



Tese de Doutorado

Floculação iônica e extração líquido-líquido utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados para remoção de óleo de água produzida

Dennys Correia da Silva

Natal, abril de 2021

Dennys Correia da Silva

Floculação iônica e extração líquido-líquido utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados para remoção de óleo de água produzida

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal/RN

Março/2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Dennys Correia da.

Floculação iônica e extração líquido-líquido utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados para remoção de óleo de água produzida / Dennys Correia da Silva. - 2021.

176f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2021.

Orientadora: Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

1. Água produzida - Tese. 2. Tensoativos - Tese. 3. Microemulsões - Tese. 4. Floculação iônica - Tese. 5. Extração líquido-líquido - Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0

SILVA, Dennys Correia da – Flocculação iônica e extração líquido-líquido utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados para remoção de óleo de água produzida. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO

A água produzida é uma das principais fontes de poluição derivada da indústria petrolífera e representa uma das mais importantes preocupações ambientais. Neste trabalho, tensoativos e sistemas de microemulsão foram usados para remover o óleo disperso na água produzida pelos métodos de flocculação iônica e extração líquido-líquido. A flocculação iônica foi sugerida como uma alternativa para a remoção de petróleo da água produzida utilizando o tensoativo iônico óleo de coco babaçu saponificado (OCBS) como parte da captura de óleo por solubilização micelar, seguida por flocculação iônica por íons Ca^{2+} . Um delineamento experimental fatorial foi aplicado, de modo a otimizar o processo de remoção de óleo. Os experimentos investigaram a influência da concentração de tensoativo mais cloreto de cálcio (C), temperatura (T) e velocidade de agitação (v), obtendo eficiência de remoção de óleo (E_R) = 91,49%. Posteriormente, avaliou-se a influência do pH e razão CaCl_2 /tensoativo no sistema de maior E_R , obtendo-se E_R = 99,98% em $\text{pH} > 10$ e razão CaCl_2 /tensoativo = 1. Em seguida, foi feita a reprodução do sistema que apresentou maior remoção de petróleo utilizando como flocculantes as microemulsões tendo OCBS como tensoativo, obtendo-se E_R = 99,98%. Com isso, pode-se afirmar que a aplicação de flocculação iônica utilizando OCBS é uma técnica eficiente no tratamento de água produzida para remoção de óleo. Nos experimentos envolvendo extração líquido-líquido, os sistemas microemulsionados utilizados foram compostos por água produzida como fase aquosa; querosene de aviação como fase oleosa; álcool isoamílico e 1-butanol como cotensoativos; e Dissolvan[®] e Lipesa[®] como tensoativos. Um planejamento experimental foi aplicado para a otimização do processo e os experimentos foram realizados de acordo com a rede de Scheffé, mostrando eficiências de remoção de óleo (E_R) entre 24-99%. O ponto de extração da microemulsão utilizado para a otimização do processo foi composto por 60% em peso de AP, 5% em peso de querosene e 35% em peso da razão cotensoativo/tensoativo (relação C/T = 9). Os efeitos da relação C/T, capacidade de carga de microemulsão, temperatura, e velocidade de separação de fases foram avaliados. A partir desses testes, foi possível obter 99,98% de remoção de óleo utilizando C/T = 9 e T = 50–60 °C, demonstrando a viabilidade dos sistemas avaliados. Comparando as duas técnicas, foi possível constatar que a flocculação iônica apresentou maior vantagem por utilizar menor quantidade de reagentes e elevados percentuais de remoção de óleo, mas a extração por microemulsão é também muito eficiente e tem a vantagem de também extrair alguns metais da água produzida.

Palavras-chave: água produzida; tensoativos; microemulsões; flocculação iônica; extração líquido-líquido.

Dennys Correia da Silva

**Floculação iônica e extração líquido-líquido utilizando tensoativos e sistemas
microemulsionados para remoção de óleo de água produzida**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e co-orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Aprovado (a) em 15 /março /2021

Prof. PAULA ROMYNE DE MORAIS
CAVALCANTE NEITZKE

Examinadora Externa à
Instituição

Prof. RICARDO PAULO FONSECA MELO

Examinador Externo à Instituição

Prof. ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY
NETO

Examinador Externo ao
Programa

Prof. KATHERINE CARRILHO DE OLIVEIRA

Examinadora Externa ao
Programa

Prof. AFONSO AVELINO DANTAS NETO

Examinador Interno

Prof. TEREZA NEUMA DE CASTRO DANTAS

Presidente

SILVA, Dennys Correia da - Ionic flocculation and liquid-liquid extraction using surfactants and microemulsified systems to remove oil from produced water. Doctoral thesis, UFRN, Graduate Program in Chemical Engineering – PPGEQ. Area of concentration: Chemical Engineering. Research Line: Science and Technology of Surfactants, Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Tereza Neuma de Castro Dantas

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

ABSTRACT

The produced water is one of the main sources of pollution derived from the oil industry and represents one of the most important environmental concerns. In this work, surfactants and microemulsion systems were used to remove the oil dispersed in the produced water by ion flocculation and liquid-liquid extraction methods. Ionic flocculation has been suggested as an alternative for removing oil from the produced water by using an ionic surfactant of saponified coconut oil (SBCO) as part of the capture of oil by micellar solubilization, followed by ionic flocculation by Ca^{2+} ions. A factorial experimental design was applied in order to optimize the oil removal process. The experiments investigated the influence of the surfactant concentration plus calcium chloride (C), temperature (T), and stirring speed (v), obtaining oil removal efficiency (RE) = 91.49%. Subsequently, the influence of pH and CaCl_2 /surfactant ratio on the higher RE system was evaluated, obtaining RE = 99.98% in $\text{pH} > 10$, and CaCl_2 /surfactant ratio = 1. Then, the system which showed greater oil removal by using microemulsion as flocculants and SBCO as a surfactant was reproduced, presenting RE = 99.98%. Thus, one can conclude that the application of ionic flocculation using OCBS is an efficient technique in the treatment of the produced water to remove oil. In experiments involving liquid-liquid extraction, the microemulsion systems used were composed of produced water as an aqueous phase; aviation kerosene as an oily phase; isoamyl alcohol and 1-butanol as co-surfactants; and Dissolvan[®] and Lipesa[®] as surfactants. An experimental design was applied to optimize the process, and the experiments were carried out according to the Scheffé network, showing oil removal efficiencies (RE) between 24-99%. The microemulsion extraction point used to optimize the process was composed of 60% by weight of produced water, 5% by weight of kerosene, and 35% by weight of the co-surfactant/surfactant ratio (ratio C/S = 9). The effects of the C/S ratio, microemulsion load capacity, temperature, and phase separation speed were evaluated. From these tests, it was possible to obtain 99.98% oil removal using C/S = 9 and T = 50–60 ° C, demonstrating the viability of the evaluated systems. Comparing both techniques, it was possible to verify that the ionic flocculation presented a greater advantage, thus it used fewer amounts of reagents, and it had higher percentages of oil removal. However, the microemulsion extraction was also very efficient, and it has also the advantage of extract some metals from the produced water.

Keywords: produced water; surfactants; microemulsions; ionic flocculation; liquid-liquid extraction.

A Deus, Seu filho Jesus e Sua Santíssima Mãe, Doce Virgem Maria, que sempre cuidam de mim e me atendem em orações. Como posso viver sem O Seu Amor?

Aos meus queridos pais Gricinia Correia da Silva e Francisco das Chagas Oliveira da Silva, a minha amada tia Iolete Vilas-Boas Corrêa, a toda a minha família, amigos, professores, e a todas as gerações de Engenharia Química que estão e que virão.

À minha linda e doce Michelle que virou uma estrelinha e assim, sempre estará cuidando de mim (In memoriam).

Aos meus dois pilares em Natal, sem os quais nada seria, Carolina Rayanne e Prof. Dr. Alcides Oliveira Neto. Meu carinho, admiração e amor por vocês sempre tenderá ao infinito. Vocês são minha fortaleza. Amo-os incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Seu Filho Jesus e a Santíssima e Doce Virgem Maria, que cuidam de mim e regem meus passos, como um verdadeiro Pai, Irmão e Mãe, respectivamente, ensinando, protegendo, perdoando, abençoando e entregando as coisas na hora certa. Obrigado por me trazerem para Natal. Obrigado por serem à luz da minha vida! Amo-os incondicionalmente.

A meus pais Gricinia Correia da Silva e Francisco das Chagas Oliveira da Silva, minha tia Iolete Vilas-Boas Corrêa que me amam e educam, sempre ao meu lado em todos os momentos dando incentivo, cuidado e força.

À minha tia Gricirene Sousa Correia, Maria Paula, Leonardo Boas, Leonardo Filho, meus falecidos cachorros Michelle e Tuxo e a todos meus familiares que torcem por mim e acreditam com toda fé que serei um grande homem.

À minha querida e doce Carolina Rayanne pelo cuidado, carinho, amor e parceria nos bons e maus momentos de doutorado e da vida. Seu amor foi essencial para mim em todos os aspectos. Obrigado por tudo!

Ao Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto, meu pai, irmão e mentor, que esteve comigo em todos os momentos, sempre me dando lições profissionais e de vida. Sem você não seria metade do homem que me tornei. Obrigado.

