

Monografia de Graduação

Remoção do óleo em água produzida por filtração em meio poroso utilizando tensoativo

Francisco Sarvio da Costa Câmara

Natal, Janeiro de 2013

FRANCISCO SARVIO DA COSTA CÂMARA

**REMOÇÃO DO ÓLEO EM ÁGUA PRODUZIDA POR FILTRAÇÃO EM MEIO
POROSO UTILIZANDO TENSOATIVO**

Orientador: Dr. Eduardo Lins de B. Neto

NATAL-RN

2013

MONOGRAFIA

Aluno: Francisco Sarvio da Costa Câmara

Matrícula: 2008023567

Curso: Engenharia Química

Semestre/Ano: 9º/2013

Tema: Remoção do óleo em água produzida através de extração utilizando tensoativo em conjunto com filtração em meio poroso.

Objetivos pretendidos: Estudar um método de tratamento de água de produção com o emprego de um tensoativo iônico (aniônico), e depois desta avaliação fazer um estudo da combinação do emprego do tensoativo seguido por uma filtração em meio poroso.

____/____/____

Eduardo Lins de B. Neto
Professor Orientador

____/____/____

Francisco Sarvio da Costa Câmara
Aluno

____/____/____

Lair Pereira de Carvalho
Coordenador do Curso

Esté trabalho é dedicado:

A Deus, por ter me proporcionado a
oportunidade de concluir este Projeto.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a DEUS, por conceder - me a oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais, Francisco das Chagas e Maria Gorete, pelos ensinamentos e o incentivo à formação de maneira geral.

Aos irmãos Francisco Saulo e Samela Sayara, pelo entusiasmo com que esperam a minha formação acadêmica.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Lins de B. Neto pela dedicação e contribuição, para a concretização deste trabalho.

Aos meus amigos do curso de Engenharia Química, pelas trocas de experiências e companheirismo durante todo o curso.

Aos professores e funcionários do DEQ/UFRN, pela participação em minha formação profissional e pessoal.

A Agência Nacional de Petróleo-ANP, pela concessão da bolsa e pelo fomento à capacitação de recursos humanos na área de petróleo e gás natural.

Câmara, Francisco Sarvio da Costa - Remoção do óleo em água produzida por filtração em meio poroso utilizando tensoativo. Trabalho de conclusão de curso, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos–PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e gás, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO: Com o reconhecido crescimento da indústria petroquímica são necessários novos métodos que busquem cada vez mais a eficiência da produção do petróleo. Ultimamente, o enfoque é a otimização desse processo e o descarte de seus resíduos de forma que agrida o mínimo possível o meio ambiente. Neste âmbito, o poluente mais relevante é a água produzida juntamente com o petróleo, por conter geralmente metais pesados, partículas de óleo em suspensão, alto grau de salinidade, entre outros agentes. Assim, o trabalho visa focar a eficiência da remoção do óleo na água, em que atualmente a indústria almeja viabilidade econômica em afinidade com a produção em diversos setores. Dessa forma, o presente trabalho, tenta englobar esses pontos, onde foram analisadas situações, em que a indústria pode obter eficiência e lucro em parceria e em paralelo trabalhar com uma tecnologia limpa, contribuindo com o meio ambiente. Com a extração de óleo residual presente na água de produção através de tensoativos, além de deixar a água de produção nas condições adequadas para o descarte sem que venha gerar impactos ambientais, podemos também reutilizá-la para outros processos na indústria de petróleo, como por exemplo, a injeção de vapor em poços, obtendo com isso eficiência e lucro e em paralelo trabalhando com uma tecnologia limpa.

Palavras Chaves:

- Petróleo, Água Produzida, Tensoativos e Filtração.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Água Produzida	14
2.1.1. Compostos dissolvidos na água produzida	16
2.1.1.1. Compostos Inorgânicos	16
2.1.1.2. Compostos Orgânicos	17
2.1.1.3. Produtos químicos adicionados	17
2.2. Tratamento da água produzida	18
2.2.1. Separação óleo/água/gás	18
2.2.2. Métodos de remoção de compostos dispersos	20
2.2.2.1. Flotação	20
2.2.2.2. Hidrociclones	21
2.2.2.3. Tanques Gravitacionais	22
2.2.3. Métodos de remoção de compostos dissolvidos	22
2.2.3.1. Precipitação	23
2.2.3.2. Troca Iônica	23
2.2.3.3. Adsorção em carvão Ativado	23
2.2.3.4. Adsorção em zeólitos sintéticos	23
2.2.3.5. Filtração por membrana	24
2.2.3.6. Borbulhamento com Gás	24
2.2.3.7. Tratamento Biológico	24
2.3. Tensoativos	25
2.3.1. Classificação dos Tensoativos	25
2.3.1.1. Tensoativos Aniônicos	26
2.3.1.2. Tensoativos Catiônicos	26
2.3.1.3. Tensoativos Anfóteros	27
2.3.1.4. Tensoativos Não-iônicos	27
2.3.2. Propriedades dos tensoativos	28
2.3.2.1. Micelização	28
2.3.2.2. Ponto Krafft	29
2.4. Extração conjugada de metais e óleo utilizando tensoativos	30

3. Metodologia Experimental	32
3.1. Equipamentos Utilizados	32
3.2. Reagentes	32
3.3. Obtenção da água produzida sintética	33
3.4. Obtenção da solução padrão do sabão base (SB)	34
3.5. Obtenção da solução padrão de cálcio (Ca)	34
3.6. Processo de extração utilizando tensoativo	34
3.7. Processo de filtração em leito poroso	36
3.7.1. Filtração sem extração utilizando tensoativo	37
3.7.2. Filtração com extração utilizando tensoativo	37
3.8. Coletas e análises das amostras	37
4.1. Resultados e Discussões	39
4.1. Avaliação do processo de extração com tensoativo	39
4.2. Avaliação da filtração sem extração utilizando tensoativo	41
4.2.1. Determinação da resistência da torta e do meio	42
4.3. Avaliação da filtração com extração utilizando tensoativo	45
4.3.1. Determinação da resistência da torta e do meio	46
4.4. Comparação da filtração com tensoativo e sem tensoativo	48
5.0. Conclusão	50
6.0. Referências Bibliográficas	51

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação dos fluidos no reservatório. Água salina, óleo e gás	15
Figura 2.2: Incrustação provocada pela água produzida	15
Figura 2.3: Esquema de um separador bifásico	18
Figura 2.4: Esquema de um separador trifásico	19
Figura 2.5: Esquema do tratamento da água produzida	19
Figura 2.6: Flotador por ar dissolvido	21
Figura 2.7: Esquema de fluxo de fluidos no hidrociclone	21
Figura 2.8: Disposição dos fluidos em um tanque de lavagem	22
Figura 2.9: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo	25
Figura 2.10: Representação dos tensoativos	26
Figura 2.11: Estrutura molecular do tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio	26
Figura 2.12: Estrutura molecular do tensoativo catiônico brometo de centilpiridina	26
Figura 2.13: Estrutura molecular do tensoativo anfótero dipalmitolfosfatidilcholine	27
Figura 2.14: Estrutura molecular do tensoativo não iônico polioxietileno (4) laurileter	27
Figura 2.15: Representação das micelas inversas e diretas	28
Figura 2.16: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa	29
Figura 2.17: Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de grafft	29
Figura 2.18: Representação da interação do tensoativo com as gotículas de óleo disperso na água	30
Figura 2.19: representação da interação do tensoativo com os íons de metal e as gotículas de óleo disperso na água, formando uma estrutura dos flocos carregados com óleo	30
Figura 3.1: Agitador homogeneizador (Turrtec – TE 102, Tecnal)	33
Figura 3.2: Floco formado após a água ser tratada com tensoativo	36
Figura 3.3: Sistema de filtração montado na Nupeg-UFRN	36

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Concentração média de ânions em água produzida e água do mar	16
Tabela 3.1: Equipamentos utilizados	32
Tabela 3.2: Composição dos óleos bases utilizados na pesquisa	32
Tabela 3.3: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 1)	34
Tabela 3.4: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 2)	35
Tabela 3.5: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 3)	35
Tabela 3.6: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 4)	35
Tabela 4.1: 1° Filtração com faixa granulométrica de 8 mesh	41
Tabela 4.2: 2° Filtração com faixa granulométrica de -8+16 mesh	42
Tabela 4.3: 3° Filtração com faixa granulométrica de 28 mesh	42
Tabela 4.5: Valores da resistência da torta (α) e da resistência do meio (R_m)	44
Tabela 4.6: 1° filtração com extração na faixa granulométrica de (8 mesh)	45
Tabela 4.7: 2° filtração com extração na faixa granulométrica de (-16+8 mesh)	45
Tabela 4.8: 3° filtração com extração na faixa granulométrica de (28 mesh)	45
Tabela 4.9: Valores da resistência da torta (α) e da resistência do meio (R_m)	48
Tabela 4.10: Comparação das filtrações (8 mesh)	49
Tabela 4.11: Comparação das filtrações (-16+8 mesh)	49
Tabela 4.12: Comparação das filtrações (28 mesh)	50

Lista de Gráficos

Gráfico 4.1: Percentual de extração de óleo do 1° experimento	39
Gráfico 4.2: Percentual de extração de óleo do 2° experimento	39
Gráfico 4.3: Percentual de extração de óleo do 3° experimento	40
Gráfico 4.4: Percentual de extração de óleo do 4° experimento	41
Gráfico 4.5: 1° Filtração com faixa granulométrica de 8 mesh	43
Gráfico 4.6: 2° Filtração com faixa granulométrica de -8+16 mesh	43
Gráfico 4.7: 3° Filtração com faixa granulométrica de 28 mesh	44
Gráfico 4.8: 1° filtração com extração na faixa granulométrica de (8 mesh)	46
Gráfico 4.9: 2° filtração com extração na faixa granulométrica de (-16+8 mesh)	47
Gráfico 4.10: 3° filtração com extração na faixa granulométrica de (28 mesh)	47

Lista de Símbolos

C_{i_o} – Concentração inicial de óleo

C_{f_o} – Concentração final de óleo

$\%E_o$ – Percentual de extração de óleo

ΔV – Variação do volume

Δt – Variação do tempo

$\Delta t/\Delta V$ – Taxa de variação do tempo com o volume

V – Volume acumulado

t – Tempo

A – Área

ΔP – Variação da Pressão

μ – Viscosidade

α – Resistência da torta

R_m – Resistência do Meio Filtrante

C – Concentração inicial do óleo no meio filtrante

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial torna oportuno o avanço tecnológico viabilizando métodos eficientes para resolução de problemáticas distintas a cada setor industrial. Assim, na indústria de petróleo se reconhece a condição do efluente residual gerado de forma exponencial, sabendo que este é nocivo ao meio ambiente, diante desta situação se faz necessário desenvolver e aprimorar métodos de tratamento para todos esses resíduos. Podemos destacar a quantidade de águas de produção geradas em todas as etapas do processo, desde a produção do óleo até seu refino, esta água apresenta alto teor de óleo, sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos que são altamente nocivos aos seres humanos e a fauna.

Há uma diversidade de métodos de tratamento para as águas de produção, entre eles: vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação, centrifugação e utilização de hidrociclones, podendo haver combinação destes. Assim, as petroleiras são obrigadas pela legislação ambiental e pelas agências fiscalizadoras a tratar toda a água produzida que produzem seja ela para descarte em corpos d'água ou para injeção nos reservatórios de hidrocarbonetos, com a finalidade principal de mantê-los pressurizados, aumentando os níveis de recuperação de óleo e gás.

