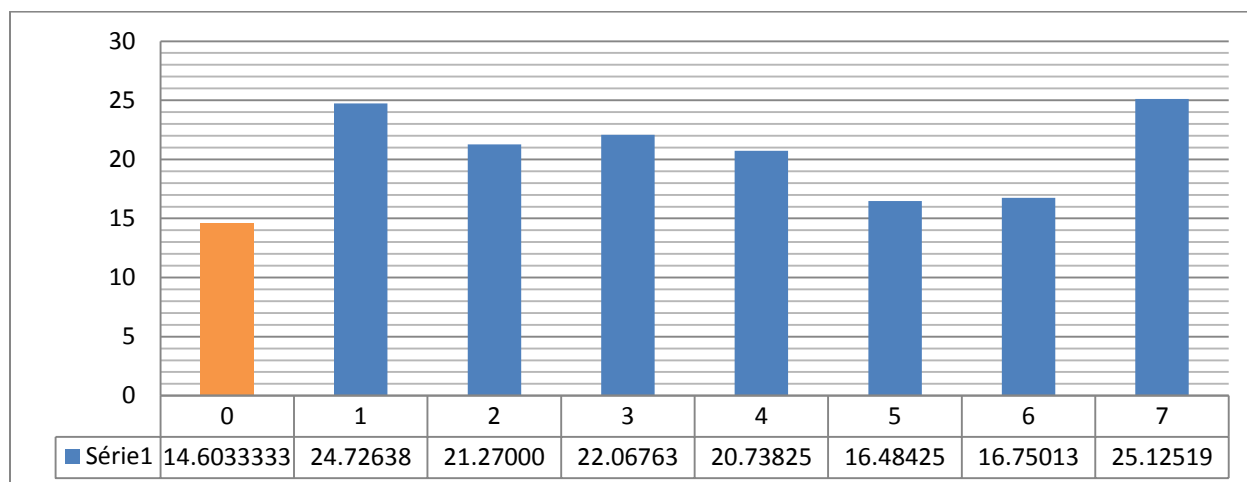
Tabela 7 - Composições, em fração mássica, dos pontos de microemulsão escolhidos na rede de Scheffé.

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	30,00	10,00	60,00
---	-------	-------	-------

Através da titulometria por  $\text{AgNO}_3$  e da Equação 1, foi possível calcular a concentração de cloretos extraídos pelos sete pontos da rede de Scheffé, podendo ser vistos na Figura 15.

**Figura 15 - 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  $\text{AgNO}_3$ ). Os valores abaixo das barras são o teor de cloreto no meio (em g de cloreto/kg de cascalho).**