Aos Professores Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e Dr. Afonso Avelino Dantas Neto pelo suporte e orientação na execução desse trabalho.

À PETROBRAS, ao Polo Industrial de Guamaré, pela confiança, especialmente ao amigo e companheiro de mestrado Ricardo Neves, pela confiança, apoio, ajuda e força para a realização deste trabalho. Sem você nada disso seria possível, muito obrigado!

Aos meus queridos amigos e irmãos de LTT: Carolina Rayanne, Prof. Dr. Alcides Wanderley, Lucas Franklin, João Vinícius, Arthur Vinícius, Guilherme Mentges, Luiz Felipe da Hora, Valdivino Borges, Andrey Costa, Joherbson Deivid, Gregory Vinícius, Marcílio Nogueira, Jefferson David, Meyrelle Figueiredo, Rafaelly Lira e toda família LTT pelo convívio, paciência, amizade e contribuição para este trabalho. Obrigado por serem uma família para mim nos bons e maus momentos. Todo o meu amor.

Aos meus alunos de iniciação científica, especialmente Daniel Godoy e Gabriela Medeiros pela execução dos experimentos e obtenção dos resultados; e Carolina Rayanne, Lucas Franklin Arthur Vinícius e João Freire pela amizade e parceria.

Aos meus amigos do LABRES, Prof. Dr. Marcos Allyson, Moisés Freitas e Maria Clara pelo incentivo, apoio, companheirismo e amizade. Especialmente Marcão e Mosa, meus mais que amigos, irmãos de vida. Obrigado!

Ao NUPEG, especialmente a Dra. Paula Cavalcante, pelo auxílio nos testes de flotação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo indispensável apoio financeiro.

À minha mãe em Natal, Danuzia, sempre gentil, amorosa, sincera e correta. Todo meu amor. Também para minha querida amiga Kátia, cuja amizade para mim é incondicional. Obrigado!

Aos professores do PPGEQ pelos ensinamentos e conhecimentos indispensáveis para minha construção profissional e pessoal. Também a Larissa e Helton que, enquanto estiveram na secretaria do PPGEQ, sempre estiverem dispostos e solícitos em me ajudar. Meu muito obrigado!

Aos queridos professores e amigos que me guiaram e me ajudaram a escolher o curso que hoje me encontro e amo tanto: Silvana Espíndola, Niwaldo Ramos, Maura Brandão, Dagmar Oliveira, Dulce Irene, Alfredo Terceiro, Andressa Ferreira, Breno Bonfim, Emanuel Melo, Pedro Henrique, Samuel Thallyson, Aline Duarte, Mylla Mariah e tantos outros.

Aos amigos e professores de graduação: Professores Dra. Audirene Amorim e Dr. Wendell de La Salles, Yuri Pereira, Dyogo Mondego, Meyrelle Figueiredo, Pedro Augusto, Luciano Costa, Thiago Santos, Guilherme Baima, Nuhu Ayuba, Pedro Yuri, Licurgo Mattos, Mari Oliveira e tantos outros pelos momentos de construção pessoal e profissional durante meus anos de graduando.

Aos amigos de moradia e eterna família, que me acolheram em Natal e estiveram comigo nos bons e maus momentos: José Elinaldo, Edson Nascimento, Cleanderson Fidelis, Túlio Batista, Micas Silambo, Fernando e Bruno Patriota.

Aos amigos de pós-graduação: Guilherme Arruda, Felipe da Hora, Jefferson David, Islanny Larissa, Kelvin Gama, Karyn Nathallye, Luana Rabelo, Juliene Rocha, Heloísa Didier e seu esposo Allan Medeiros por serem mais do que amigos, por serem irmãos muito amados que fiz em Natal.

A todos que contribuíram para este trabalho, torceram e torcem por mim, e me apoiam em todos os momentos da minha vida, meu MUITO OBRIGADO. Que Deus e a Doce Virgem Maria abençoem a todos. Todo o meu amor.

“O homem sábio é como uma árvore que sempre cresce para cima. Galhos retorcidos podem até afugentar as demais plantas, mas torna a árvore estranha e pesada. Já folhas altas cobrem amigos e inimigos, tornando assim a árvore mais bela”

Wanderley Neto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Objetivo geral.....	18
1.2 Objetivos específicos.....	18
2 ASPECTOS TEÓRICOS.....	21
2.1 Água produzida.....	21
2.1.1 Definição e origem	21
2.1.2 Composição e caracterização da água produzida	22
2.1.2.1 Compostos orgânicos	22
2.1.2.2 Compostos inorgânicos	23
2.1.2.3 Salinidade	24
2.1.2.4 Produtos químicos e produção dos sólidos.....	24
2.1.2.5 Gases dissolvidos e micro-organismos.....	25
2.1.3 Descarte e legislação ambiental da água produzida.....	25
2.1.4 Tecnologias disponíveis para o tratamento da água produzida.....	26
2.1.4.1 Filtração.....	26
2.1.4.2 Flotação	27
2.1.4.3 Eletroquímica	28
2.1.4.4 Adsorção.....	28
2.1.5 Água produzida oleosa (APO): Complexo Industrial de Guamaré.....	28
2.1.5.1 Estação de tratamento de óleo (ETO).....	29
2.1.5.2 Estação de tratamento de efluentes (ETEs).....	29
2.1.5.3. Desvantagem do método de flotação utilizado na ETEs	31
2.2 Tensoativos.....	31
2.2.1 Definição.....	31
2.2.2 Classificação.....	32
2.2.2.1 Pela estrutura química	32
2.2.2.2 Pela natureza do grupo polar	33
2.2.2.3 Balanço hidrofílico-lipofílico	34
2.2.3 Aplicações.....	35
2.2.4 Propriedades	36
2.2.4.1 Adsorção nas interfaces.....	36
2.2.4.2 Formação de sistemas auto organizados (micelas).....	37

2.2.5 Ponto de Krafft e Ponto de Turbidez.....	38
2.2.6 Concentração micelar crítica (c.m.c.).....	39
2.3 Sistemas microemulsionados.....	41
2.3.1 Mecanismo de formação	42
2.3.2 Estrutura das microemulsões	43
2.3.3 Sistemas de Winsor	45
2.3.4 Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões	45
2.3.4.1 Natureza do tensoativo e cotensoativo	46
2.3.4.2 Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)	46
2.3.4.3 Temperatura.....	46
2.3.4.4 Salinidade	46
2.3.4.5 Natureza do óleo.....	47
2.3.5 Diagrama de fases.....	47
2.3.5.1 Diagramas ternários.....	47
2.3.5.2 Diagramas quaternários	48
2.3.5.3 Diagramas pseudoternários	49
2.4 Floculação iônica.....	49
2.5 Extração Líquido-Líquido.....	50
2.5.1. Coeficiente de distribuição ou partição (m)	50
2.5.2 Fator de extração (FE)	51
2.5.3 Seletividade ou fator de separação (β).....	52
2.6 Planejamento experimental.....	53
2.6.1 Planejamento fatorial de composto central.....	53
2.6.2 Planejamento de misturas: Rede de Scheffé	54
2.6.2.1 Delineamentos simplex-lattice e simplex-centroides	55
2.6.3 Análise de variância (ANOVA) e significância estatística	57
2.6.4 Metodologia de superfície de resposta (MSR)	59
3 ESTADO DA ARTE.....	61
3.1 Tratamento de água produzida.....	61
3.2 Tratamento de água produzida por extração líquido-líquido utilizando sistemas microemulsionados.....	63
3.3 Tratamento de água produzida por meio de floculação e flotação.....	64
4 FLOCULAÇÃO IÔNICA COM TENSOATIVOS E SISTEMAS MICROEMULSIONADOS.....	67

4.1 Metodologia experimental.....	67
4.1.1 Reagentes, materiais e equipamentos	67
4.1.1.1 Obtenção da água produzida industrial (APO industrial)	68
4.1.1.2 Preparo da APO sintética	71
4.1.1.3 Obtenção do óleo de coco babaçu saponificado (OCBS).....	71
4.1.2 Concentração micelar crítica do OCBS em diferentes fases aquosas.....	72
4.1.3 Sistema de floculação iônica	73
4.1.4 Quantificação da remoção do óleo	74
4.1.5 Planejamento fatorial.....	76
4.1.6 Otimização do sistema de remoção de óleo	77
4.1.6.1 Efeito do pH	77
4.1.6.2 Efeito da razão CaCl_2 /tensoativo.....	77
4.1.7 Uso de microemulsões como floculante	77
4.1.8 Teste de flotação	78
4.2 Resultados e discussão.....	79
4.2.1 Caracterização da APO industrial.....	79
4.2.2 Concentração micelar crítica do OCBS em diferentes fases aquosas.....	80
4.2.3 Planejamento fatorial.....	82
4.2.4 Otimização do melhor sistema de remoção de óleo.....	87
4.2.4.1 Efeito do pH	87
4.2.4.2 Efeito da razão CaCl_2 /tensoativo.....	88
4.2.5 Uso de microemulsões como floculante	89
4.2.6 Teste de flotação	91
4.3 Conclusão.....	92
5 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR SISTEMAS MICROEMULSIONADOS.....	94
5.1 Metodologia experimental.....	94
5.1.1 Reagentes, materiais e equipamentos	94
5.1.2 Água produzida oleosa industrial (APO industrial)	95
5.1.3 Sistemas microemulsionados (SME).....	95
5.1.4 Quantificação da remoção de óleo	96
5.1.5 Análise estatística dos dados.....	96
5.1.6 Avaliação da formulação de melhor remoção de óleo.....	97
5.1.6.1 Influência da razão C/T	98
5.1.6.2 Capacidade de carga da microemulsão	98