Atualmente a flotação tem mostrado bastante eficiência, pois os outros métodos não conseguem remover grande parte do óleo emulsionado devido ao diâmetro crítico das gotas de óleo, enquanto que ela separa as partículas baseado no contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo. Como as fases de gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tenderão a ascender naturalmente.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, nº 357/2005, estabelece que para o descarte em corpos receptores o teor de óleos e graxas não deve ser superior a 20 mg/L. Especificamente para descarte em atividades *offshore* aplica-se a resolução 393/2007 do CONAMA, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Para injeção em campos produtores o limite do TOG não deverá exceder as 5 mg/L.

Diante deste contexto o presente trabalho tem por objetivo estudar um método de tratamento de água de produção com o emprego de um tensoativo e depois desta avaliação fazer um estudo da combinação do emprego do tensoativo seguido por uma filtração em meio poroso. Assim, o trabalho visa enfatizar a eficiência da remoção do óleo e metais presentes na água produzida, onde atualmente a indústria almeja viabilidade econômica em afinidade com a produção, em diversos setores, obtendo eficiência e lucro em parceria e em paralelo trabalhando com uma tecnologia limpa, contribuindo com o meio ambiente.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Estudar a influência do tensoativo na redução do TOG da água produzida;
- Encontrar uma concentração ótima de tensoativo para que se tenha uma máxima eficiência na extração do óleo;
- Estudar a influência de remoção de óleo na água produzida através de um processo de extração utilizando tensoativo em conjunto com uma filtração.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Água Produzida

O termo água de produção é dada a toda água produzida (carreada) junto com o óleo, sendo originária da formação geológica (água de formação) ou água de injeção de água dos processos de recuperação de petróleo (FERNANDES JR., 2002).

Água produzida é responsável pelo maior volume único de resíduos gerados pela indústria de petróleo e gás. Estas águas são produzidas simultaneamente durante a produção de petróleo e gás natural, em operações onshore e offshore. A quantidade de água produzida gerada é dependente do método de recuperação, e a natureza da formação (TELLEZ, 2002). O volume de efluente gerado está ligado diretamente ao mecanismo natural e artificial de produção, bem como o estágio de vida do campo de produção.

Ramalho (2008) explica que, no mecanismo natural, a água é encontrada naturalmente na formação geológica produtora, devido à existência de aquíferos subjacentes ao petróleo, devido à água conata, residente nos poros da rocha reservatórios. No mecanismo artificial, quando o poço estar depletando, a água é injetada artificialmente, para manter as condições de pressão do reservatório, forçando o petróleo a migrar. Esse método é conhecido por recuperação secundária de petróleo (ou recuperação convencional), é um método utilizado no aumento do fator de recuperação de um campo, sendo, em alguns casos, responsável pela viabilidade econômica do seu projeto de desenvolvimento.

Veil (2004) explica que, a origem da água produzida se dá nas formações subterrâneas produtoras, que geralmente são permeadas por diferentes fluidos, tais como óleo, gás e água com alto teor de salinidade. O hidrocarboneto presente no poro da rocha está saturado com uma água com alto teor de sal. Os hidrocarbonetos com menor densidade são deslocados para as armadilhas geológicas pela salmora existente na própria formação. Por último a rocha reservatório acumula à água salina e os hidrocarbonetos (óleo e gás). Existem três fontes de água salina: aquela que está presente nos aquíferos subjacentes à zona produtora de petróleo, a que se desloca no interior da zona produtora e a que é oriunda de fluidos injetados na formação com objetivo de aumentar a produção. A mistura de água salina com hidrocarbonetos quando chega à superfície recebe o nome de “água de formação” ou “água produzida”.

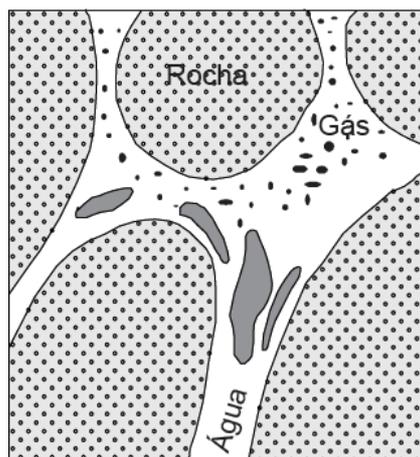


Figura 2.1: Representação dos fluidos no reservatório. Água salina, óleo e gás

Oliveira & Oliveira (2000) explica que, os componentes da água de produção, geralmente, incluem minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Partes destes compostos dissolvidos são bastante refratários aos processos de tratamento convencionais. Diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre estes fatores destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção.

Fernandes Jr. (2002), destaca que, a água produzida é salina (salmora) e contém sólidos dispersos (areia, argila, lodo, outros silicatos, gipsita) e teores de sais variando de 15.000mg/L a 300.000mg/L.



Figura 2.2: Incrustação provocada pela água produzida.

Oliveira (1995) explica que, pode-se classificar a presença de óleo em solução aquosa sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e dissolvido. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150µm. Este tipo de dispersão é facilmente removido por meios de processos convencionais de separação gravitacionais. Contudo, a separação nesse caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50µm, o que dificulta a separação por meios gravitacionais. Geralmente o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como: a centrifugação ou flotação, associado ao uso de produtos químicos. Finalmente o óleo pode está dissolvido na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de tratamentos químicos especiais tais como: precipitação, troca iônica, tratamento biológico, filtração por membrana, adsorção em zeólitos sintéticos, adsorção em carvão ativado e stripping, que é o borbulhamento de gás.

2.1.1. Compostos dissolvidos na água produzida

2.1.1.1. Compostos Inorgânicos

As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. As concentrações médias de constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 2.1: Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.

Íon (concentração)	Água Produzida		Água do Mar
	Mundo	Mar do Norte	Mundo
Bicarbonato (mg/L)	771	615	28
Cloreto (g/L)	60,9	44,6	19
Sulfato (mg/L)	325	814	900
Sulfeto (mg/L)	140	-	-
Nitrato (mg/L)	1	1	0,67
Fosfato (mg/L)	0	0	0,09

Fonte: E&P Fórum, 1994.

Oliveira e Oliveira (2000) explicam que, além destes íons, estas águas também contêm traços de vários metais pesados. Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas nos campos de petróleo estão normalmente associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. A radioatividade dessas águas se deve a presença de traços dos íons de K^{40} , U^{238} , Th^{232} , Ra^{226} e Ra^{228} . Em presença dos ânions SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , o Ra^{226} pode coprecipitar com os cátions Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} , formando incrustações radioativas nas tubulações e facilidades de produção.

2.1.1.2. Compostos Orgânicos

Oliveira e Oliveira (2000) explicam que, os compostos orgânicos naturais presentes nas águas produzidas podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves ($< C5$), pois são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil. Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, são relativamente solúveis na água, estando ainda presentes em pequenas quantidades os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares de alto peso molecular. Os compostos aromáticos juntamente com os alifáticos, constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida. Os compostos polares, como os fenóis, também são relativamente solúveis na água. Todavia, como estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos.

2.1.1.3. Produtos químicos adicionados

Oliveira e Oliveira (2000) explicam que, além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos é adicionada durante o processo de produção. Os produtos químicos são, geralmente, chamados de aditivos e são empregados para resolver ou prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção tem uma necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico-químicas. Os principais aditivos adicionados durante o processo de produção de petróleo são: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento da água

(coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes.

2.2. Tratamento da água produzida

Tomas (2004) explica que, a quantidade de água produzida associada com óleo varia muito, podendo até alcançar valores na ordem de 50% em volume ou até mesmo próximo de 100% ao fim da vida econômica dos poços. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção ou descarte.

2.2.1. Separação óleo/água/gás

Thomas (2004) explica que, a produção offshore primeiramente trata as misturas óleo/água por meio de separação mecânica dos fluidos. Os fluidos produzidos (água/óleo/gás) passam, inicialmente, por separadores, que podem ser bifásicos ou trifásicos, atuando em série ou paralelo. No separador bifásico (figura 2.3) ocorre a separação gás/líquido, enquanto que no separador trifásico (figura 2.4) ocorre, também, a separação óleo/água.



Figura 2.3: Esquema de um separador bifásico.

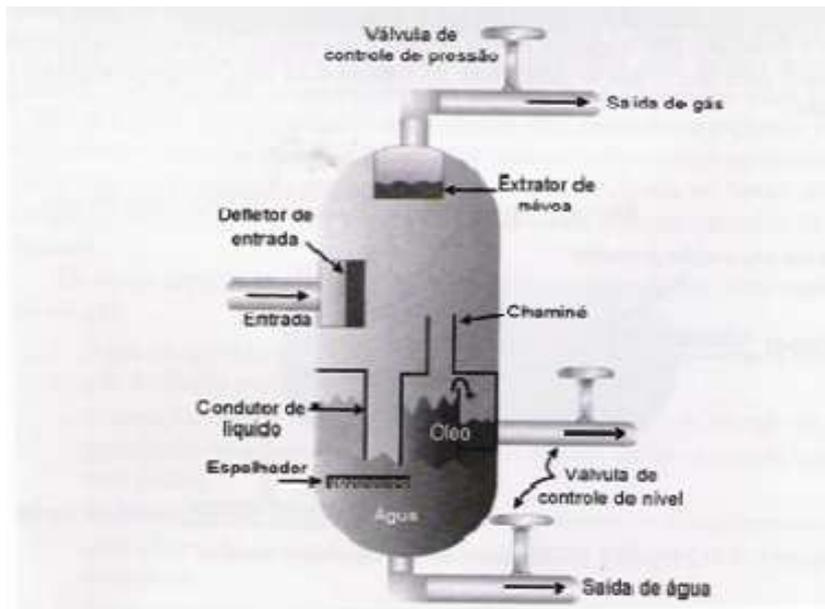


Figura 2.4: Esquema de um separador trifásico.

Thomas (2004) explica que, nas plataformas marítimas, a água proveniente dos separadores e tratadores de óleo é enviada para um vaso degaseificador, com a função de remover traços de gás ainda presentes no líquido. Em seguida a água passa por um separador água/óleo e finalmente em um tubo de despejo. Depois da remoção da maior parte do óleo, a água produzida é tipicamente descartada abaixo da superfície do mar (Figura 2.5). Todo o óleo recuperado nessas etapas é recolhido em um tanque para sua recuperação.

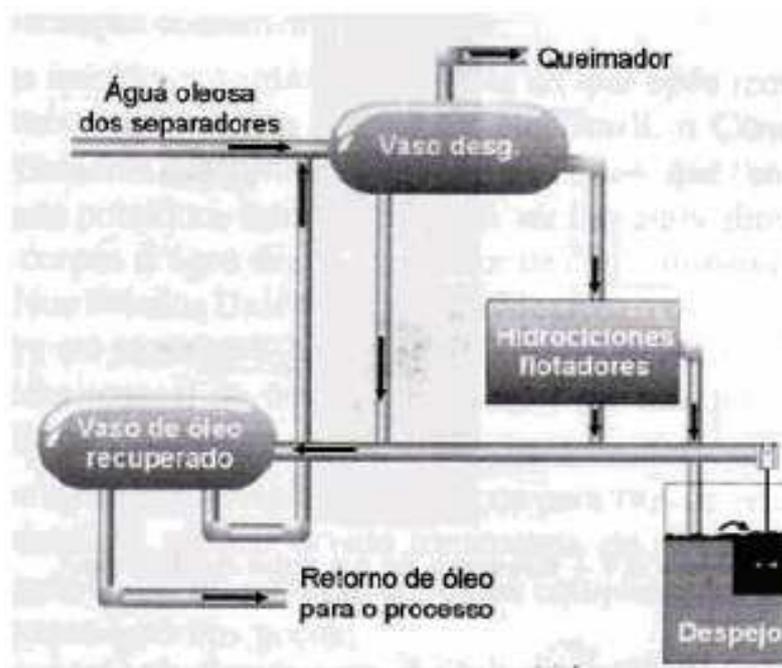


Figura 2.5: Esquema do tratamento da água produzida.