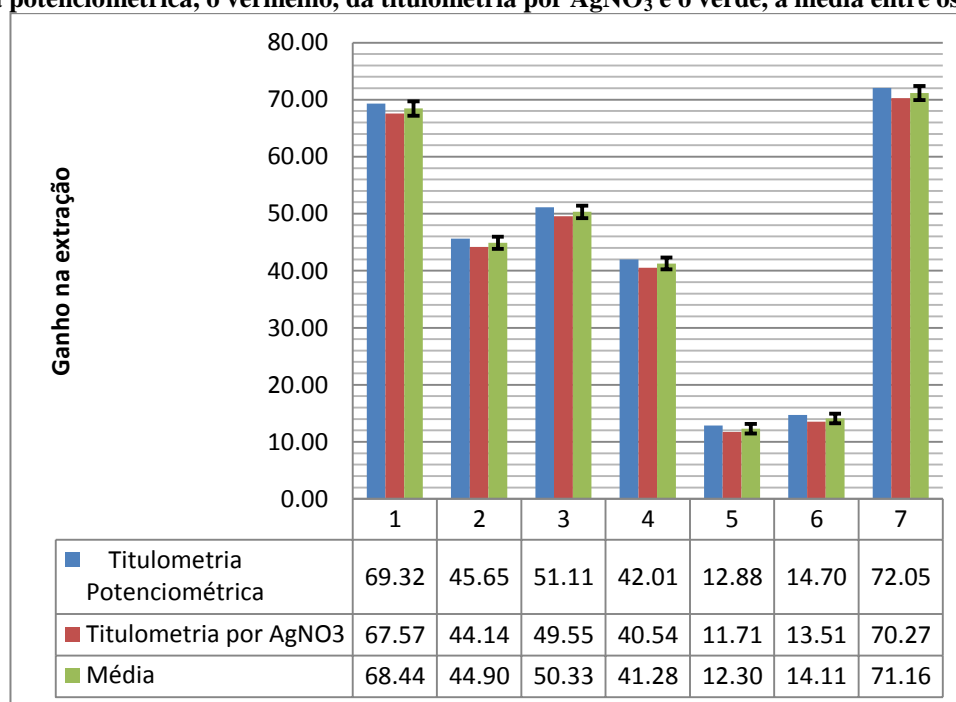


Fonte: Autor.

Analisando os resultados, observa-se que o sistema de extração utilizando microemulsão é melhor que o da água deionizada. A partir da Figura 15 e da tabela 7, observa-se que os primeiros pontos que contêm mais água (pontos 1, 2 e 3) e os pontos 4 e 7 foram os que obtiveram melhor resultado de extração. Mediante esses resultados, o ponto ótimo escolhido para a extração sólido-líquido foi o ponto 1, devido a ele possuir uma maior quantidade de água e uma menor quantidade de tensoativo, cotensoativo e óleo, além de possuir capacidade de extração equivalente aos demais. O uso desse ponto 1 usar mais água justifica-se também pela busca da maior sustentabilidade do processo, visto que o teor de óleo utilizado nesse ponto é menor que todos os outros.

Ainda em relação à extração em simples etapa, o aumento na capacidade de extração com microemulsão em relação à água foi calculado através da Equação 3 e pode ser observado no gráfico de barras da Figura 16 e na Tabela 8. Sabendo que o valor extraído pela água em estágio é de 14,60 g de cloretos/kg de cascalho, observa-se que o aumento na capacidade da extração em uma etapa utilizando microemulsão chega a ser de aproximadamente 72% em relação à água.

Figura 16 – Aumento na capacidade de extração da microemulsão em relação à água deionizada (em porcentagem). As barras azuis representam o ganho em relação ao teor de cloretos livres através do método da titulometria potenciométrica, o vermelho, da titulometria por  $\text{AgNO}_3$  e o verde, a média entre os dois.



Fonte: Autor.

Tabela 8 - Valores do aumento percentual da extração utilizando os pontos da rede de Scheffé (microemulsão) em relação à água.

Ponto	Ganho na extração (Método por titulometria potenciométrica)	Ganho na extração (Tit. por $\text{AgNO}_3$ )	Média	Desvio padrão
1	69,32	67,57	68,44	1,24
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	72,05	70,27	71,16	1,26