5.1.6.3 Efeito da temperatura	99
5.1.6.4 Efeito da velocidade de centrifugação.....	99
5.1.6.5 Parâmetros de extração líquido-líquido.....	99
5.2 Resultados e Discussão.....	101
5.2.1 Análise estatística dos dados.....	101
5.2.2 Avaliação das formulações de melhor extração de óleo.....	114
5.2.2.1 Influência da razão C/T	114
5.2.2.2 Capacidade de carga da microemulsão	117
5.2.2.3 Efeito da Temperatura	121
5.2.2.4 Efeito da velocidade de separação de fases.....	123
5.2.2.5 Parâmetros de extração líquido-líquido.....	125
5.3 Conclusões.....	126
6 CONCLUSÕES FINAIS.....	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131
APÊNDICE A.....	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma de processos realizados na ETO do Complexo Industrial de Guamaré. .	29
Figura 2 - Fluxograma de processos realizados na ETEs do Complexo Industrial de Guamaré. .	31
Figura 3 - Molécula de tensoativo.....	32
Figura 4 – Classificação de tensoativos de acordo com a estrutura química.	33
Figura 5 - Distribuição do consumo em (a) valor e (b) peso.....	36
Figura 6 - Adsorção dos tensoativos na interface ar-água.	37
Figura 7 - Representação de formação de micelas (a) direta e (b) inversa.	38
Figura 8 – Comportamento de solubilidade de um tensoativo.....	39
Figura 9 - Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo para cálculo da c.m.c.	40
Figura 10 - Representação esquemática de uma gotícula de microemulsão água em óleo.....	43
Figura 11 - Representação esquemática de uma gotícula de microemulsão óleo em água.....	44
Figura 12 - Representações esquemáticas de estruturas (a) bicontínua e (b) lamelar.....	44
Figura 13 - Representação dos Sistemas de Winsor.	45
Figura 14 - Representação esquemática de um diagrama ternário.....	48
Figura 15 - Representação esquemática de um diagrama quaternário.	48
Figura 16 - Representação esquemática do diagrama pseudoternário.	49
Figura 17 - Diagrama de blocos ilustrando um processo de ELL com uma etapa.....	52
Figura 18 - Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 (dois níveis e três fatores). ..	54
Figura 19 - Sistema de coordenadas do planejamento de mistura para três componentes.....	55
Figura 20 - Superfície de resposta.....	59
Figura 21 - Extração do óleo presente na APOI por n-hexano para leitura de TOG.	70
Figura 22 - Tensiômetro QC6000 (SensaDyne Instruments).....	73
Figura 23 - Formação dos flocos contendo óleo.	74
Figura 24 - Curva de calibração para análise de TOG da APO por absorbância no UV-Vis.	75
Figura 25 – (a) Figura esquemática do flotador utilizado; (b) sistema de flotação montado.....	79
Figura 26 - Gráficos de tensão superficial (σ) versus logaritmo negativo da concentração (- Log [OCBS]) para (●) OCBS em água destilada (○) OCBS + 1510 mg/L NaCl (✱) OCBS + APO.	81
Figura 27 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados para o sistema de floculação utilizando OCBS.	85

Figura 28 - Superfícies de respostas para a eficiência de remoção de óleo (E_R). (a) relação [OCBS + CaCl ₂] vs. T (°C), (b) relação [OCBS + CaCl ₂] vs. ω (rpm) e (c) T (°C) vs. ω (rpm). A escala é a mesma para as três superfícies de resposta.	86
Figura 29 - Teor de óleo e graxas (TOG) (■) da amostra tratada e Eficiência de remoção de óleo ($\%E_R$) (—■—) em função da variação de pH do experimento.	88
Figura 30 - Teor de óleo e graxas (TOG) (■) da amostra tratada e Eficiência de remoção de óleo ($\%E_R$) (—■—) em função da variação de CaCl ₂ /OCBS do experimento. Ensaios sem barra de erros indicam baixos desvios entre as duplicatas ($< \pm 0,1$).	89
Figura 31 - Diagramas pseudoternários de sistemas compostos por OCBS, álcool isoamílico, querosene de aviação (QAV) e (a) água destilada e (b) APO.	90
Figura 32 - (a) Floculação iônica utilizando OCBS; (b) microemulsão de OCBS.	92
Figura 33 - Ilustração do processo de capacidade de carga.	98
Figura 34 - Representação esquemática do processo de extração de petróleo da água produzida.	99
Figura 35 - Medição da altura (H) da fase aquosa do sistema de extração.	100
Figura 36 - Representação esquemática da região de WII e dos pontos experimentais dentro da rede de Scheffé para o sistema contendo (a) Dissolvan [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME1) e (b) Lipesa [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME2).	102
Figura 37 - Representação esquemática da região de WII e dos pontos experimentais dentro da rede de Scheffé para o sistema contendo (a) Dissolvan [®] + 1-Butanol + QAV + APO (SME3) e (b) Lipesa + 1-Butanol + QAV + APO (SME4).	102
Figura 38 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo ($\%E_R$) para o sistema contendo Dissolvan [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO.	108
Figura 39 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo ($\%E_R$) para o sistema contendo Lipesa [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APOS.	109
Figura 40 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo ($\%E_R$) para o sistema contendo Dissolvan [®] + 1-Butanol + QAV + APO.	110

Figura 41 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo (E_R) para o sistema contendo Lipesa [®] + 1-Butanol + QAV + APO.....	111
Figura 42 - Gráfico comparativo do TOG da APO tratada e comparado com o permitido pela legislação ambiental (CONAMA, 2011) para o sistema contendo (a) Dissolvan [®] e (b) Lipesa [®] , com cotensoativo Álcool Isoamílico.	112
Figura 43 - Gráfico comparativo do TOG da APO tratada e comparado com o permitido pela legislação ambiental (CONAMA, 2011) para o sistema contendo (a) Dissolvan [®] e (b) Lipesa [®] , com cotensoativo 1-butanol.	113
Figura 44 - Comportamento do teor de óleo e graxas da APO tratada e da eficiência de extração de óleo em função da razão C/T para os SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo.	115
Figura 45 - Comportamento do teor de óleo e graxas (TOG) da APO tratada e da eficiência de extração de óleo (E_R) em função da razão C/T para os SMEs contendo 1-butanol como cotensoativo.....	116
Figura 46 - (a) Primeira e (b) última extração do sistema com Dissolvan [®] e (c) primeira e (d) última extração do sistema com Lipesa [®] (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).....	118
Figura 47 - Comportamento da variação de volume de microemulsão pelo número de extração realizada (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).	119
Figura 48 - Esquema ilustrativo dos agregados contendo (a) Álcool isoamílico e (b) 1-Butanol como cotensoativos.	121
Figura 49 - Comportamento do Teor de óleos e graxas (TOG) da fase aquosa tratada e da Eficiência de remoção de óleo (E_R) em função da temperatura (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).	122
Figura 50 - Comportamento do Teor de óleos e graxas (TOG) da APO tratada e da Eficiência de remoção de óleo (E_R) em função da temperatura (SMEs contendo 1-butanol como cotensoativo).	123
Figura 51 - Comportamento do TOG da APO tratada e da E_R de óleo em função da velocidade de separação de fases (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).	124
Figura 52 - Comportamento do TOG da APO tratada e da E_R de óleo em função da velocidade de separação de fases (SMEs contendo 1-butanol como cotensoativo).....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teor de metais pesados na água produzida típica em comparação com a água do mar no Mar do Norte.	24
Tabela 2: Condições e padrões previstos no Art. 16 da seção II (CONAMA) para descarte de água produzida em meio ambiente.	26
Tabela 3: Aplicações de tensoativos pela faixa de BHL.	35
Tabela 4: Tabela de Análise de Variância (ANOVA).	58
Tabela 5: Composição em ácidos graxos presente em óleo de coco babaçu.	71
Tabela 6: Níveis assumidos pelos parâmetros estudados no sistema de floculação.	76
Tabela 7: Resultados da caracterização da APO e comparação com os parâmetros de uma AP típica.	80
Tabela 8: Condições dos ensaios e resultados do planejamento experimental para TOG (mg/L) e E_R (%).	82
Tabela 9: Efeitos estimados dos principais fatores e suas interações na eficiência de remoção de óleo da APO. As variáveis em negrito são resultados estatisticamente significantes.	83
Tabela 10: ANOVA para a eficiência de remoção de óleo (E_R).	84
Tabela 11: Eficiência de remoção de óleo (E_R) da água produzida através do sabão puro e o sabão na forma de microemulsão.	90
Tabela 12: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Dissolvan [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME1).	103
Tabela 13: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Lipesa [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME2).	103
Tabela 14: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Dissolvan [®] + 1-Butanol + QAV + APO (SME3).	104
Tabela 15: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Lipesa [®] + 1-Butanol + QAV + APO (SME4).	104
Tabela 16: Valores de R^2 para os modelos linear, quadrático e cúbico especial.	105
Tabela 17: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Dissolvan [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO).	106
Tabela 18: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Lipesa [®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO).	106
Tabela 19: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Dissolvan [®] + 1-butanol + QAV + APO).	106