2.2.2. Métodos de remoção de compostos dispersos

Neste caso são utilizados tanques de decantação de maiores dimensões e tempo de repouso, tornado a separação mais eficiente. Ao final do processo de separação gravitacional, a água produzida ainda possui uma elevada concentração de hidrocarbonetos que precisam ser removidos antes do seu descarte.

Dentre os processos convencionais de tratamento, citam-se os vasos gravitacionais, os sistemas de filtração em meio granular, a flotação por gás dissolvido ou induzido, a centrifugação e o emprego de hidrociclones. Na prática, estes métodos são utilizados de forma combinada para aumentar a eficiência do tratamento.

2.2.2.1. Flotação

Flotação é um dos processos de separação óleo/água atualmente mais utilizados pela indústria do petróleo. A flotação remove apenas resíduos particulados, óleos e graxas, sendo o processo pouco eficiente para remoção de sais e metais, uma vez que a separação é gravitacional.

O processo de separação de emulsões por flotação está baseado na ocorrência de contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo. Esse método é bastante empregado no tratamento da água produzida tanto em terra como no mar.

Como as fases gás e o óleo são menos densas do que a água, ambas tenderam a ascender naturalmente. Contudo, como a densidade do gás é muito menor do que a densidade do óleo, é de se esperar que as bolhas ascendam com uma velocidade maior do que as gotas de óleo. Essa diferença possibilita a ocorrência do contato bolha-gota. As partículas de óleo e sólidos suspensos são carregadas pelas bolhas de ar para a superfície do flotor de onde são removidas.

A flotação pode ser por gás induzido (FGI) ou por gás dissolvido (FGD). Na primeira o gás é introduzido no efluente a ser tratado através de um tubo com um dispersor na extremidade normalmente as bolhas produzidas possuem um diâmetro de $10^4 \mu\text{m}$. Na segunda parte do efluente a ser tratado é previamente saturada com gás (ar) sob pressão em um reator de saturação. Em seguida o efluente saturado de ar sofre despressurização em uma câmara de flotação. O diâmetro das bolhas produzidas é inferior a $10^2 \mu\text{m}$.



Figura 2.6: Flotador por ar dissolvido.

2.2.2.2. Hidrociclones

Os hidrociclones são equipamentos destinados à separação líquido-líquido aplicados em larga escala para separação do óleo/água, podem ser do tipo vertical ou horizontal (figura 2.7). Por equipamentos compactos e não sofrerem influencia do balanço provocado pelas marés são largamente aplicados nas plataformas ou navios de produção *FPSO*.

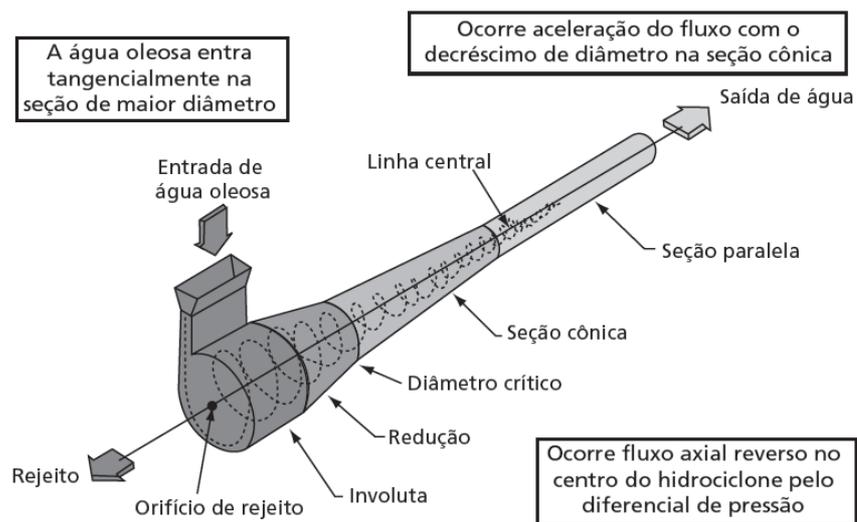


Figura 2.7: Esquema de fluxo de fluidos no hidrociclone.

A água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro do hidrociclone e direcionada internamente em fluxo espiral em direção ao

trecho de menor diâmetro. O fluxo é acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Devido ao seu formato cônico e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre na parte central do equipamento um fluxo axial reverso. Esta fase líquida central contendo óleo em maior proporção é chamada rejeito (THOMAS, 2001).

A principal desvantagem desse tipo de tratamento é que nos sistemas marítimos o pouco tempo de residência faz com que parte do óleo emulsionado não seja removido e consequentemente não atingindo os valores exigidos pela legislação (TOG < 29 mg/L).

2.2.2.3. Tanques Gravitacionais

Os tanques gravitacionais ou tanques de lavagem como são conhecidos, são tanques com chincanas internas. Antes da entrada da emulsão no tanque esta recebe é dosado um tensoativo desemulsificante para auxiliar na quebra da emulsão. O corrente líquida entra no tanque e lá permanece durante um determinado tempo chamado de tempo de residência. Com o decorrer do tempo parte da água é separada do óleo por efeito gravitacional. Em geral os tanques gravitacionais por si so não conseguem baixar suficientemente TOG da água produzida para adequa-la aos padrões exigidos pelos órgãos ambientais. Mais dão uma boa contribuição quando é aplicado em conjunto com outras técnicas.

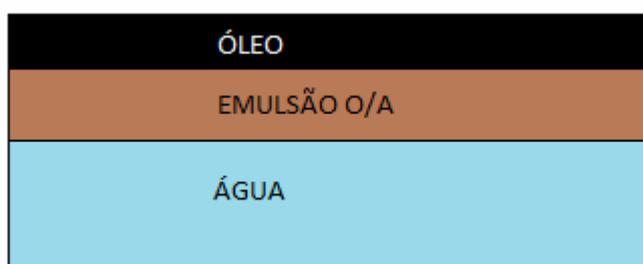


Figura 2.8: Disposição dos fluidos em um tanque de lavagem.

2.2.3. Métodos de remoção de compostos dissolvidos

Existem tecnologias que podem ser aplicadas para a remoção de alguns compostos específicos dissolvidos em águas produzidas. Apresentam-se abaixo tecnologias aplicadas na remoção de metais pesados, compostos orgânicos e produtos químicos dissolvidos em áreas offshore.

2.2.3.1. Precipitação

Através da precipitação remove-se os metais pesados na forma de hidróxidos ou carbonatos, na faixa de pH entre 8,5 e 9,5. Nestas condições a concentração de metais ainda em solução, é relativamente baixa, atendendo na maioria dos casos, às exigências da legislação ambiental. Para o processo de retirada de Ca^{2+} , Mg^{2+} e outros metais, realizado por precipitação química. Faz-se uso da cal (CaO) para elevar o pH da água fornecendo a alcalinidade necessária e o carbonato de sódio (Na_2CO_3), fornecendo a alcalinidade para a reação e também os íons carbonatos necessários. (FERNANDES, 1995; HANSEN, 1994).

2.2.3.2. Troca Iônica

A troca iônica consiste em fazer a água atravessar uma resina catiônica que captura os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e outros, substituindo-os por íons que formarão compostos solúveis e não prejudiciais ao homem, tais como o Na^+ . As resinas possuem limites para a troca iônica, ficando saturadas no referido metal. Esta saturação recebe o nome de ciclo e este, depois de completado, deve ser feito a regeneração da resina, que ocorre com a adição de NaCl (NUNES, 2008).

2.2.3.3. Adsorção em carvão Ativado

Remoção de compostos orgânicos e alguns metais pesados utilizando carvão ativado têm como base o processo de adsorção, no qual os compostos aderem a superfície dos grãos de carvão ou ficam presos dentro dos poros destes grãos. O material adsorvido pode ser removido, sempre que for necessário, permitindo a reutilização do carvão. O carvão ativado tem uma elevada superfície de contato por unidade de massa, maximizando assim sua capacidade de adsorção (NUNES, 2008).

2.2.3.4. Adsorção em zeólitos sintéticos

Os zeólitos atuam da mesma forma que as resinas de troca iônica empregados na adsorção de compostos orgânicos dissolvidos nas águas produzidas. Utiliza-se o processo em leito fixo e antes da passagem da água produzida através do leito adsorvedor é necessária a remoção do óleo disperso e dos sólidos em suspensão. A temperatura da água produzida deve ser mantida próxima à temperatura ambiente e a etapa de regeneração do leito requer primeira a retirada da umidade por evaporação.

Posteriormente, os compostos orgânicos são removidos pela passagem da fase gasosa aquecida a temperaturas entre 200 °C e 300 °C. A fase gasosa é resfriada a 20 °C e as fases líquidas (orgânica e aquosa) condensadas são separadas. (FERNANDES, 1995; HANSEN, 1994).

2.2.3.5. Filtração por membrana

Consegue-se teoricamente uma boa remoção de compostos dissolvidos utilizando-se as membranas de nanofiltração (até 0,0008m) e osmose reversa (até 0,0001m). A osmose reversa opera sob elevadas pressões, a nanofiltração apresenta-se como um processo de filtração de maior potencial de aplicação na remoção de compostos dissolvidos. Sistemas de nanofiltração muito utilizados são o de fluxo transversal em estruturas de celulose. Como a celulose é pouco porosa, este tipo de membrana apresenta baixa tendência à obstrução. Neste caso, a água passa através desta membrana pelo processo de difusão (NUNES, 2008).

2.2.3.6. Borbulhamento com Gás

O método de tratamento de borbulhamento com gás, também chamado de stripping, é utilizado para transferir para a fase gasosa um componente volátil presente, inicialmente, numa mistura líquida, podendo ser ar, nitrogênio, gás natural ou vapor. Tanto quanto os parâmetros físicos, a taxa de remoção dos compostos voláteis da mistura líquida para a fase gasosa é governada pela temperatura e pelas propriedades químicas e físicas das fases e dos componentes a serem removidos. Vários recursos podem ser utilizados para aumentar a área de contato gás/líquido. As colunas recheadas têm sido amplamente aplicadas em indústrias petroquímicas e no tratamento de águas produzidas. Neste processo, o gás é introduzido na base da coluna e os dois fluidos entram em contato em contra - corrente. O gás contaminado é resfriado até 20 °C, para condensação dos compostos orgânicos. Sendo possível remover 90% dos compostos aromáticos e 60% dos compostos alifáticos. (FERNANDES, 1995; HANSEN, 1994).