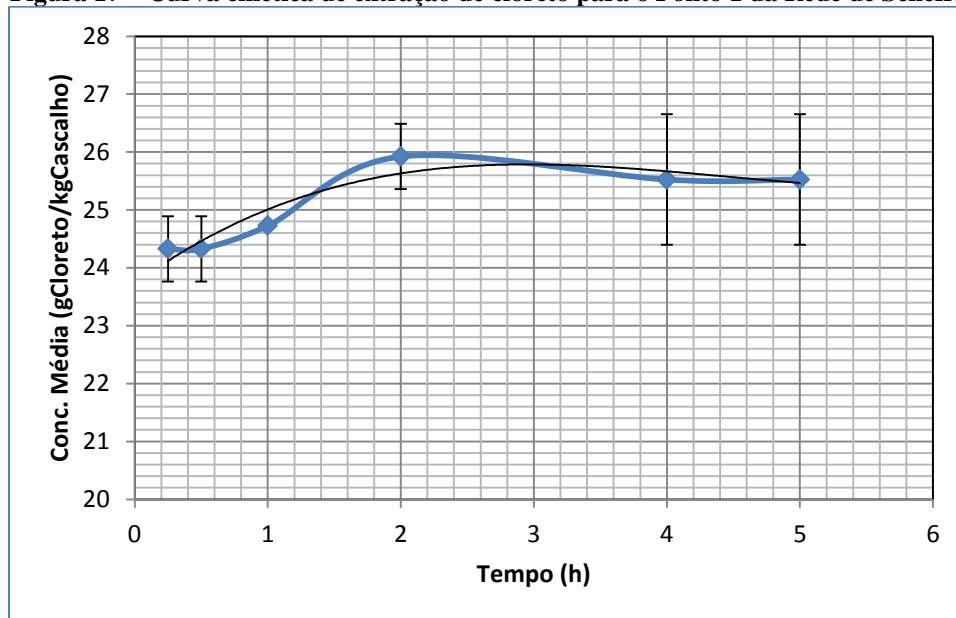
#### 4.5. Curva Cinética de Extração

Os valores de concentração da curva cinética foram obtidos da mesma maneira que foi a extração em simples etapa. O ponto da rede de Scheffé utilizado para a elaboração da curva foi o ponto 1, conforme explicado no item 3.4. A Figura 17 e a Tabela 9 mostram os resultados obtidos para a curva cinética.

Através da Figura 17, é possível observar que, a partir de 2h de extração, a microemulsão não consegue extrair mais cloreto algum do cascalho. A explicação disso se encontra no fato da microemulsão atingir o seu coeficiente de solubilidade à temperatura ambiente nesse tempo.

É possível ainda afirmar, através da Tabela 9, que a variação entre a extração feita em 15 min e a de 5 h é de somente 1,59 g de cloreto/kg de cascalho, aproximadamente, concluindo-se que o tempo de contato do solvente com o inerte nessa extração pode ser curto, já que o resultado final será praticamente o mesmo.

**Figura 17 – Curva cinética de extração de cloreto para o Ponto 1 da Rede de Scheffé.**



Fonte: Autor.

**Tabela 9 – Valores de concentração de cloreto livre no meio da curva cinética feita para o Ponto 1 da Rede de Scheffé.**

Tempo (h)	0,25	0,5	1	2	4	5
Conc. Média (gCloreto/kgCascalho)	24,32756	24,32756	24,72638	25,92281	25,524	25,524
Desvio padrão	0,564006	0,564006	0	0,564006	1,128012093	1,128012

Fonte: Autor.

Através da curva obtida na Figura 17, foi possível sugerir um modelo para extração utilizando o ponto 1 da rede de Scheffé. Dentre os modelos testados, o modelo mais aplicável foi o polinomial de 3º grau, obtendo o valor 0,894 para R<sup>2</sup>. A Equação 4 mostra esse modelo, com t sendo o tempo de extração em horas.

$$\text{loretos livres} \left( \frac{g}{kg} \right) = 0,0323 * t^3 - 0,4275 * t^2 + 1,6974 * t + 23,724 \quad \text{Equação 4}$$

#### 4.6. Otimização dos parâmetros de extração

Os parâmetros escolhidos para compor os níveis +1 e -1 da matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> estão descritos na Tabela 10. A matriz planejamento 2<sup>3</sup> com as variáveis resposta (em duplicatas) encontradas para cada uma das combinações, realizadas para a razão mássica de cascalho:microemulsão de 1:10, estão indicadas na Tabela 11.

Tabela 10 – Descrição dos níveis para a matriz planejamento 2<sup>3</sup>.

	Nível -1	Nível +1
Granulometria	16 mesh < x < 28 mesh	x > 28 mesh
Tempo de Contato	15 min	2 h
Agitação	Sem agit.	Com agit.

Tabela 11 - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> codificada e as suas variáveis resposta, em duplicatas.