Tabela 20: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Lipesa [®] + 1-butanol + QAV + APO).	107
Tabela 21: Teor de óleo e graxas (TOG) e eficiência de remoção de óleo (E _R) dos ensaios de capacidade de carga utilizando os SMEs contendo álcool isoamílico como cotensoativo.	118
Tabela 22: Teor de óleo e graxas (TOG) e Eficiência de remoção de óleo (E _R) dos ensaios após tratamento da APO seguindo a rede de Scheffé utilizando os SMEs contendo n-Butanol como cotensoativo.....	120
Tabela 23: Coeficiente de distribuição (m), fator de extração (FE), razões S/F mínima e máxima e seletividade (β) para os pontos ótimos.	126

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição	Unidade
α	- Rotabilidade do planejamento	-
β_i e Ω_i	- Coeficientes de regressão de modelos	-
A/O ou W/O	- Emulsão água em óleo	-
<i>Abs</i>	- Absorbância	-
AD	- Água destilada	mL
ANOVA	- <i>Analysis of Variance</i>	-
APO	- Água produzida oleosa	-
Bbl	- Barril	-
BTEX	- Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos	-
Ba	- Bário	-
BRS	- Bactérias redutoras de sulfatos	-
BSW	- <i>Basic Sediments and Water</i>	-
C	- Carbono ou cotensoativo	-/g
C/T ou $X_{C/T}$	- Razão cotensoativo tensoativo ou matéria ativa	g/g ou g
Ca	- Cálcio	-
Cd	- Cádmi	-
Cl	- Cloro	-
c.m.c.	- Concentração Micelar Crítica	-
CO ₂	- Dióxido de carbono	-
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente	-
Cr	- Crômio	-
Cs	- Césio	-
Cu	- Cobre	-
DCMD	- Destilação por membrana de contato direto	-
DRX	- Difração de raios X	-
DQO	- Demanda química de oxigênio	-
E_R	- Eficiência de remoção	%
$E_{R_{calculado}}$	- Eficiência de remoção prevista pelo modelo	%
$E_{R_{experimental}}$	- Eficiência de remoção medida experimentalmente	%
EPA	- Agência de Proteção Ambiental dos EUA	-

ETEs	- Estação de Tratamento de Efluentes	-
ETO	- Estação de Tratamento de Óleo	-
Fa ou X _A	- Fase aquosa	g
Fe	- Ferro	-
Fo ou X _O	- Fase oleosa	g
FT-IR	- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	-
<i>g</i>	- Número de parâmetros estimados do modelo	-
GF	- Grafite esfoliada	-
H ₂ O	- Água	-
H ₂ S	- Ácido sulfídrico	-
BHL	- Balanço Hidrofílico-Lipofílico	-
K	- Potássio	-
K ₂ Cr ₂ O ₇	- Dicromato de potássio	-
KCl	- Cloreto de potássio	-
Li	-Lítio	-
LTT	- Laboratório de Tecnologia de Tenssoativos	-
MCr	- Membrana de cristalização	-
MF	- Microfiltração	-
Mg	- Magnésio	-
Mn	- Manganês	-
MRON	- Materiais radioativos de ocorrência natural	-
MSR ou RMS	- Metodologia de superfície de resposta	-
MS _R e MS _E	- Quadrados médios (variância)	-
MSF	- Flash multi-estágio	-
<i>n/N</i>	- Número de componentes totais do sistema/Número de observações	-
NFD	- Naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos	-
Na	- Sódio	-
Na ₂ [FeO ₄]	- Ferrato de sódio (VI)	-
NaCl	- Cloreto de sódio	-
NUPEG	- Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás	-
O/O ₂	- Oxigênio/Gás oxigênio	-
O/A ou O/W	- Emulsão óleo em água	-

OCBS	- Óleo de coco babaçu saponificado	-
P	- Fósforo	-
pH	- Potencial hidrogeniônico	-
Pb	- Chumbo	-
POA	- Processo de Oxidação Avançada	-
QAV	- Querosene de aviação	g
r	- Número máximo de componentes	-
RN	- Rio Grande do Norte	-
S	- Enxofre	-
SAO	- Separador água-óleo	-
SDT	- Sólidos dissolvidos totais	-
SME	- Sistema microemulsionado	-
Sn	- Estanho	-
Sr	- Estrôncio	-
SR	- Superfície de resposta	-
SQ_E	- Soma quadrática residual	-
SQ_R	- Soma quadrática devido a regressão	-
SQ_T	- Soma quadrática em torno da média	-
t	- Tempo	min
T	- Temperatura ou Tensoativo	°C/g
TLF	- Tanques de lavagem a frio	-
TLQ	- Tanques de lavagem a quente	-
TML	- Tanque de mistura lenta	-

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Durante a extração de petróleo é gerado um efluente aquoso denominado água produzida. Seu volume excede a produção de hidrocarbonetos e compreende água, óleo, produtos químicos e água injetada (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; AMINI et al., 2012; ALI et al., 2018; LOFTHUS et al., 2018). A composição química da AP varia de acordo com uma ampla gama de fatores e depende principalmente das características geológicas do reservatório (SOSA-FERNANDEZ et al., 2018), podendo conter partículas sólidas, materiais orgânicos dissolvidos e substâncias inorgânicas. Com isso, a presença de um alto teor de substâncias nocivas na AP pode dificultar seu descarte, reutilização e reinjeção (TELLEZ, NIRMALAKHANDAN, GARDEA-TORRESDEY, 2002; BAGHERI, ROSHANDEL, SHAYEGAN, 2018; XU et al., 2018).

Grande parte do volume de AP é reinjetado no reservatório ou colocado em corpos hídricos. No entanto, a injeção em reservatórios profundos se torna onerosa e pode levar a eventos sísmicos (DU et al., 2018; FAKHARIAN; GANJI; NADERIFAR, 2017; JUDD et al., 2014). Portanto, o tratamento desse efluente tem um valor significativo para o mercado de petróleo e gás devido ao crescimento das preocupações ambientais e à presença de legislações rígidas sobre o descarte de AP, juntamente com o fato de que essa água tem o potencial de se tornar uma fonte de água doce para alguns países (ZSIRAI et al., 2018; IGUNNU, CHEN, 2014).

Embora o tratamento AP seja tecnicamente promissor e viável, as tecnologias de ponta têm altos custos operacionais ou capacidade limitada para remover elementos dispersos (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; DONG et al., 2011; JIMÉNEZ et al., 2018; OZGUN et al., 2013; SUDMALIS et al., 2018). Atualmente, a flotação tem sido a técnica utilizada para o tratamento desse tipo de efluente, mas tem gerado resíduos perigosos para o meio ambiente, como a borra oleosa da flotação (SILVA et al., 2019).

Nas últimas décadas, a indústria do petróleo tem dado grande ênfase ao estudo de sistemas de tensoativos e microemulsões (SME), especialmente quanto ao seu uso na produção de petróleo e tratamento de resíduos sólidos e líquidos (SANTOS et al., 2017; HERNANDEZ, EHLERT, TRABELSI, 2019). Tensoativos são moléculas anfifílicas com duplo caráter polar e apolar capazes de baixar a tensão entre duas superfícies e/ou interfaces, além de serem capazes de formar sistemas emulsionados como microemulsões. Já microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis com alta área interfacial e capacidade de solubilizar substâncias polares e não polares. São formadas por dois fluidos imiscíveis, geralmente óleo e água,

estabilizados por moléculas de tensoativos, em combinação ou não com um cotensoativo que pode ser um álcool de cadeia curta (ROSANO; CLAUSSE., 1987). Winsor (WINSOR, 1968) propôs uma classificação que compreende quatro tipos de sistemas de microemulsão: Winsor I (WI) é caracterizado por uma fase de microemulsão óleo-em-água (O/A) em equilíbrio com excesso de fase óleo. Winsor II (WII) é formada por uma fase de microemulsão de água em óleo (A/O) em equilíbrio com excesso de água. Winsor III (WIII) compreende uma microemulsão bicontínua em equilíbrio com uma fase oleosa e uma fase aquosa. Por fim, Winsor IV (WIV) é formada apenas por uma fase de microemulsão (CASTRO DANTAS et al., 2018).

Nesse contexto, o presente trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento de metodologias de tratamento de AP utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados.

1.1 Objetivo geral

Desenvolver e aplicar novos métodos de tratamento de água produzida oleosa (APO).

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a água produzida oleosa industrial utilizada por meio de métodos de análises físico-químicas;
- Aplicar e avaliar o desempenho dos métodos de tratamento da APO sintética utilizando floculação iônica e extração líquido-líquido;
- Realizar uma otimização do processo de remoção do óleo por meio de metodologias de planejamento experimental e comparar as eficiências de remoção de óleo através da variação dos constituintes da microemulsão para o processo de extração líquido-líquido e da variação de aditivos, temperatura e velocidade de agitação para o processo de floculação iônica.