2.2.3.7. Tratamento Biológico

Existem dois tipos de tratamentos biológicos: aeróbicos e anaeróbicos, sendo que destes só o aeróbico é economicamente viável para o tratamento de águas

produzidas. O desempenho do processo aeróbico é governado pela biodegradabilidade dos contaminantes da água produzida, sendo a maioria destas águas consideradas de fácil degradação. A presença de compostos tóxicos nas águas produzidas reduz consideravelmente a taxa de biodegradação. (FERNENDES, 1995; HANSEN 1994).

2.3. Tensoativos

Tensoativos são moléculas que apresentam uma parte da molécula apolar ligada à outra parte da molécula polar. A parte apolar do tensoativo geralmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos dessa cadeia apesarem de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam pólos de concentração de carga eletrostática. A parte polar é responsável pela concentração de cargas positivas e negativas, sendo essa parte polar responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativas e positivas na mesma molécula. Portanto, para ser solúvel em água, um tensoativo deve apresentar cargas, sejam elas positivas ou negativas (DALTIM, 2011).



Figura 2.9: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

2.3.1. Classificação dos Tensoativos

A principal característica de um tensoativo que deve ser levado em conta para a sua classificação é a carga da parte hidrófila após o contato da molécula com a solução aquosa.



Figura 2.10: Representação dos tensoativos.

2.3.1.1. Tensoativos Aniônicos

Os grupos polares aniônicos mais comuns são: carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Esses grupos podem ser associados a cadeias polioxietilênicas. Os tensoativos aniônicos são os de maior volume de produção entre todas as categorias de tensoativos, estes são utilizados na maioria das formulações de sabões e detergentes. Em meio aquoso esses tensoativos liberam cátions, por exemplo, sódio ou potássio, assumindo uma carga negativa oriundas dos grupos aniônicos (NUNES, 2008).



Figura 2.11: Estrutura molecular do tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio.

2.3.1.2. Tensoativos Catiônicos

A maioria dos tensoativos catiônicos apresenta em sua molécula pelo menos um átomo de nitrogênio com carga positiva. Tanto aminas como produtos baseados em quaternários de amônio são bastante comuns (DALVIN, 2011). Em meio aquoso os tensoativos catiônicos liberam ânions, Cl⁻, Br⁻ por exemplo, assumindo uma carga positiva em sua parte hidrofílica.



Figura 2.12: Estrutura molecular do tensoativo catiônico brometo de centilpiridina.

2.3.1.3. Tenssoativos Anfóteros

Tensoativos anfóteros podem se comporta tanto como tensoativo catiônico ou aniônico, isso vai depender do PH do meio onde ele se encontra. Se o pH do meio for ácido ele vai se comportar como um tensoativo catiônico, onde pH do meio for básico ele vai se comporta como um tensoativo aniônico e onde o PH se comporta como neutro o tensoativo vai assumir dupla característica (NUNES, 2008).

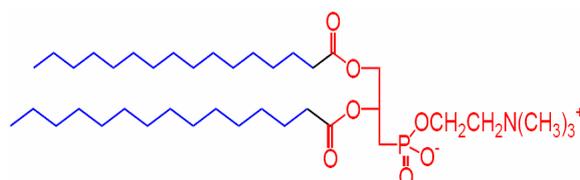


Figura 2.13: Estrutura molecular do tensoativo anfótero dipalmitolfosfatidilcholine.

2.3.1.4. Tenssoativos Não-iônicos

Tensoativos não-iônicos não se dissociam em íons em solução aquosa. Nos tensoativos não-iônicos a parte polar é formada por uma cadeia de poliéster consistindo de um grupo de unidade de óxidos de eteno polimerizadas (cadeia polioxietilênica) ligadas a uma parte apolar. O número mais comum de unidades de óxidos de eteno presentes em um tensoativo não-iônico pode variar de cinco a doze, mas alguns tensoativos com função de dispersante podem ter uma cadeia polioxietilênica maior (DALTIM, 2011).

Os tensoativos não iônicos apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação da salinidade e pH. A solubilidade desses tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade com a água. Exemplos comuns desse tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os alcoóis graxos etoxilado, propileno glicol etoxilado e o polioxietileno (4) laurileter (NUNES, 2008).



Figura 2.14: Estrutura molecular do tensoativo não iônico polioxietileno(4) laurileter.

2.3.2. Propriedades dos tensoativos

2.3.2.1. Micelização

Na concentração em que o número de moléculas de tensoativo por volume seja superior a um determinado valor, são incentivados os choques entre as moléculas, aumentando a probabilidade de organização destas em sistemas mais estáveis termodinamicamente. Essas estruturas são conhecidas como micelas, e podem adotar formas bastante diferenciadas, dependendo da estrutura molecular e da concentração em que o tensoativo esteja na solução (DALTIM, 2011).

As micelas podem ser formadas na forma direta ou inversa, sendo o seu formato determinado pela polaridade do solvente. Quando as micelas são formadas em um meio onde o solvente é polar as cabeças (parte polar) dos tensoativos ficam voltadas para o meio polar, enquanto que as caudas apolares são agrupadas voltadas para o interior da micela essas micelas são chamadas de diretas. No caso das micelas inversas o comportamento é contrário aos das micelas diretas, para solventes apolares as caudas (parte apolar) ficam voltadas para o meio apolar e as cabeças são agrupadas voltadas para o interior da micela.

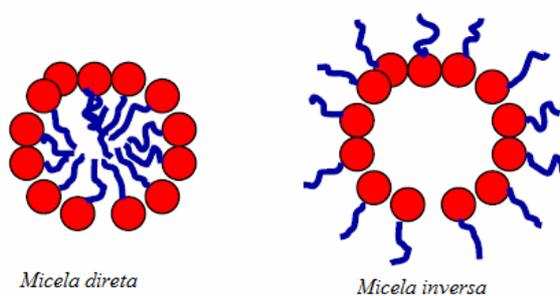


Figura 2.15: Representação das micelas inversas e diretas.

A concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A concentração micelar crítica é a característica físico-química mais importante de um tensoativo, sendo ela intrínseca de cada molécula. A avaliação da CMC de um tensoativo pode ser realizada a partir de uma análise de qualquer propriedade físico-química que seja alterada pela organização das moléculas em micelas. É recorrente o uso da avaliação da tensão superficial e da solubilização como propriedades capazes de prever a CMC de um tensoativo, soma-se a essas a condutividade utilizada especificamente nos tensoativos iônicos.

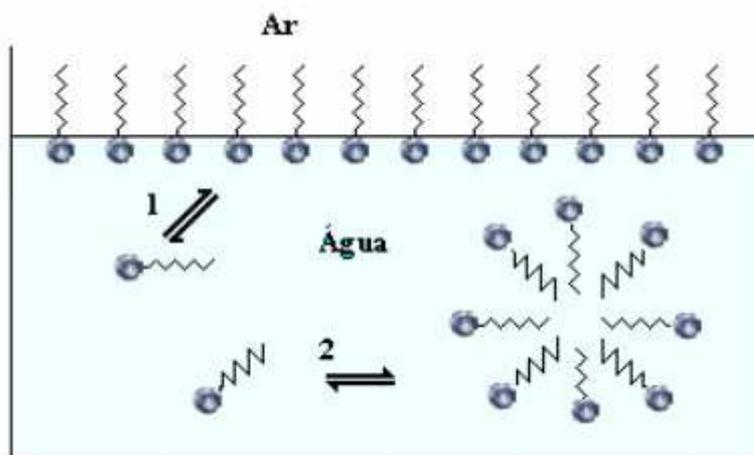


Figura 2.16: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

2.3.2.2. Ponto Krafft

O ponto de Krafft é uma característica particular dos tensoativos iônicos, estando essa ligada diretamente a solubilidade do tensoativo em água. O ponto de Krafft é a temperatura na qual o tensoativo passa a ser solúvel o suficiente para que suas moléculas livres estejam em concentração adequada para a formação de agregados micelares.

De acordo com a figura 2.15, verifica-se que, em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft, tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, entretanto, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III), (SILVA, 2008).

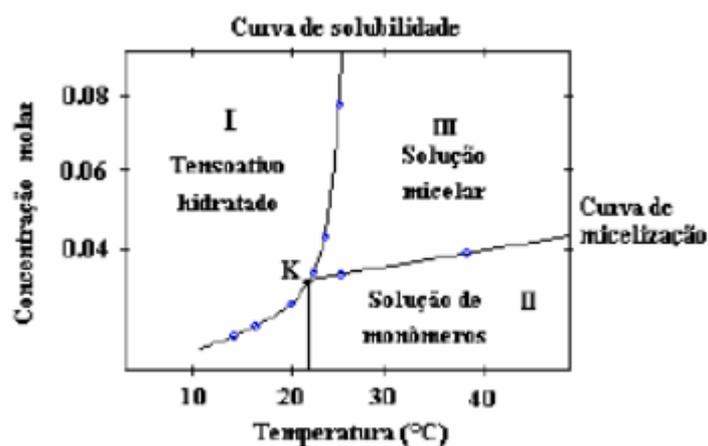


Figura 2.17: Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.

Barros Neto (1999) explica que, a temperatura de grafft pode ser medida através de métodos alternativos, sendo eles: método espectrofotométrico ou turbidimétrico. Entretanto devido a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido.

2.4. Extração conjugada de metais e óleo utilizando tensoativos

A extração conjugada de óleo disperso na água com os metais solúveis utilizando tensoativos aniônicos é baseada em dois tipos de interações, a primeira é a interação do metal co a parte aniônica do tensoativo e a segunda sendo a interação da parte lipofílica do tensoativo com o óleo (figura 2.16), que viabiliza a formação de um floco carregado com óleo disperso (figura 2.17).

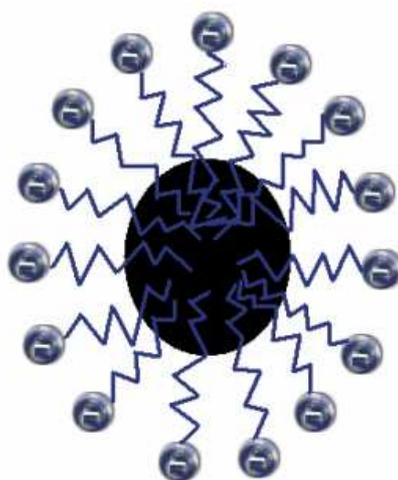


Figura 2.18: Representação da interação do tensoativo com as gotículas de óleo disperso na água.

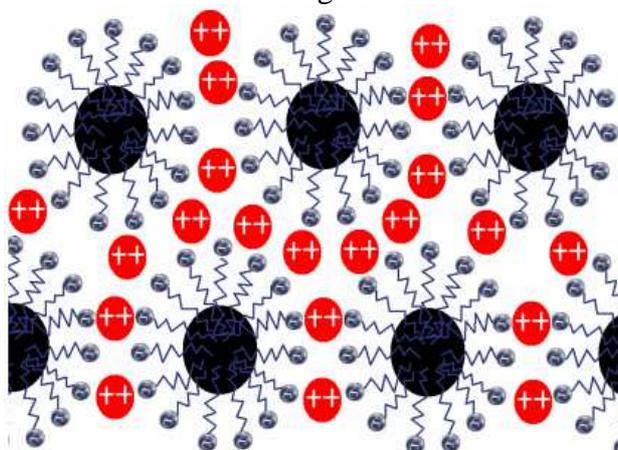


Figura 2.19: representação da interação do tensoativo com os íons de metal e as gotículas de óleo disperso na água, formando uma estrutura dos flocos carregados com óleo.