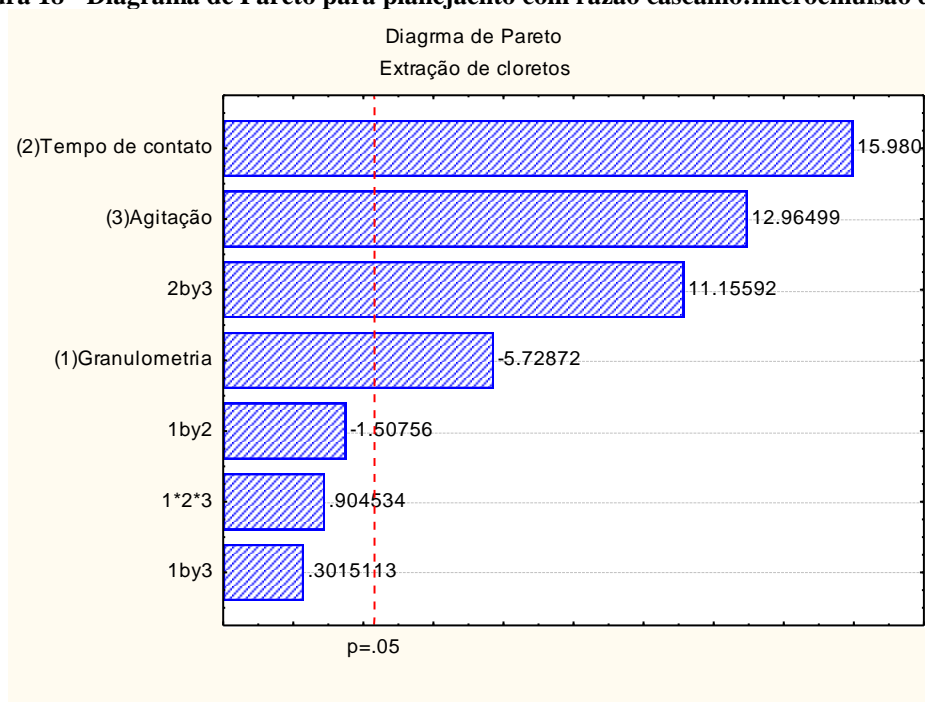
Experimento	Granulometria	Tempo de contato	Agitação	Cloreto extraído (g cloreto/ kg cascalho)	
1	-1	-1	-1	11,17	11,17
2	+1	-1	-1	9,57	7,98
3	-1	+1	-1	15,95	15,95
4	+1	+1	-1	11,17	9,57
5	-1	-1	+1	11,17	14,36
6	+1	-1	+1	9,57	9,57
7	-1	+1	+1	30,31	31,91
8	+1	+1	+1	25,52	28,71

A partir da análise do diagrama de Pareto da Figura 18, é possível afirmar que os três parâmetros, quando analisados individualmente, bem como o tempo de contato e a agitação

juntos, influenciam significativamente a extração de cloretos. Observa-se também que o tempo de contato é a variável resposta que mais interfere no processo. Quanto maior for o tempo de contato (até 2 h, conforme visto no resultado da Curva Cinética de Extração), maior também será a quantidade de cloreto extraída. Em se fazendo uma análise quantitativa, conclui-se que o processo sem agitação não apresenta resultados expressivos, ao se comparar com o processo com agitação.

Já analisando a granulometria, quanto menor for o tamanho do diâmetro médio do cascalho, maior será a quantidade extraída de íons cloretos, visto que a superfície de contato entre a microemulsão e o sólido aumenta.