A tese foi dividida em seis capítulos. O primeiro capítulo, apresenta-se o contexto geral do trabalho, destacando a importância do tratamento da AP, além de enumerar os objetivos: geral e específicos, do trabalho.

No Capítulo 2 apresentam-se os aspectos teóricos relacionados à AP, sua geração e tratamento, classificação e propriedades dos tensoativos, noções sobre microemulsões e os parâmetros que influenciam o seu comportamento, uma abordagem teórica sobre floculação

iônica e extração líquido-líquido, e por fim uma abordagem teórica da metodologia de planejamento experimental utilizada neste trabalho.

No Capítulo 3 compreende o estado da arte, em que são apresentados os estudos mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho, contendo diferentes métodos de tratamento envolvendo o uso de tensoativos e de sistemas microemulsionados para o tratamento de AP.

No Capítulo 4 foi estudado a floculação iônica por tensoativo saponificado no processo de tratamento da água produzida oleosa.

No Capítulo 5 foi avaliado a remoção de óleo por sistemas microemulsionados usando a extração líquido-líquido.

Por fim, apresenta-se a conclusão geral, as referências bibliográficas, apêndices e artigos publicados relacionados a tese.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta uma abordagem dos principais aspectos teóricos envolvidos na execução deste trabalho. É feita uma análise geral sobre a água produzida no que diz respeito à definição, origem, dados de geração, composição, caracterização, descarte, legislação ambiental e tecnologias de tratamento. Em seguida, aborda-se a produção e o tratamento da água produzida oleosa; o conceito e estudo de tensoativos e microemulsões; a teoria dos métodos de floculação iônica e extração líquido-líquido, e conceitos sobre planejamento experimental, assim como os tipos de planejamento usados neste trabalho.

2.1 Água produzida

2.1.1 Definição e origem

A água produzida (AP) é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, constituindo-se no maior volume de subproduto gerado durante as operações de extração de petróleo e gás (IGUNNU; CHEN, 2014). A AP é obtida durante o processo de separação os quais esses fluidos passam (processamento primário) visando transformá-los em produtos comerciais. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reuso (MOTTA et al., 2013). Há várias formas de produção dessa água, que incluem: água presente nos reservatórios, contato com aquíferos e água injetada em projetos que visam aumentar a recuperação de óleo (THOMAS, 2001).

A maior parte do volume de água produzida é composta por água de formação, que corresponde à água doce ou do mar que há milhões de anos foi represada em formações rochosas sedimentares nas camadas de rochas impermeáveis dentro da crosta terrestre (NEFF, et al., 2011). Há também as águas conatas que, segundo Gabardo (2007) são águas presentes em campos de acumulação fósseis e de sistemas hidráulicos lacrados, que desde o soterramento não tiveram mais contato com a superfície. Todas essas águas no geral possuem características diferentes de águas externas da superfície devido ao contato com diferentes substâncias, principalmente petróleo.

2.1.2 Composição e caracterização da água produzida

A composição da AP depende da formação geológica, localização, tempo de produção do poço e o tipo de hidrocarboneto explorado. Segundo Motta et al. (2013), a composição da AP está intimamente ligada à composição do petróleo. Os principais constituintes da AP são compostos orgânicos, minerais da formação dissolvidos, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

2.1.2.1 Compostos orgânicos

Durell et al. (2006) relatam que apenas as frações mais leves de constituintes orgânicos aparecem na AP, uma vez que as frações mais pesadas são retidas durante o processo de separação do óleo. Oliveira e Oliveira (2000) dividiram os compostos orgânicos presentes na AP em quatro grupos: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. Os compostos alifáticos e os aromáticos constituem os chamados “hidrocarbonetos da água produzida”.

Os hidrocarbonetos são altamente insolúveis na água, de modo que a maior parte do óleo presente na AP está sob a forma dispersa (EKINS, VANNER e FIREBRACE, 2007). O óleo pode estar presente na água sob as seguintes formas (BADER, 2007; MOTTA et al., 2013):

- Óleo livre: óleo disperso na água sob a forma de gotas de grandes diâmetros, acima de 100 μm , formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, tais como aromáticos, polinucleares, policiclo-parafinas e parafinas pesadas. O óleo livre pode ser removido da água por meio de separadores gravitacionais.
- Óleo em emulsão: óleo disperso presente sob a forma de gotas de pequenos diâmetros, variando entre 100 e 200 μm . Apesar de também ser formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água.
- Óleo solúvel: composto pelos hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e por fenóis. As classes BTEX e NFD (naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos), por serem mais solúveis em

água, apresentam-se em maiores concentrações na água de produção. Os aromáticos são essencialmente solúveis e não podem ser removidos por tratamentos convencionais de separação por gravidade.

2.1.2.2 Compostos inorgânicos

Consistem em minerais dissolvidos, incluindo os seguintes compostos (MOTTA et al., 2013):

- Sólidos dissolvidos totais (SDT): são constituintes inorgânicos compostos por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Fe^{+2}) e ânions (Cl^- , SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , HCO^{-3}). Destaque para o Na^+ e o Cl^- , por possuírem maior predominância. A concentração de SDT na AP varia de valores menores que 100 até 300.000 mg/L, dependendo da localização geográfica, da idade e do tipo do reservatório de petróleo (STEWART; ARNOLD, 2011). A salinidade da AP, portanto, pode variar de valores abaixo dos usualmente requeridos para a água potável (250 mg/L para cloretos) até valores muito maiores do que os da água do mar (35.000 mg/L).
- Metais pesados: a AP pode conter traços de vários metais, como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco. Estes teores podem ser significativos a depender da idade da formação geológica (COLLINS, 1975).
- Materiais radioativos de ocorrência natural (MRON): a fonte de radioatividade nas incrustações são os íons radioativos, principalmente o rádio, que é coprecipitado na AP juntamente com outros tipos de incrustações.

Devido à idade da formação geológica, a AP contém os mesmos sais e metais que a água do mar, porém em concentrações diferentes. A Tabela 2.1 mostra o teor de metais pesados na AP e na água do Mar do Norte.

Tabela 1: Teor de metais pesados na água produzida típica em comparação com a água do mar no Mar do Norte.

Metais	Valores médios na AP típica (mg/L)	Valores possíveis (mg/L)	Valores médios para água do mar do norte típica (mg/L)
Cádmio	50	0-100	0,02
Cromo	100	0-390	0,001
Cobre	800	1-1500	0,2
Chumbo	500	0-1500	0,03
Mercúrio	3	0-10	0,001
Níquel	900	0-1700	0,3
Prata	80	0-150	0,3
Zinco	1000	0-500	0,6

Fonte: Oliveira e Oliveira (2000).

2.1.2.3 Salinidade

A salinidade pode afetar os mananciais de água doce, como aquíferos, lagos e rios que se destinam à agricultura e ao consumo humano. O sódio, em particular, é especialmente nocivo se a água for usada na irrigação, pois a salinidade torna o solo improdutivo para a agricultura. Segundo Fraser et al. (2011), a alta salinidade da AP pode alcançar valores que superam em quase dez vezes a da água do mar, abalando o equilíbrio ecológico, fauna e flora, e, portanto, tornando-os inadequados à agricultura e consumo humano. Essa salinidade é atribuída em maior parte à dissolução do sódio e, em menor proporção, a cátions de magnésio e potássio (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

2.1.2.4 Produtos químicos e produção dos sólidos

Os compostos químicos residuais da produção são originados dos compostos usados para tratar ou para prevenir problemas operacionais durante a produção de petróleo, como inibidores de incrustação e de corrosão, desemulsificantes, dispersantes e biocidas (BADER, 2007). Já os sólidos de produção são constituídos por uma alta variedade de compostos como sólidos de formação (areia, silte, argila, carbonatos), produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras e asfaltenos.

Campos (2000) cita que a quantidade de aditivos químicos presentes na AP varia de um campo produtor para outro. Alguns destes produtos químicos são utilizados puros (como por exemplo, o metanol) e outros são empregados dissolvidos em um solvente ou em uma combinação de solventes, com o objetivo de prevenir problemas nos sistemas operacionais.

2.1.2.5 Gases dissolvidos e micro-organismos

A presença dos gases CO_2 , O_2 e H_2S favorece os processos corrosivos. O CO_2 pode estar presente naturalmente ou pode precipitar como CaCO_3 , e a remoção de CO_2 e H_2S ocasiona um aumento no pH podendo gerar precipitados (STEWART; ARNOLD, 2011). O H_2S pode estar presente naturalmente ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS), sendo tóxico quando inalado e podendo causar incrustação por sulfeto de ferro. O CO_2 não é encontrado naturalmente na AP. Quando a AP é trazida à superfície, esse gás é incorporado a sua composição, o que pode causar problemas, como torná-la corrosiva e produzir sólidos insolúveis devido às reações de oxidação.

Devido à elevada presença de elementos tóxicos na AP, poucos microrganismos podem sobreviver. Ainda assim, pode ocorrer a presença de bactérias anaeróbias (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009; MOTTA et al., 2013).

2.1.3 Descarte e legislação ambiental da água produzida

Historicamente, a água produzida era gerenciada da forma menos custosa para os operadores de petróleo e gás natural. Entretanto, hoje, muitas empresas reconhecem que este efluente pode ser um custo ou representar ganhos ao processo, dependendo das práticas adotadas para seu gerenciamento (VEIL, 2011; GOMES, 2014).