A estrutura apresentada na figura 2.17 mostra um floco carreando na sua estrutura íons do metal interagindo com a parte iônica do tensoativo e o óleo disperso interagindo com a parte lipofílica do tensoativo. Estes dois tipos de interação viabilizam uma alternância entre os íons do metal, o tensoativo e as gotículas de óleo formando uma estrutura contínua que viabiliza o crescimento do floco o que facilita sua separação por decantação ou filtração, aumentando assim a eficiência do processo de extração (NUNES, 2008).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos Utilizados

Equipamentos utilizados na realização dos experimentos:

Tabela 3.1: Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca
Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV-Visível	Varian 50 Conc
Espectrofotômetro de Absorção Atômica	SpectrAA – 20 plus, Varian
Balança analítica	AG-200, Gehaka
Placa aquecedora	TE-0181, Tecnal
Agitador homogeneizador	Turratec – TE 102, Tecnal
<i>Sistema de filtração montado na Nupeg-UFRN</i>	

3.2. Reagentes

O óleo utilizado para preparação das emulsões sintéticas foi cedido por uma Empresa que atua em campos de produção próximos à cidade de Mossoró, cuja densidade é de 0,85g/cm³.

Para ensaiar a remoção do óleo da água sintetizada, foi utilizado o tensoativo sabão base (SB) obtido a partir de uma mistura de gordura animal 95% e óleo de coco 5%, saponificados no Laboratório de Tecnologia de Tensoativo (LTT/DEQ/UFRN).

Tabela 3.2: Composição dos óleos bases utilizados na pesquisa.

Ácido	Número de carbonos/ número de ligações duplas	Coco	Sebo
Caprílico	C8/0	7	-
Cáprico	C10/0	8	-
Laurílico	C12/0	48	-
Mirístico	C14/0	17	2
Palmítico	C16/0	9	35
Esteárico	C18/0	2	16
Oleílico	C18/1	6	44
Linoleico	C18/2	3	2

Fonte: Daltin 2011

A massa molecular do sabão base (SB) foi calculada em 292,0 g/mol.

O Cálcio na forma de Cloreto de Cálcio (CaCl₂) foi utilizado para simular os metais pesados presentes nas águas produzidas.

Foi utilizado Ciclohexano (Merk) para extração Líquido-líquido do óleo residual.

3.3. Obtenção da água produzida sintética

Primeiramente, é proporcionada a síntese da água de produção, este procedimento constitui em preparar 2 litros de uma emulsão de água destilada e petróleo. Esta emulsão foi obtida através da adição de 2 mL de petróleo em o becker de 2L Contendo água destilada, submetidos a uma agitação mecânica no Turratéc – TE 102, Tecnal (figura 3.1), com rotação de 27.000 rpm, durante 20 minutos, obtendo assim uma emulsão de água e óleo com uma concentração de aproximadamente 300 mg/L.

Patrício (2006) e Silva (2007) explicam que, o fato de a água produzida ser sintética foi necessário, pois preparar uma emulsão óleo/água sintética em laboratório diminui significativamente a influência de interferentes como concentração do óleo e aditivos no processo, pois a água de produção extraída do poço possui uma baixa estabilidade, o que afeta suas características iniciais.



Figura 3.1: Agitador homogeneizador (Turratéc – TE 102, Tecnal).

A escolha da concentração de 300 mg/L na síntese da água produzida está baseada em dados de campo que apontam está como sendo a concentração média da água oleosa que deixa os vasos separadores de produção das estações de separação primária de petróleo.

3.4. Obtenção da solução padrão do sabão base (SB)

Para a obtenção da solução padrão de sabão base, foi pesado 5 g na balança analítica (AG-200, Gehaka), do tensoativo aniônico derivado do sebo animal e óleo de coco, sendo essa massa adicionada em um balão volumétrico de 500 mL, obtendo assim uma solução padrão de concentração de 10000 mg/L.

3.5. Obtenção da solução padrão de cálcio (Ca)

Com o objetivo de simular os metais pesados contidos na água de produção dos campos de exploração de petróleo, foi preparada uma solução padrão de cálcio. Para isso foi pesado 13,85 g de cloreto de cálcio (CaCl_2) e adicionado em um balão volumétrico de 500 mL, obtendo assim uma solução padrão de Cálcio de 10000 mg/L.

3.6. Processo de extração utilizando tensoativo

Foi realizado um planejamento experimental que pudesse varrer uma ampla faixa da extração do óleo residual, buscando um ponto ótimo de extração. Com isso foram preparados 4 lotes de 10 amostras, sendo que em cada lote foi feita uma duplicata. Sendo que nessas 10 amostras de cada lote foram variadas as concentrações do metal e do tensoativo, conforme mostram as tabelas de 3.3 a 3.6.

Utilizando uma proveta foram adicionados 90 ml da emulsão em um copo plástico graduado, em seguida utilizando uma pipeta graduada adicionou-se um volume da solução padrão de cálcio, a amostra foi agitada com um bastão de vidro. Adicionou-se um volume da solução padrão de tensoativo, pois este favorece a formação do floco, depois disto foi homogenizado e em seguida aguardou-se a estabilização do floco (figura 3.2).

Tabela 3.3: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 1).

Amostra	Água prod.(ml)	Metal(ml)	Tens(ml)	Conc.metal(mg/l)	Conc. Tens.(mg/l)
1	90	6	5	418,01	495,04
2	90	6	10	398,29	943,39
3	90	6	15	380,35	1351,35
4	90	7	5	482,90	490,19
5	90	7	10	460,33	934,57
6	90	7	15	439,78	1339,28
7	90	8	5	546,53	485,43
8	90	8	10	521,23	925,92
9	90	8	15	498,16	1327,43
10	90	7	10	460,33	934,57
amostra inicial	90				

Tabela 3.4: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 2).

amostra	agua prod(ml)	metal(ml)	tens(ml)	conc.metal(mg/l)	conc. Tens.(mg/l)
1	90	1	8	71,07	808,08
2	90	1	12	68,31	1165,04
3	90	1	16	65,76	1495,32
4	90	3	8	209,00	792,07
5	90	3	12	201,04	1142,85
6	90	3	16	193,66	1467,88
7	90	5	8	341,58	776,69
8	90	5	12	328,81	1121,49
9	90	5	16	316,96	1441,44
10	90	3	12	201,04	1142,85
amostra inicial	90				

Tabela 3.5: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 3).

amostra	agua prod(ml)	metal(ml)	tens(ml)	conc.metal(mg/l)	conc. Tens.(mg/l)
1	90	8	1	568,61	101,01
2	90	8	3	557,35	297,02
3	90	8	5	546,53	485,43
4	90	12	1	819,79	97,08
5	90	12	3	804,18	285,71
6	90	12	5	789,15	467,28
7	90	16	1	1052,20	93,45
8	90	16	3	1032,89	275,22
9	90	16	5	1014,28	450,45
10	90	12	3	804,18	285,71
amostra inicial	90				

Tabela 3.6: Faixas das concentrações do metal e tensoativo (experimento 4).

amostra	agua prod(ml)	metal(ml)	tens(ml)	conc.metal(mg/l)	conc. Tens.(mg/l)
1	90	10	12	628,26	1071,42
2	90	10	14	617,24	1228,07
3	90	10	16	606,60	1379,31
4	90	12	12	740,69	1052,63
5	90	12	14	727,92	1206,89
6	90	12	16	715,58	1355,93
7	90	16	12	954,11	1016,94
8	90	16	14	938,21	1166,66
9	90	16	16	922,83	1311,47
10	90	12	14	727,92	1206,89
amostra inicial	90				

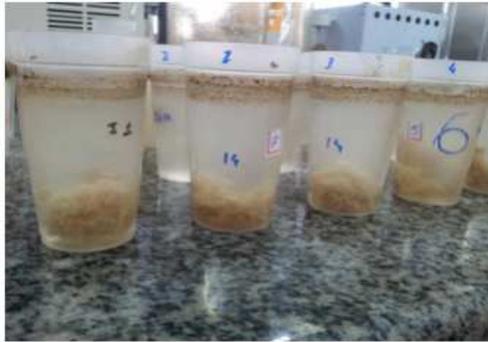


Figura 3.2 – Floco formado após a água ser tratada com tensoativo.

3.7. Processo de filtração em leito poroso

Com o intuito de remover ainda mais o óleo residual contido na água de produção, foi feita uma filtração em leito poroso logo após o processo de extração utilizando tensoativo.

Para o processo de filtração foram feitos 6 ensaios onde o 3 primeiros foram feitos sem o preliminar processo de extração utilizando tensoativo, para se observar posteriormente o tamanho da eficiência quando se faz o dois processos combinados. Logo após, foram feitos 3 ensaios. Onde se teve primeiramente a extração e depois a filtração no equipamento montado no Nupeg (Figura 3.3), esse sistema era composto por um compressor que matinha o reservatório pressurizado em uma pressão de 1 Bar, o reservatório tinha um volume de 500 mL, e logo após tínhamos uma válvula conectada entre o reservatório e o leito poroso.

Para os ensaios foi feita uma água de produção sintética na mesma faixa de concentração da que já vinha sendo usada.



Figura 3.3: Sistema de filtração montado na Nupeg-UFRN.

3.7.1. Filtração sem extração utilizando tensoativo

Foi realizado um planejamento experimental onde se pudesse varrer uma ampla faixa de extração de óleo, para isso fizemos a utilização de 3 faixas granulométricas no leito poroso que foram (8 mesh, -16+8 mesh, e 28 mesh), com o intuito de observar qual tinha o melhor percentual de extração.

Com a utilização de um Becker de 500 mL foi adicionado no reservatório a água produzida, logo após foi feito o procedimento experimental que se dava em abrir a válvula e coletar 10 amostras em copos práticos graduados para cada ensaio, sendo que cada volume da amostra era coletada de 3 em 3 segundos e o volume de cada amostra era medido através de uma pipeta graduada de 20 mL, pois após encontrarmos o volume filtrado, relacionamos $\Delta\text{tempo}/\Delta\text{volume}$ para cada fluido e admitindo o escoamento lento de um fluido newtoniano através de um meio poroso, podemos utilizar a equação de Darcy para encontrarmos a resistência da torta e a resistência do meio filtrante.

3.7.2. Filtração com extração utilizando tensoativo

Foi adicionado em um Becker de 500 mL, um volume de 360 mL de água produzida, depois com a utilização de uma pipeta graduada foi adicionado um volume de 32 mL da solução padrão de cálcio, e depois foi adicionado um volume de 60 mL da solução padrão do sabão base, em seguida a amostra foi agitada com um bastão de vidro e aguardou-se a estabilização do floco. Essa faixa de concentração de Cálcio e tensoativo 498 mg/L e 1327 mg/L respectivamente, foi escolhida, pois para os experimentos de extração utilizando unicamente tensoativo, obtivemos os melhores percentuais de extração.

Logo após a estabilização dos flocos o volume foi adicionado no reservatório do sistema de filtração, e foi realizado o mesmo procedimento experimental realizado anteriormente da filtração sem extração utilizando tensoativo.

3.8. Coletas e análises das amostras

Após a estabilização dos flocos nos experimentos de extração utilizando tensoativo e as filtrações, coletou-se 5 mL de da água tratada utilizando uma pipeta, o volume foi transferido para um tubo de ensaio onde foi adicionado 5 mL de ciclohexano, a amostra foi agitada vigorosamente por um período de 5 minutos, em seguida a amostra ficou em repouso por um periodo de 10 minutos tempo suficiente para que ocorresse a separação de fases. Coletou-se uma alíquota da fase orgânica, esta

foi levada a um espectrofotômetro de absorção molecular UV-visível, a um comprimento de onda de 260 nm⁻¹, dessa forma, a concentração da amostra de ciclohexano corresponde a concentração de óleo na água.