**Figura 18 - Diagrama de Pareto para planejamento com razão cascalho:microemulsão de 1:10.**

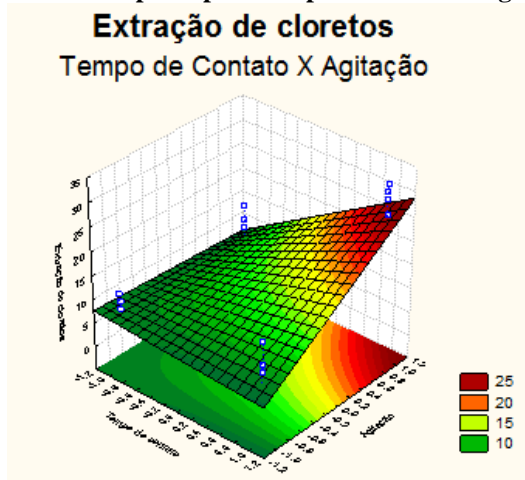


**Fonte: Autor.**

Foram construídas as superfícies de respostas, as quais mostram as combinações dos resultados indicados pelo diagrama de Pareto. A Figura 19 mostra que quando existir agitação e quanto maior for o tempo de contato, maior será a quantidade de cloretos a serem extraídos do sistema.



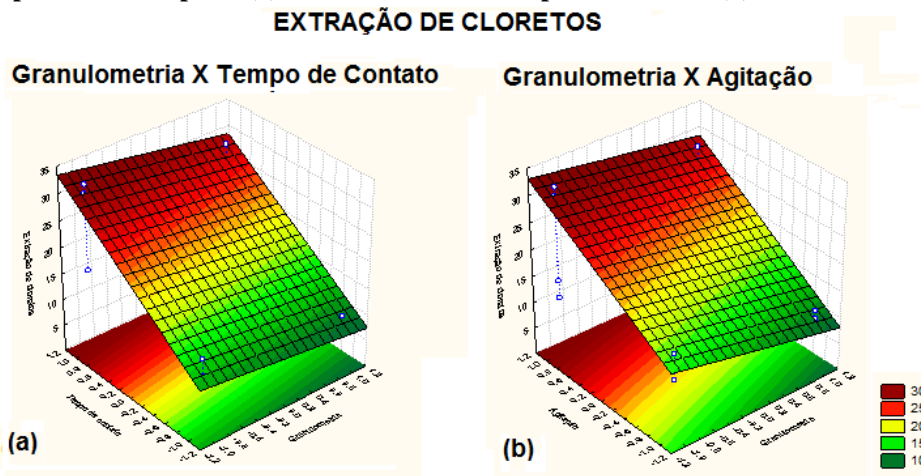
Figura 19 - Superfície de resposta para tempo de contato x agitação.



Fonte: Autor.

Quanto à superfície de contato da granulometria com o tempo de contato (Figura 20.a), observa-se melhores extrações quando há um maior tempo de contato da microemulsão com o cascalho com granulometria menor. Por fim, é possível observar um leve aumento na extração de cloreto quando existe agitação e se utiliza as menores granulometrias, conforme Figura 20.b.

Figura 20 - Superfície de Resposta (a) Granulometria X Tempo de contato e (b) Granulometria X Agitação.



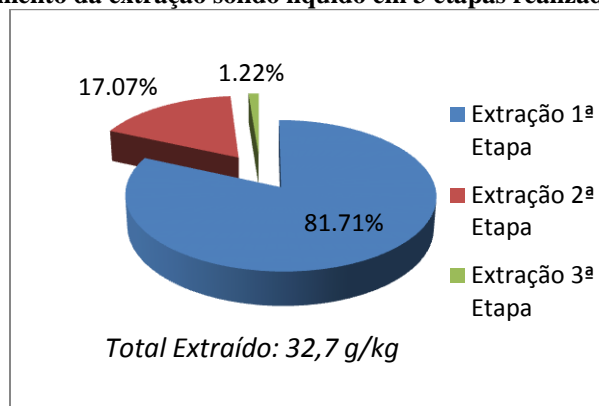
Fonte: Autor.

Sugere-se, portanto, a partir das análises das superfícies de respostas, que a extração de cloretos utilizando microemulsão seja realizada com agitação, nos maiores tempos de agitação e com as menores granulometrias.