A água produzida extraída a partir de reservatórios convencionais e não convencionais de petróleo e gás, geralmente, contêm níveis mais altos de sais dissolvidos, produtos químicos orgânicos e metais pesados do que os níveis máximos de contaminantes estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) para água potável (YOST et al., 2016; EBRAHIMI; VILCÁEZ, 2018). A base para regulamentação nos EUA é a de que controlando o TOG, conseqüentemente, outros compostos são controlados, devido à interação entre eles, de modo que nenhum outro parâmetro possui padrão limitado para descarte (GOMES, 2014).

No Brasil, o descarte deve atender às Resoluções CONAMA n°392/2007 (CONAMA, 2007) e CONAMA n°430/2011 (CONAMA, 2011). A resolução CONAMA n°393/2007 estabelece o TOG como principal parâmetro monitorado, cujo valor permitido deve ser de 29 mg/L, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg/L, para o valor máximo diário. Porém, há outros parâmetros, como por exemplo, para teores de H_2S , CO_2 e hidrocarbonetos leves (MOTTA et al., 2013). Já a resolução CONAMA n°430/2011 cita que os efluentes de qualquer

fonte poluidora somente poderão ser descartados diretamente em corpo receptor natural se atenderem às condições e padrões previstos no Art. 16 da seção II, apontadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições e padrões previstos no Art. 16 da seção II (CONAMA) para descarte de água produzida em meio ambiente.

Parâmetros	Condições
pH	- Entre 5 e 9
Temperatura	- Inferior a 40°C, com variação de temperatura do corpo receptor abaixo de 3°C no limite da zona de mistura.
Materiais sedimentáveis	- Até 1 mL/L. No caso de lagos e lagoas, com velocidade de circulação nula, os materiais sedimentáveis devem ser totalmente ausentes.
Regime de lançamento	- Vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor.
Óleos e graxas	- Óleos minerais: até 20 mg/L; Óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L.
Materiais flutuantes	- Ausentes
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	- Remoção mínima de 60% de DBO, sendo este limite reduzido apenas em caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas de enquadramento do corpo receptor.

Fonte: CONAMA n° 430 (2011).

2.1.4 Tecnologias disponíveis para o tratamento da água produzida

Devido à presença de produtos químicos e óleo dissolvido em sua composição, a AP possui expressivo impacto ao meio ambiente. Por isso, se faz necessário uma série de tratamentos visando minimizar ou extinguir os efeitos nocivos desses constituintes. Processos convencionais de tratamento como a separação gravitacional, a flotação e os hidrociclones, às vezes, podem não apresentar a eficiência necessária, dando espaço para o surgimento de processos não convencionais, como tratamentos químicos, biológicos e processos de separação por membranas. A seguir serão apresentadas algumas dessas tecnologias.

2.1.4.1 Filtração

Filtração é uma operação unitária relacionada à quantidade de movimento, voltada a tecnologia de sistemas fluidodinâmicos e particulados. Consiste na separação mecânica entre

as fases particulada e fluida, presentes em uma suspensão, utilizando-se um meio poroso permeável à fase fluida, mas capaz de reter a fase particulada (CREMASCO, 2014).

Esse processo pode ser em alta ou baixa velocidade, dependendo da taxa de filtração estabelecida, teor dos contaminantes presentes e qualidade final do produto ou efluente requeridos. Quando lenta, apresenta melhores resultados finais. Pode ser também precedida por unidades de pré-tratamento a fim de aumentar a produtividade. Nas unidades industriais petrolíferas, a filtração é utilizada em efluentes contaminados com óleo (BERNARDO; BRANDÃO; HELLER, 1999).

O uso de processos de filtração por membranas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa oferecem muitas vantagens para o tratamento de águas produzidas. Mondal e Wickramasinghe (2008) citam vantagens: a tecnologia é mais amplamente aplicável em várias indústrias (por exemplo, exploração de petróleo em terra e em mar); nenhuma adição de produtos químicos é necessária; o equipamento de membrana leva custos de energia geralmente menores e a planta pode ser automatizada. Entretanto, as membranas atualmente utilizadas são a base de alumina e por isso possuem um processo de produção com custos elevados, limitando uma aplicação industrial em larga escala. Por essa razão, novas tecnologias de matriz de membranas estão sendo pesquisadas, tendo como base argilas de baixo custo (VASANTH; PUGAZHENTHI; UPPALURI, 2011).

2.1.4.2 Flotação

A flotação é um processo de separação utilizado na recuperação de óleo presente em fases dispersas e emulsionadas de efluentes oleosos (BENSADOK; BELKACEM; NEZZAL, 2007; SILVA, 2013; AMMAR; AKBAR, 2018). Trata-se de um método em que partículas hidrofóbicas são seletivamente adsorvidas na superfície da bolha de um gás, como o ar, e arrastadas até a superfície, onde são concentradas e removidas com a espuma.

Quando a substância a ser removida não possui hidrofobicidade natural, adiciona-se à emulsão uma substância química ativadora de interface, como polieletrólito ou tensoativo, que se adsorve na superfície formando uma camada hidrofóbica. Com isso, a cobertura hidrofóbica age como uma ponte, permitindo a adesão da substância às bolhas que as transportam até a superfície, onde são recolhidas.

Rubio, Souza e Smith (2002) citam como vantagens da flotação: simplicidade, alta eficiência na remoção de contaminantes, capacidade para médias e altas vazões, baixo custo operacional e tempo de residência curto.

2.1.4.3 Eletroquímica

Um processo bastante estudado e promissor na atualidade é o eletroquímico, onde através da ação do próprio elétron, substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente são removidas ou transformadas através de reações de oxirredução em substâncias menos tóxicas. Os processos eletroquímicos incluem técnicas como eletroflotação, eletrocoagulação, redução eletroquímica, eletro oxidação, entre outras, utilizadas isoladas ou combinadas a outras técnicas não eletroquímicas (MAIA et al., 2018; YAN et al., 2014; ZHU et al., 2015).

A tecnologia eletroquímica apresenta as seguintes vantagens: relativa disponibilidade de energia elétrica, condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis permitindo a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas (PONTES, 2010; RAMALHO, 2008).

2.1.4.4 Adsorção

Segundo Braga (2008), o fenômeno da adsorção está intimamente ligado à tensão superficial das soluções e a sua intensidade depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida, da natureza e estado de agregação do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente. O fluido, a superfície e os componentes retidos pela superfície são os principais elementos da adsorção.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados no tratamento de água e de rejeitos aquosos (CURBELO GARNICA et al., 2017). Os resultados mostrados por Okiel, El-sayed e El-kady (2011) evidenciam que o carvão ativado comercial em pó remove pelo menos 80% do óleo contido em uma amostra real de água produzida de uma empresa (concentração inicial de 1000 mg/L), o que mostra o seu potencial de utilização como adsorvente de matéria orgânica.

2.1.5 Água produzida oleosa (APO): Complexo Industrial de Guamaré

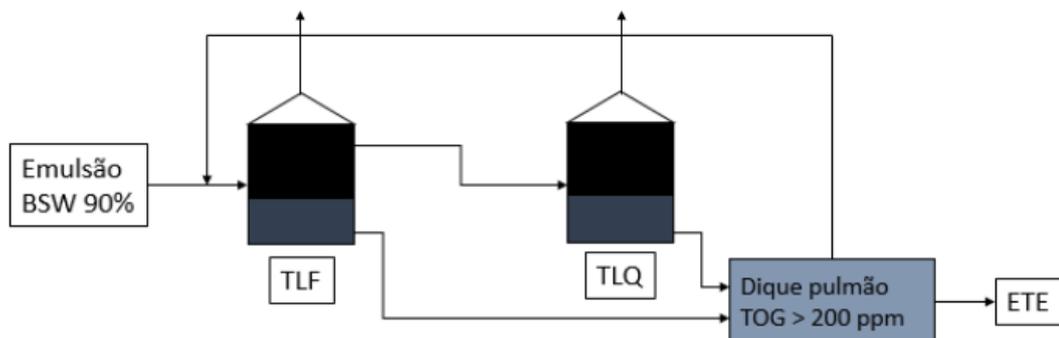
As atividades de prospecção, exploração e produção de petróleo e gás natural na Bacia Potiguar são realizadas pela Unidade Operacional do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE), com sede em Natal e com base de apoio em Mossoró. Com o intuito de centralizar toda essa produção, a Petrobras implantou o Complexo Industrial de Guamaré/RN. O Complexo é constituído por modernas instalações industriais, onde são desenvolvidas as atividades de

tratamento e processamento do petróleo e gás natural, que são transformados em produtos de consumo para atender os mercados nacional e internacional (SILVA, 2018).

2.1.5.1 Estação de tratamento de óleo (ETO)

A ETO possui por finalidade o tratamento e especificação do óleo proveniente dos campos terrestres e marítimos. O petróleo que provém dos campos de produção terrestre e marítimo, com teor de BSW (*Basic Sediments and Water*) em torno de 90%, é recebido em tanques de lavagem a frio (TLF), nos quais ocorre o processo de separação água-óleo pela diferença de densidade dos fluidos. O efluente situado na parte inferior dos tanques é encaminhado à Estação de Tratamento de Efluentes (ETEs), enquanto o óleo segue para os tanques de lavagem a quente (TLQ), onde é aquecido através de um óleo e, esse tratamento térmico proporciona remoção do restante da água, conforme a Figura 1 (SILVA, 2018).