Através de um balanço de massa podemos determinar o percentual de extração do óleo da amostra inicial de água produzida. Seguindo a equação (3.1).

$$\%E_o = \frac{c_{i_o} - c_{f_o}}{c_{i_o}} * 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde,

c_{i_o} = Concentração inicial de óleo;

c_{f_o} = Concentração final de óleo;

$\% E_o$ = Percentual de extração de óleo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A avaliação do percentual de extração do óleo disperso na água foi estudada através do planejamento experimental, e os resultados são apresentados nas figuras 4.1 a 4.6.

4.1. Avaliação do processo de extração com tensoativo

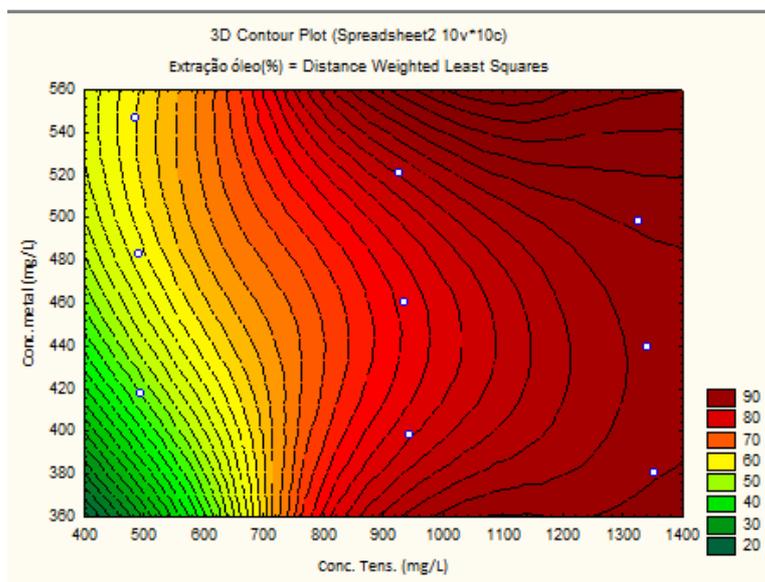


Gráfico 4.1: Percentual de extração de óleo do 1º experimento.

Analisando a figura 4.1 pode-se observar que para baixas concentrações do tensoativo não existe um pronunciado percentual de extração do óleo, mas mesmo assim podemos ver através do gráfico que a medida que aumentamos a concentração do tensoativo, vemos um aumento na extração do óleo.

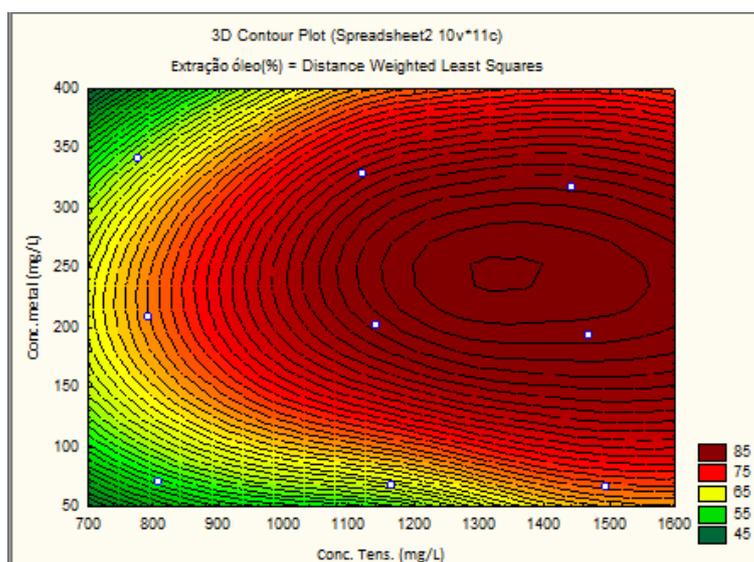


Gráfico 4.2: Percentual de extração de óleo do 2º experimento.

Observando a Gráfico 4.2 é possível confirma a tendência apresentado no gráfico 4.1 em que a concentração de tensoativo é determinante para que se obtenham bons índices de eficiência do tratamento proposto.

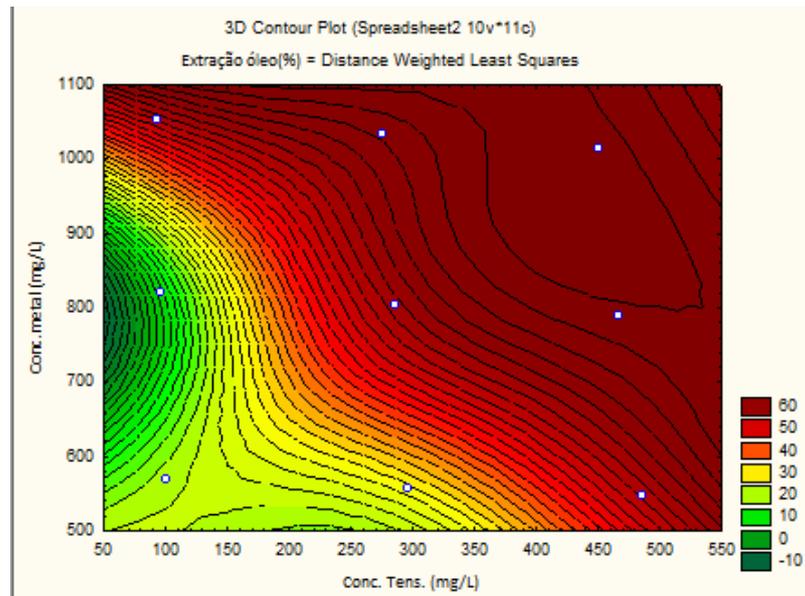


Gráfico 4.3: Percentual de extração de óleo do 3º experimento.

Podemos ver através de gráfico 4.3 que existe uma relação entre a concentração do cálcio e a do tensoativo, no processo de extração como pode-se ver no gráfico para elevadas concentrações de metal e baixas concentrações de tensoativos, já se pode ver uma moderada extração do óleo, isso se deve a fato de o floco carrega na sua estrutura íons do metal interagindo com a parte iônica do tensoativo e o óleo disperso interagindo com a parte lipofílica do tensoativo. Estes dois tipos de interação viabilizam uma alternância entre os íons do metal, o tensoativo e as gotículas de óleo formando uma estrutura contínua que viabiliza o crescimento do floco o que facilita sua separação por decantação ou filtração, aumentando assim a eficiência do processo de extração.

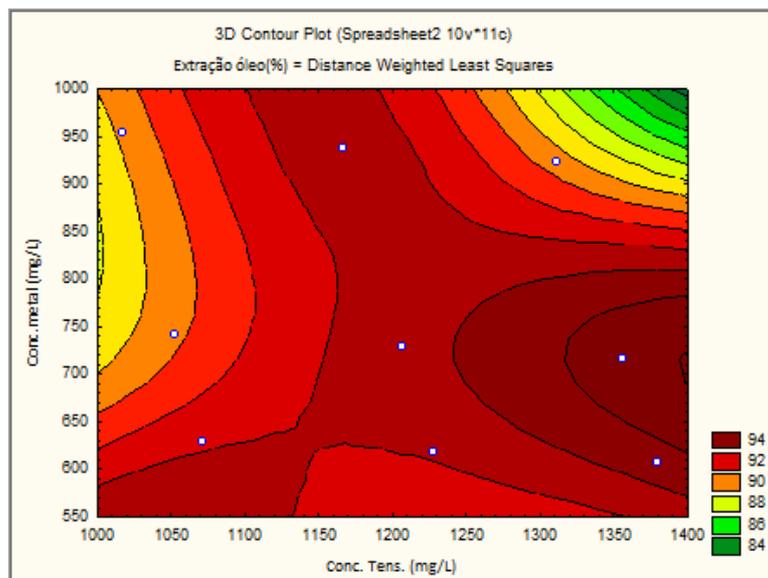


Gráfico 4.4: Percentual de extração de óleo do 4º experimento.

Através deste último experimento, onde se varreu uma ampla faixa na concentração do metal e pode-se variar a concentração do tensoativo de 1000 a 1400 mg/L, com isso vemos que todas as amostras tiveram remoções do óleo acima de 90% e através deste pontos podemos encontra uma faixa de concentração do tensoativo ótima para extração do óleo na água de produção que fica na faixa de 1350 a 1400 mg/L, combinada com a concentração do cálcio que fica na faixa de 700 mg/L, concentração essa que é encontrada nas águas de produção dos campos produtores de petróleo.

4.2. Avaliação da filtração sem extração utilizando tensoativo

Com o intuito de avaliar o percentual de extração com a utilização da filtração em leito poroso foram feitos 3 ensaios onde se variou a faixa granulométrica do leito, nas tabelas de 4.1 a 4.3 seguem os resultados.

Amostra	$\Delta V(L)$	$\Delta t(s)$	$\Delta t/\Delta V(s/L)$	V(L)	Conc. Óleo (mg/L)	Remoção do óleo(%)
1	0,047	3	63,82	0,02	33,84	57,61
2	0,035	3	85,71	0,05	30,59	61,68
3	0,032	3	93,75	0,09	45,01	43,62
4	0,031	3	96,77	0,12	48,01	39,87
5	0,031	3	96,77	0,15	39,96	49,94
6	0,029	3	103,44	0,18	29,50	63,04
7	0,023	3	130,43	0,20	21,52	73,04
inicial					79,85	0

Tabela 4.1: 1º Filtração com faixa granulométrica de 8 mesh.

Amostra	$\Delta V(L)$	$\Delta t(s)$	$\Delta t/\Delta V(s/L)$	$V(L)$	Conc. Óleo (mg/L)	Remoção do óleo(%)
1	0,026	3	115,38	0,02	175,41	57,73
2	0,023	3	130,43	0,04	192,40	53,64
3	0,024	3	125,00	0,07	236,36	43,04
4	0,022	3	136,36	0,09	200,87	51,59
5	0,023	3	130,43	0,11	189,21	54,40
6	0,022	3	136,36	0,14	182,48	56,03
7	0,021	3	142,85	0,16	195,14	52,98
8	0,02	3	150,00	0,18	209,43	49,53
inicial					415,02	0

Tabela 4.2: 2° Filtração com faixa granulométrica de -8+16 mesh.

Amostra	$\Delta V(L)$	$\Delta t(s)$	$\Delta t/\Delta V(s/L)$	$V(L)$	Conc. Óleo (mg/L)	Remoção do óleo(%)
1	0,028	3	107,14	0,02	67,62	48,07
2	0,027	3	111,11	0,05	74,11	43,08
3	0,026	3	115,38	0,08	77,42	40,54
4	0,026	3	115,38	0,10	83,82	35,63
5	0,026	3	115,38	0,13	57,34	55,96
6	0,025	3	120,00	0,15	96,82	25,64
7	0,023	3	130,43	0,18	109,10	16,21
8	0,023	3	130,43	0,20	93,85	27,93
9	0,023	3	130,43	0,22	85,59	34,27
10	0,021	3	142,85	0,24	66,02	49,30
inicial					130,22	0

Tabela 4.3: 3° Filtração com faixa granulométrica de 28 mesh.