#### 4.7. Extração sólido-líquido em n-etapas

As extrações sólido-líquido foram realizadas em 3 etapas, utilizando água deionizada e o ponto 1 da rede de Scheffé como solventes. O resultado obtido para a água nessas 3 etapas foi de 18,855 g de cloreto/kg de cascalho. Já para a microemulsão, o resultado obtido foi de 32,7 g de cloreto/kg de cascalho. O detalhamento do resultado dessa extração por etapas pode ser observado na Figura 21 e na Tabela 12.

**Figura 21 – Detalhamento da extração sólido líquido em 3 etapas realizada com microemulsão.**



Fonte: Autor.

**Tabela 12 - Valores de cloretos extraídos com microemulsão em cada uma das 4 etapas.**

	1ª Etapa da Extração	2ª Etapa da extração	3ª Etapa da Extração	4ª Etapa da Extração
Concentração de Cloretos (g/kg)	26,7204	5,5834	0,3988	0,0000
			Conc. Total (g/kg)	32,702625

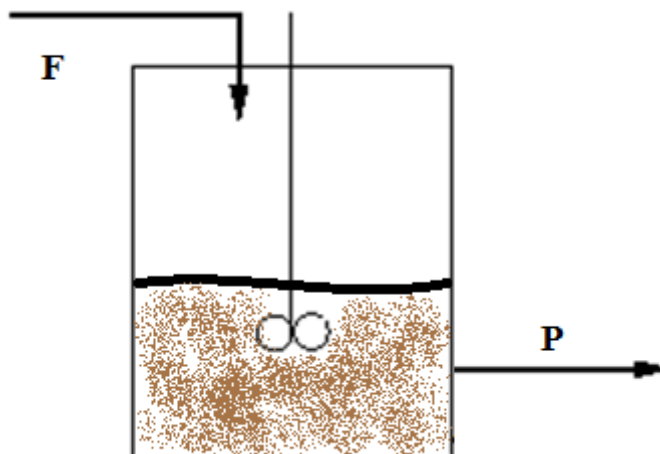
Fonte: Autor

Os resultados obtidos para essa extração mostram que a água deionizada, mesmo em três etapas de extração consecutivas, não é capaz de extrair o que a microemulsão consegue em apenas uma etapa. A utilização da microemulsão representa não somente um ganho na extração, mas também uma economia no tempo de realização desse processo.

#### 4.8. Sugestão de um modelo de reator para futuro scale-up do processo

A partir dos resultados obtidos e caso deseje-se aumentar a escala de extração do processo, sugere-se que seja usado um processo em batelada, em um tanque cilíndrico com agitação mecânica. A Figura 22 ilustra o esquema que deve ser testado.

Figura 22 – Esquema do modelo do separador proposto para extração de cloretos em maior escala.



Fonte: Autor.

O funcionamento desse separador iniciaria colocando a quantidade desejada de cascalho dentro dele e, em seguida, alimentando o reator com a quantidade de microemulsão (corrente F) necessária para que se atinja a razão entre cascalho:microemulsão desejada, encerrando essa alimentação após atingir esse valor.

Em seguida, o sistema deve ser colocado em agitação mecânica por 30 min. Ao fim desse processo, o sistema deve permanecer em repouso por cerca de 1 h ~ 2 h, ou até que todo o cascalho sedimente para o fundo do tanque cilíndrico.

Depois disso, o extrato dessa extração será retirado do tanque (corrente P) e, caso se deseje, uma nova etapa de extração pode ser iniciada. Caso não, o cascalho deve ser retirado do tanque e posto para secar.

# *CAPITULO 5*

## *Conclusão*

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, chega-se a conclusão que a microemulsão proposta possui capacidade extrativa de cloretos bastante significativa. Com a extração em simples estágio, a microemulsão foi capaz de extrair aproximadamente 31% (24,73 g de cloreto/kg de cascalho) a mais que máxima capacidade de extração da água deionizada, atingida com uma extração de três estágios (18,855 g de cloreto/kg de cascalho). Tal resultado aumenta para aproximadamente 73% ao se realizar uma extração em três etapas com a microemulsão.