Figura 1 - Fluxograma de processos realizados na ETO do Complexo Industrial de Guamaré.



Fonte: Silva (2018).

2.1.5.2 Estação de tratamento de efluentes (ETEs)

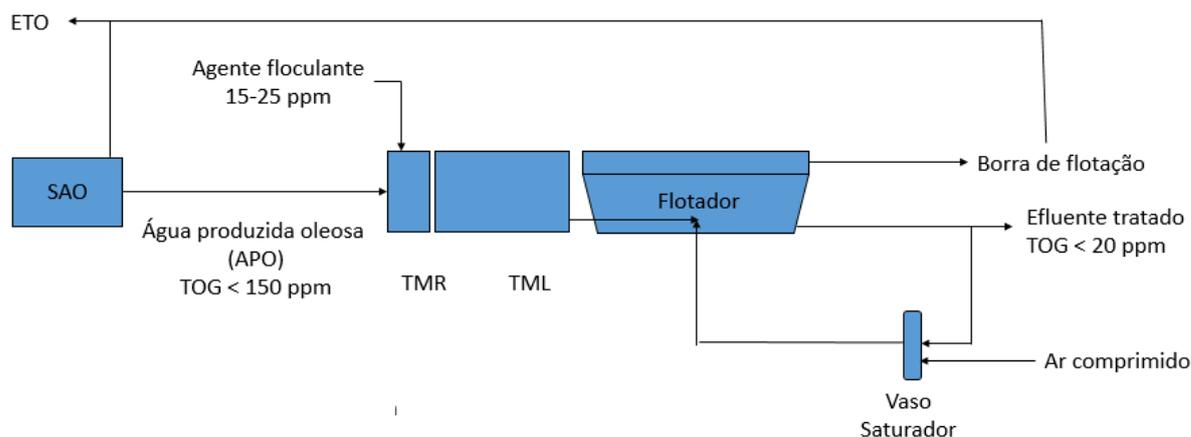
As ETEs têm por objetivo tratar o efluente oriundo do tratamento de óleo da ETO, o qual corresponde à maior carga e provém dos tanques de lavagem a quente e a frio. Nas ETEs, a carga de efluente oleoso segue para um dique o qual exerce a função de tanque pulmão e tem por principal finalidade a estabilização da carga que alimenta os flotores. Neste tanque pulmão há uma recuperação inicial do óleo que é separado por ação da força gravitacional.

Posteriormente, o efluente é encaminhado ao separador de água-óleo (SAO) com o intuito de favorecer um fluxo em regime laminar que desencadeia a separação do fluido menos denso (óleo) da carga efluente remanescente. O óleo coletado no dique pulmão, bem como no separador água-óleo é encaminhado à ETO. O efluente direcionado a ETE consiste em uma água de produção com TOG ≤ 150 ppm, possui baixos valores de metais ($\leq 0,001$ ppm) e não pode ser descartada no ambiente. A essa água dá-se o nome de água de produção oleosa (APO).

A APO é bombeada e distribuída entre as ETEs I, II e III, que se compõem, basicamente, de tanques de mistura rápida e lenta e flotores. Primeiramente, a APO é bombeada para o tanque de mistura rápida, no qual recebe um agente flocculante, responsável pela coagulação e floculação do óleo, e o peróxido de hidrogênio, que reduz o teor de sulfetos no efluente. O processo de homogeneização do efluente com os produtos químicos dosados é favorecido pela turbulência no tanque de mistura rápida (TMR). O efluente tem sua velocidade reduzida no tanque de mistura lenta (TML), em decorrência da existência de placas transversais, o que proporciona a floculação do óleo.

A APO é então submetida ao processo de separação nos flotores. A flotação ocorre por meio da injeção de água saturada com ar no efluente, que carrega o floco formado no tanque de mistura lenta para a superfície. O agente flocculante (solução aquosa de tanino a 15-20 ppm (mg/L), segundo fornecedor) possui afinidade química com o óleo, formando um aglomerado. Este aglomerado, por sua vez, possui afinidade com as gotículas de ar injetadas na água, formando um sólido de baixa densidade que sobrenada. O óleo flotado é coletado na superfície por palhetas que rotacionam periodicamente e o empurram para calhas coletoras. O processo de flotação reduz o TOG a valores menores que 20 ppm (mg/L) de forma que o efluente sai adequado para o descarte e uma borra que volta para a ETO. O processo completo pode ser visto no fluxograma da Figura 2 (SILVA, 2018).

Figura 2 - Fluxograma de processos realizados na ETEs do Complexo Industrial de Guamaré.



Fonte: Silva (2018).

2.1.5.3. Desvantagem do método de flotação utilizado na ETEs

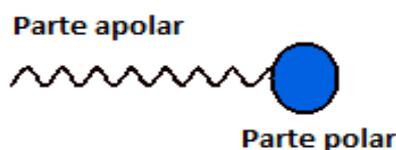
Um dos grandes problemas enfrentados na ETEs é a geração da borra formada a partir do processo de flotação da APO. Essa borra é formada durante a flotação do óleo por adição de um agente floculante e seu retorno para o início do processo causa a perda da especificação do percentual de água em óleo (BSW) e o retorno de correntes de óleo recuperadas, o que prejudica a função desta estação, diminuindo o seu rendimento (SILVA, 2018). Com isso, ainda que o processo de flotação se apresente como um método de tratamento viável para descarte da APO, a geração da borra de flotação como consequência da aplicação da flotação mostra-se como um problema, uma vez que este resíduo não pode ser descartado, podendo ser enterrada em aterros específicos ou queimada.

2.2 Tensoativos

2.2.1 Definição

Os tensoativos são moléculas que possuem uma porção hidrofóbica, geralmente uma cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada contendo 8 a 18 átomos de carbono, que está ligada a uma porção polar ou iônica (hidrofílica) (TADROS, 2005). São substâncias com capacidade de diminuir as tensões interfacial e superficial dos líquidos entre algum ambiente externo ou entre eles mesmos. As duas regiões, apesar de ligadas entre si, se comportam de maneiras distintas. A Figura 3 ilustra uma molécula de tensoativo.

Figura 3 - Molécula de tensoativo.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Devido à presença de duas regiões com afinidades diferentes na mesma molécula, os tensoativos apresentam adsorção nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, sólido-líquido e líquido-gás.

2.2.2 Classificação

Os tensoativos podem ser classificados pela estrutura química e a forma como a parte hidrofílica interage com a fase aquosa.

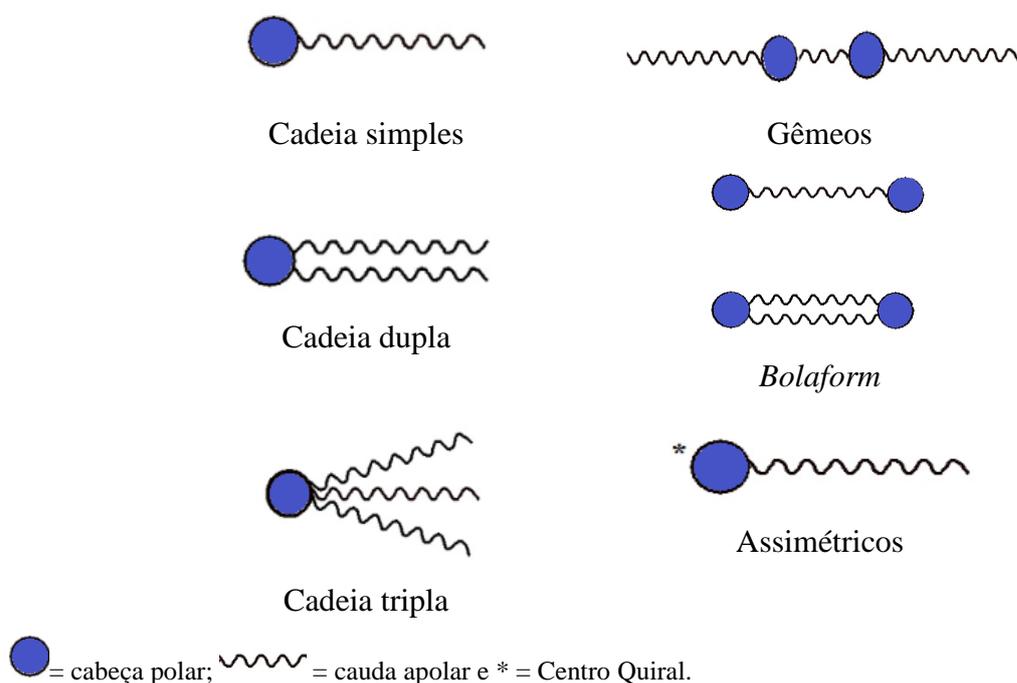
2.2.2.1 Pela estrutura química

Os tensoativos podem ser divididos em: cadeia simples, dupla cadeia, tripla cadeia, gêmeos, *bolaform* e assimétricos (TADROS, 2005).