4.2.1. Determinação da resistência da torta e do meio

Admitindo o escoamento lento de um fluido newtoniano através de um meio poroso, podemos utilizar a equação de Darcy para encontrarmos a resistência da torta e a resistência do meio filtrante.

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu}{A \Delta P} \left(\frac{\alpha c_s V}{A} + R_m \right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Da equação 4.1 podemos admitir que;

$$K_p = \frac{\mu c_s \alpha}{A^2 \Delta P} \quad (\text{Eq.4.2})$$

e

$$B = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} \quad (\text{Eq.4.3})$$

Assim integrando a equação 4.1 temos:

$$\int_0^t dt = \int_0^V (K_p V + B) dV \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Aplicando os limites de integração obtemos e multiplicando os dois lados da equação 4.4, obtemos as equações 4.5 e 4.6 respectivamente.

$$t = \frac{K_p}{2} V^2 + BV \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$\frac{t}{V} = \frac{K_p}{2} V + B \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Assim através dos dados de $V(L)$ e $\Delta t/\Delta V(s/L)$ das tabelas 4.1 a 4.3 podemos obter as seguintes retas que estão mostradas nos gráficos de 4.5 a 4.7.

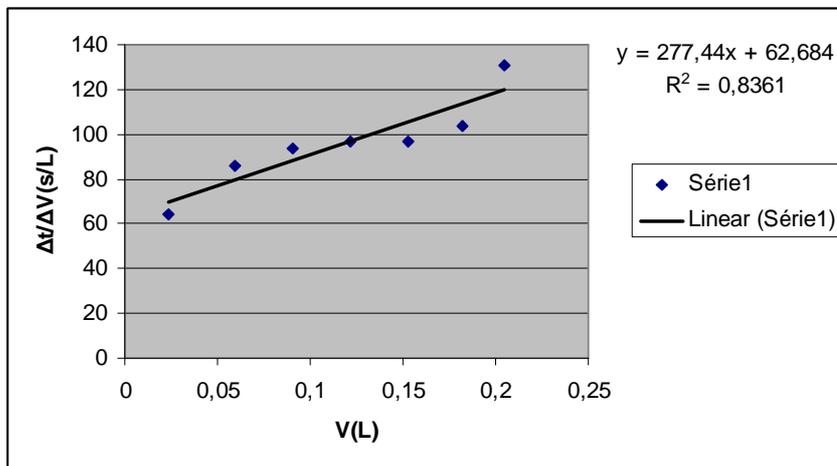


Gráfico 4.5: 1º Filtração com faixa granulométrica de 8 mesh.

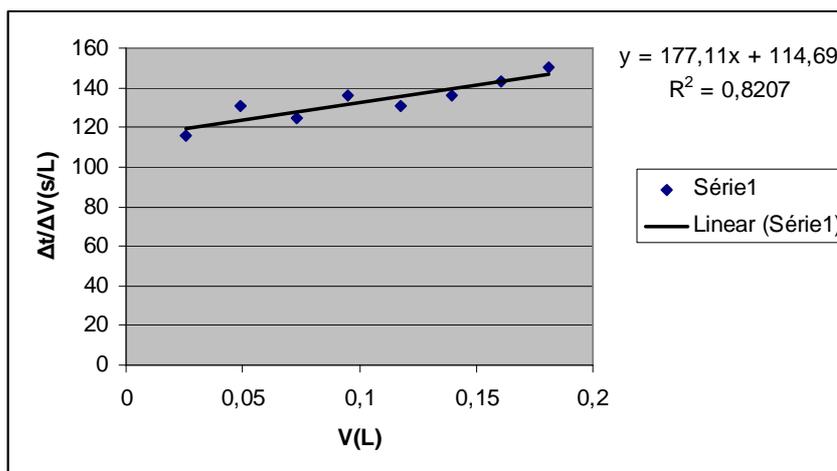


Gráfico 4.6: 2º Filtração com faixa granulométrica de -8+16 mesh.

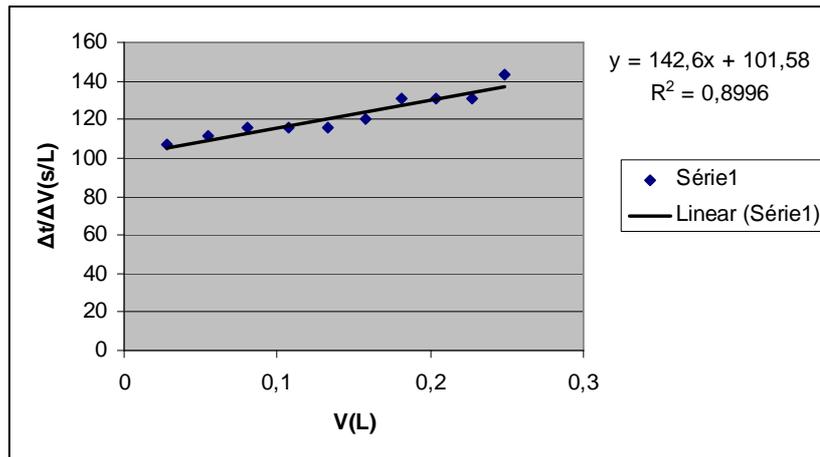


Gráfico 4.7: 3ª Filtração com faixa granulométrica de 28 mesh.

Como podemos observar o valor do coeficiente angular da equação da reta nos dá o valor de $K_p/2$ da equação 4.6 e o valor do coeficiente linear nos dá o valor de B . Assim através dos valores dos parâmetros do sistema de filtração das tabelas 4.4 a 4.6 e com auxílio das equações 4.2 e 4.3, podemos determinar os valores da resistência da torta (α) e da resistência do meio (R_m) para cada filtração, conforme os valores da tabela 4.5 abaixo.

1ª Filtração (8 mesh)		2ª Filtração (-8+16 mesh)		3ª Filtração (28 mesh)	
$K_p/2$	277,44	$K_p/2$	177,11	$K_p/2$	142,62
K_p	554,88	K_p	354,22	K_p	285,23
B	62,68	B	114,69	B	101,58
μ (Pa.s)	0,001	μ (Pa.s)	0,001	μ (Pa.s)	0,001
C (kg/m ³)	0,079	C (kg/m ³)	0,415	C (kg/m ³)	0,130
A (m ²)	0,006	A (m ²)	0,006	A (m ²)	0,006
ΔP (Pa)	100000	ΔP (Pa)	100000	ΔP (Pa)	100000
α(m/kg)	28122483,88	α(m/kg)	3454182,89	α(m/kg)	8863218,637
R_m (/m)	39877830,72	R_m (/m)	72962612,62	R_m (/m)	64622392,44

Tabela 4.5: valores da resistência da torta (α) e da resistência do meio (R_m).

4.3. Avaliação da filtração com extração utilizando tensoativo

Com o objetivo de aumentar o valor da extração do óleo contido na água de produção foram feitos 3 ensaios de extração utilizando tensoativo com concentração inicial de cálcio e tensoativo de 498 mg/L e 1327 mg/L respectivamente, e em seguida foram feitos os ensaios de filtração variando a faixa granulométrica do leito poroso. O motivo da escolha dessas concentrações se deve ao fato de nos ensaios de extração preliminares, termos obtido a remoção do óleo na faixa de 90 %, com isso queremos observar o aumento da remoção do óleo com o incremento da filtração. Os valores das extrações para cada ensaio seguem nas tabelas de 4.6 a 4.8 abaixo.

Amostra	$\Delta V(L)$	$\Delta t(s)$	$\Delta t/\Delta V(s/L)$	V(L)	Conc. óleo (mg/L)	Remoção do óleo (%)
1	0,033	3	90,90	0,033	16,76	97,42
2	0,028	3	107,14	0,061	14,03	97,84
3	0,026	3	115,38	0,087	18,80	97,11
4	0,026	3	115,38	0,113	32,64	94,981
5	0,026	3	115,38	0,139	13,59	97,91
6	0,022	3	136,36	0,161	13,89	97,86
inicial					650,66	0

Tabela 4.6: 1° filtração com extração na faixa granulométrica de (8 mesh).

Amostra	$\Delta V(L)$	$\Delta t(s)$	$\Delta t/\Delta V(s/L)$	V(L)	Conc. óleo (mg/L)	Remoção do óleo (%)
1	0,027	3	111,11	0,027	19,39	96,58
2	0,0245	3	122,44	0,051	17,56	96,90
3	0,022	3	136,36	0,073	19,92	96,49
4	0,022	3	136,36	0,095	30,44	94,64
5	0,019	3	157,89	0,114	17,68	96,88
inicial					568,43	0

Tabela 4.7: 2° filtração com extração na faixa granulométrica de (-16+8 mesh).

Amostra	$\Delta V(L)$	$\Delta t(s)$	$\Delta t/\Delta V(s/L)$	V(L)	Conc. óleo (mg/L)	Remoção do óleo (%)
1	0,035	3	85,71	0,035	39,47	93,29
2	0,035	3	85,71	0,07	24,72	95,80
3	0,034	3	88,23	0,104	22,56	96,16
4	0,031	3	96,77	0,135	40,76	93,08
5	0,029	3	103,44	0,164	18,29	96,89
6	0,028	3	107,14	0,192	20,95	96,44
7	0,027	3	111,11	0,219	20,79	96,46
8	0,027	3	111,11	0,246	23,21	96,05
inicial					589,04	0

Tabela 4.8: 3° filtração com extração na faixa granulométrica de (28 mesh).

Conforme visto nas tabelas, vemos que o processo de filtração aumenta o percentual de extração do óleo, quando esta é conjugada com o processo de extração utilizando tensoativo, pois quando era feito só a extração, o percentual de extração era de 90% e com a filtração a remoção aumentou para 97% na primeira filtração, e depois ficou na faixa de 96% para os outros dois ensaios. Com isso vemos que quando temos dois processos combinados podemos aumentar o rendimento do tratamento.

4.3.1. Determinação da resistência da torta e do meio

Conforme foram analisados os resultados das filtrações para determinação da resistência da torta e do meio do item 4.2.1, foi realizado o mesmo procedimento neste item para a determinação dos mesmos para as filtrações com extração utilizando tensoativo.

Assim através dos dados de $V(L)$ e $\Delta t/\Delta V(s/L)$ das tabelas 4.6 a 4.8 podemos obter as seguintes retas que estão mostradas nos gráficos de 4.8 a 4.10.

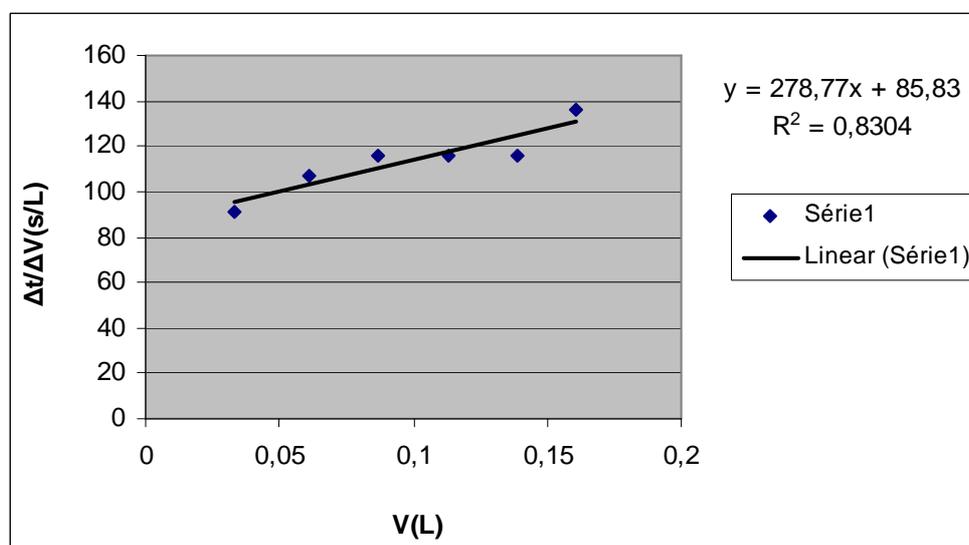


Gráfico 4.8: 1ª filtração com extração na faixa granulométrica de (8 mesh).