Essa vantagem de extração da microemulsão em relação a água pode ser explicada devido ao fato que a primeira é capaz até de solubilizar íons cloretos intrínsecos a estrutura do cascalho, ou até mesmo outros tipos de cloretos (tais como cloretos orgânicos), enquanto que a água somente consegue extrair os íons cloretos que estão na superfície do material.

Além disso, através da análise dos parâmetros para otimização da extração (agitação, tempo de contato e granulometria), foi possível concluir que as menores granulometrias, a existência de agitação no sistema e os maiores tempos de agitação fornecerão uma melhor extração para o sistema. O tempo de contato da solução com o inerte (o cascalho), no entanto é limitado pelo coeficiente de solubilidade da microemulsão, visto que a partir de 2h com agitação, o solvente não mais consegue extrair cloretos do cascalho, devido a alcançá-lo.

Por fim, baseando-se nessas conclusões, sugere-se que esse cascalho tratado seja estudado na confecção de concreto, realizando testes de resistência à tensão, tração, torção e elasticidade do novo material para que assim seja verificado se o cascalho sem cloretos atende as necessidades do mercado de construção civil. Desse modo, poderá ser comprovada a utilidade do cascalho tratado e sua venda poderá ser iniciada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEX, T. C.; KUMAR, Rajesh; ROY, S. K.; MEHROTRA, S. P.. Towards ambient pressure leaching of boehmite through mechanical activation. **Hydrometallurgy**, Jamshdpur, Índia, v. 144-145, n. 1, p.99-106, 4 fev. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO, E. L.; FORTE; K. R.; LEITE, R.H.L.. 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.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Singapura: Mcgraw-hill, 1993.

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

OLIVEIRA, Anselmo Gomes de; SCARPA, Maria Virgínia; CORREA, Marcos Antonio; CERA, Luciana Flávia Rodrigues; FORMARIZ, Thalita Pedroni. Microemulsões: Estrutura e Aplicações como Sistema de Liberação de Fármacos. **Química Nova**, Araraquara, São Paulo, v. 27, n. 1, p.131-138, jun. 2004.

RADOJKOVIĆ, Marija; ZEKOVIĆ, Zoran; JOKIĆ, Stela; VIDOVIĆ, Senka; LEPOJEVIĆ, Žika; MILOŠEVIĆ, Svetlana. Optimization of Solid-Liquid Extraction of Antioxidants from Black Mulberry Leaves by Response Surface Methodology. **Food Technology Biotechnology**, Novi Sad, Serbia, v. 50, n. 2, p.167-176, 06 abr. 2012.

ROMERO, L.; KEUNCHKARIAN, S.; RETA, M.. Extraction of biogenic amines and their dansyl derivatives with reverse microemulsions of bis [2-ethylhexyl] sulphosuccinate (AOT) prior to high-performance liquid chromatographic determination. **Analytica Chimica Acta**, La Plata, Argentina, v. 565, n. 2, p.136-144, 21 abr. 2006.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira. **Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácidos e salinos, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados**. 2007, Natal.

RIZZON, Ana Carina. **Determinação do Coeficiente de Difusão de Cloretos e da Vida Útil de Projeto de Concretos Moldados com Cimento Portland Branco**. 2006. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, ULBRA, Canoas, 2006.

SONG, Guanqun; LU, Chao; LIN, Jin-ming. Application of surfactants and microemulsions to the extraction of pyrene and phenanthrene from soil with three different extraction methods. **Analytica Chimica Acta**, Pequim, China, v. 596, n. 2, p.312-318, 23 jul. 2007.

ZÁRATE-GUTIÉRREZ, R.; LAPIDUS, G. T.. Anglesite (PbSO<sub>4</sub>) leaching in citrate solutions. **Hydrometallurgy**, Cidade do México, México, v. 144-145, n. 1, p.124-128, abr. 2014.