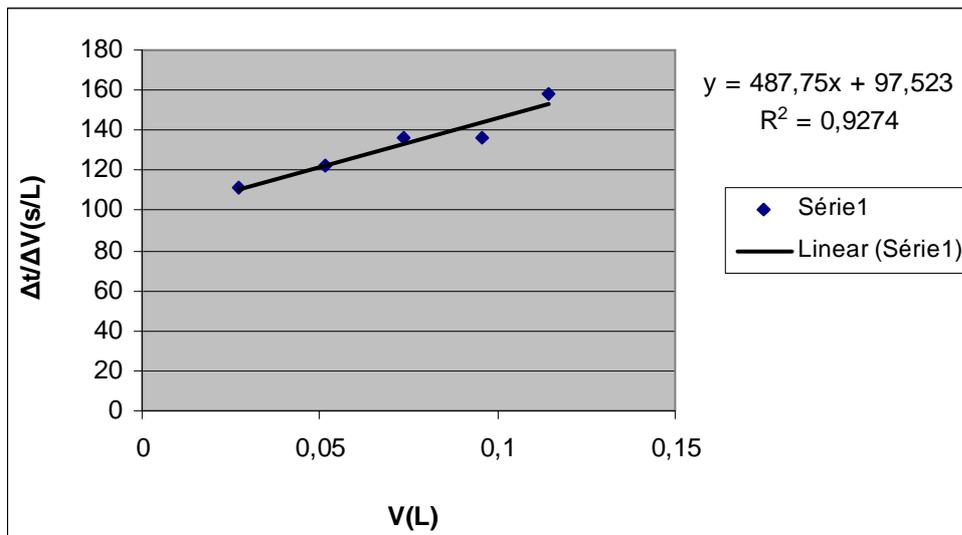


Gráfico 4.9: 2ª filtração com extração na faixa granulométrica de (-16+8 mesh).

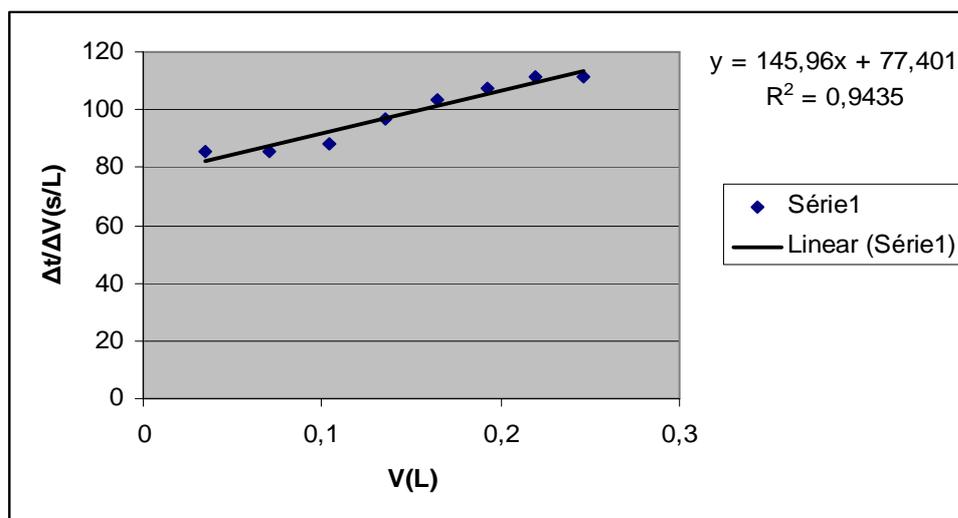


Gráfico 4.10: 3ª filtração com extração na faixa granulométrica de (28 mesh).

Com os valores das equações da reta e com auxílio das equações 4.2 e 4.3, podemos determinar os valores da resistência da torta (α) e da resistência do meio (R_m) para cada filtração, conforme os valores da tabela 4.9 abaixo.

1° Filtração (8 mesh)		2° Filtração (-8+16 mesh)		3° Filtração (28 mesh)	
$Kp/2$	278,77	$Kp/2$	487,75	$Kp/2$	145,96
Kp	557,54	Kp	975,55	Kp	291,92
B	85,83	B	97,52	B	77,40
μ (Pa.s)	0,001	μ (Pa.s)	0,001	μ (Pa.s)	0,001
C (kg/m ³)	0,650	C (kg/m ³)	0,568	C (kg/m ³)	0,589
A (m ²)	0,006	A (m ²)	0,006	A (m ²)	0,006
ΔP (Pa)	100000	ΔP (Pa)	100000	ΔP (Pa)	100000
α(m/kg)	3467918,63	α(m/kg)	6945321,69	α(m/kg)	2005702,41
Rm (/m)	54602677,11	Rm (/m)	62041441,02	Rm (/m)	49240379,92

Tabela 4.9: valores da resistência da torta (α) e da resistência do meio (Rm).

Percebemos pelos valores da tabela acima, que tanto a resistência da torta com a do meio filtrante aumentam da primeira para a segunda filtração, mas acontece um decréscimo da segunda para a terceira.

4.4. Comparação da filtração com tensoativo e sem tensoativo

	Filtração s/ tens.	Filtração c/ tens.
Amostra	Remoção(%)	Remoção(%)
1	57,61803525	97,42292061
2	61,68209874	97,84323175
3	43,62494615	97,11030153
4	39,87153439	94,98273321
5	49,94672767	97,91086783
6	63,04687108	97,86492211
7	73,04162502	97,70834754

Tabela 4.10: Comparação das filtrações (8 mesh)

	Filtração s/ tens.	Filtração c/ tens.
Amostra	Remoção(%)	Remoção(%)
1	57,73463785	96,58850954
2	53,64150207	96,90990341
3	43,04864457	96,49405757
4	51,59855617	94,64455378
5	54,40817709	96,88878025
6	56,03071652	96,73038328
7	52,98100322	96,36820815
8	49,53688244	96,3597952

Tabela 4.11: Comparação das filtrações (-16+8 mesh)

	Filtração s/ tens.	Filtração c/ tens.
Amostra	Remoção(%)	Remoção(%)
1	48,07134912	93,29911984
2	43,08833822	95,80240959
3	40,54506536	96,16950182
4	35,63340057	93,08006902
5	55,96956813	96,89330908
6	25,64815617	96,44171055
7	16,21945332	96,4689777
8	27,93377265	96,05854754
9	34,27123671	95,43011575
10	49,30281571	94,00853939

Tabela 4.12: Comparação das filtrações (28 mesh)

Fazendo uma comparação entre os resultados das remoções na filtração que não se utilizou tensoativo, e a filtração que foi aplicado tensoativo para cada faixa granulométrica, observou-se que ouve um aumento significativo da extração, porém quando avaliamos a remoção com a diminuição do grão no leite, vemos que existe uma tendência em diminuir o valor da extração com o passar do tempo para cada filtração.

5.0. CONCLUSÃO

É possível retirar-se as seguintes conclusões do trabalho:

A remoção do óleo contido na água de produção onde se tem metais pode ser realizada através de um processo de extração utilizando tensoativo. Isso ocorre devido a formação de complexos lipossolúveis que sequestram as gotículas de óleo dispersas, promovendo assim a formação de agregados contidos na sua parte lipofílica o óleo e na sua parte hidrofílica, o metal.

Foi possível perceber também que existe uma relação entre a concentração do cálcio e a do tensoativo no processo de extração onde elevadas concentrações de metal e baixas concentrações de tensoativos. Já se pode ver uma moderada extração do óleo, este tipo de interação viabiliza uma alternância entre os íons do metal, o tensoativo e as gotículas de óleo formando uma estrutura contínua que viabiliza o crescimento do floco, o que facilita sua separação por decantação ou filtração, aumentando assim a eficiência do processo de extração.

Através dos experimentos realizados encontramos uma faixa de concentração ótima de tensoativo para remoção do óleo na água de produção dos campos produtores, onde obtivemos extrações de óleo na faixa de 90% a 92% para concentrações de tensoativos de 1350 mg/L, combinada com concentração do cálcio em torno de 700 mg/L, concentração essa que encontramos nos efluentes dos campos produtores.

Para o processo de filtração vemos que quando aplicamos somente a filtração não conseguimos resultados tão satisfatórios quando comparamos ao processo da extração utilizado tensoativo seguido por uma filtração, pois para os três primeiros ensaios de filtração não obtivemos resultados acima de 73% de remoção.

Quando aplicamos uma filtração depois do processo de extração, vemos que existe um aumento significativo da remoção do óleo; onde antes tínhamos uma extração de 90%, depois da filtração passando para 97%, com isso vemos que quando temos dois processos conjugados aumentamos a eficiência do tratamento.

Contudo podemos concluir que tanto o processo de extração quanto o processo de filtração combinados com a extração, são bons métodos que podem ser aplicados na indústria do petróleo, de forma que se pode obter eficiência e lucro juntamente com uma tecnologia limpa, contribuindo com o meio ambiente.

6.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARROS NETO, E.L..Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses: systemes phénol/tensio - actifs polyéthoxylés. Thèse (Docteur-Ingénieur), Institut National Polytechnique de Toulouse. França, 1999 ;
- Daltin Decio, *Tensoativos Química, propriedades e aplicações*. 1 ed. São Paulo: Blucher, 2011;
- FERNANDES JR, W. E. Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;
- HANSEN, B.R. & DAVIES, S.R.H. 1994, Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. Transactions of the institution of chemical engineers, London. V 72/P 176-188;
- GADELHA DE SOUSA, K. S. M. Estudo de Sistemas: Petróleo/Água/Tensoativo para aplicação na recuperação avançada do Petróleo. Monografia, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005;
- NUNES, S. K. S. Remoção conjugada de metais e óleo de água produzida. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;
- Ramalho, A, M, Z. Estudo de reatores eletroquímicos para remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , fenol e BTEX em água Produzida. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Centro de Ciências Exatas da Terra, Departamento de Engenharia de Petróleo, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;

- OLIVEIRA, R.C.G, Oliveira, M.C.K Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar, Bol. Téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 43 (2): 129-136, abr./jun. 2000;
- 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) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte;
- SEGUI, P. N. Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo;
- THOMAS, J, E. 2004, Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 1º Ed., Rio de Janeiro, Interciência;
- TELLES, Marcelo de Queiroz; Vivências Integradas com o Meio Ambiente. São Paulo: Sá Editora, 2002.
- VEIL, J.A., M.G.; PUDER, D.; ELCOCK, & R.J. REDWEIK, Jr.. A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane, prepared by Argonne National Laboratory for the U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004. Disponível em < <http://www.evs.anl.gov/pub/doc/producedwaterswp0401.pdf>> Acesso em 13 de Janeiro/2013.