- Os tensoativos de cadeia simples, dupla e tripla possuem uma, duas ou três cadeias hidrocarbônicas ligadas ao grupo polar, respectivamente;
- Os gêmeos possuem dois grupos polares, cada um possuindo uma cadeia hidrocarbônica e ligada por outra pequena cadeia hidrocarbônica;
- Os *bolaform* apresentam dois grupos polares ligados entre si por uma ou duas cadeias hidrocarbônicas;
- Os assimétricos possuem um ou mais centros quirais no grupo polar.

As ilustrações dessas classificações são mostradas na Figura 4.

Figura 4 – Classificação de tensoativos de acordo com a estrutura química.



Fonte: Próprio Autor (2021).

2.2.2.2 Pela natureza do grupo polar

Neste caso, os tensoativos dividem-se em iônicos (catiônicos e aniônicos), não-iônicos, anfóteros e meso-iônicos.

- Iônicos

São tensoativos caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica, podendo ser divididos em aniônicos e catiônicos. Os tensoativos aniônicos originam íons carregados negativamente na superfície ativa, quando em meio aquoso. Os principais representantes desta classe são os sabões, os compostos sulfatados, sulfonados e fosfatados.

Já os tensoativos catiônicos, quando dissociados em água, originam íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio (ROSSI et al., 2007).

- Não-iônicos

São tensoativos que correspondem a moléculas não dissociadas em solução aquosa. A presença de grupos hidróxi ou polioxietilenos contidos na estrutura favorece a solubilidade média dos tensoativos desta classe. A maioria destes compostos é obtida por condensação de moléculas de óxido de etileno (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

Além disso, os tensoativos não-iônicos são quimicamente compatíveis com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH, tornando-os bastante atrativos comercialmente.

- Anfóteros

São tensoativos que possuem duplo caráter iônico. Em altos valores de pH, possuem propriedades dos tensoativos aniônicos e em baixos valores de pH, apresentam propriedades de tensoativos catiônicos. Ainda, no ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, com baixa solubilidade, poder molhante e detergência. São exemplos de tensoativos desta classe as betaínas e aminoácidos (ROSEN, 1989).

- Meso-iônicos

Os tensoativos meso-iônicos formam uma nova classe de tensoativos que promovem a formação de agregados especiais, visto que podem induzir interações polares locais elevadas devido ao deslocamento de suas cargas elétricas, com diferentes configurações no equilíbrio. As azidas alquílicas de cadeia longa são representantes desta classe (MARTI et al., 1989).

2.2.2.3 Balanço hidrofílico-lipofílico

Outra maneira de classificar os tensoativos consiste no método do balanço hidrofílico-lipofílico (BHL), sendo citado pela primeira vez em 1948 por William C. Griffin. Trata-se de um método que correlaciona as estruturas dos tensoativos com o seu poder de emulsificação, detergência, solubilização entre outros (GRIFFIN, 1949, 1954).

Uma maior característica lipofílica é apresentada em menores valores de BHL, e quanto maior, mais hidrofílico, sendo os valores de BHL de 3 a 6 favoráveis a formação de micelas inversas e de 8 a 18 de micelas diretas. Os valores de BHL para classificar tensoativos não-iônicos para usos específicos são apresentados na Tabela 3, em que tensoativos de BHL de 3-6 apresentam forte característica polar, de 7-9 tem-se tensoativos de caráter neutro enquanto acima de 8 tem-se tensoativos de forte caráter polar.

Tabela 3: Aplicações de tensoativos pela faixa de BHL.

Aplicação	Faixa de BHL
Água/óleo emulsificante	3-6
Agentes molhantes	7-9
Óleo/água emulsificante	8-18+
Detergente	13-16
Solubilizante	15-18

Fonte: Griffin (1949).

Alguns métodos foram propostos para o cálculo do BHL. Segundo Davies (1963), os valores de BHL podem ser calculados pela contribuição de cada grupo, polar ou apolar, da molécula anfifílica de acordo com a Equação (1), para tensoativos iônicos.

$$\text{BHL} = 7 + \sum \alpha_i + \sum \beta_j \quad (1)$$

onde: α_i e β_j , são parâmetros tabelados representando a contribuição de cada grupo hidrofílico ou hidrofóbico presente na molécula de tensoativo.

Outra maneira de se determinar o BHL consiste em comparar a massa molecular da parte hidrofílica (H) e a da parte lipofílica (L), proposto por (BERTHOD, 1983), obtendo-se um número de BHL compreendido entre 0 e 20 utilizando a Equação (2). Esta equação não é utilizada para os tensoativos iônicos.

$$\text{BHL} = \left(\frac{H}{H + L} \right) \times 20 \quad (2)$$

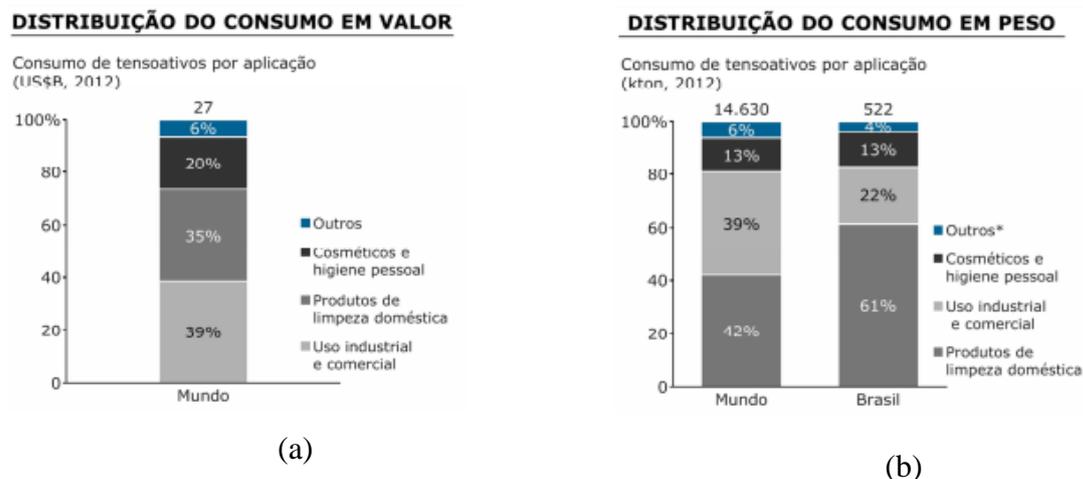
onde: H e L correspondem a massa molecular da parte hidrofílica (H) e da parte lipofílica (L).

2.2.3 Aplicações

Os tensoativos constituem uma classe de compostos químicos de alto grau de importância, principalmente no que se refere à preparação de emulsões e a detergência (DALVIN, 2012). Eles estão presentes em diferentes setores da indústria, como tintas e adesivos, cosméticos e higiene pessoal, limpeza, agroquímicos, entre outras. No Brasil, os tensoativos são utilizados como produtos de limpeza doméstica (61% em volume), uso industrial e comercial (22% em volume) e pelo setor de cosméticos e produtos de limpeza pessoal (13% em volume). No mundo, proporções semelhantes se aplicam, com uma maior

participação do setor industrial (BAIN; COMPANY, 2018). A Figura 5 ilustra essas distribuições.

Figura 5 - Distribuição do consumo em (a) valor e (b) peso.



Nota: “Outros” para o Brasil inclui formulações têxteis e para a indústria de óleo e gás.

Fonte: Frost (2013); Bain e Company (2018); Acmite Market Intelligence (2013).

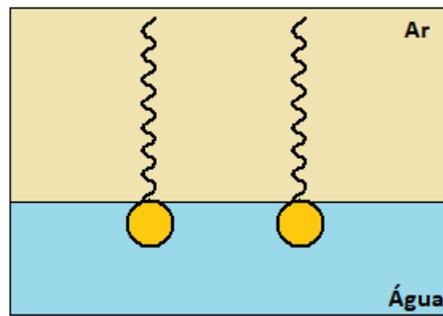
2.2.4 Propriedades

2.2.4.1 Adsorção nas interfaces

O estudo da adsorção de tensoativos em interfaces sólido/líquido é extremamente importante, principalmente devido às implicações do mesmo na estabilidade de coloides (BROWN & ZHAO, 1993). Outra aplicação seria a adsorção de tensoativos em superfícies de óxidos minerais para fins de detergência, flotação, cromatografia, recuperação de óleos, etc. (VANJARA & DIXIT, 1995).

Devido aos tensoativos possuírem grupos solúveis e insolúveis em água, eles tendem a se adsorver nas interfaces, tais como ar-água ou óleo-água. Esta adsorção leva a uma diminuição na tensão superficial (ou interfacial) até que a interface seja efetivamente saturada com moléculas de tensoativos, conforme mostra a Figura 6.

Figura 6 - Adsorção dos tensoativos na interface ar-água.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Alguns fatores podem influenciar o processo de adsorção na interface sólido/líquido: natureza dos grupos estruturais da superfície; estrutura molecular do tensoativo (adsorvato) e as características da fase aquosa, como valor de pH, presença de eletrólitos, etc. Em solução aquosa, os tensoativos podem ser adsorvidos em substratos sólidos por meio de diferentes mecanismos (REIS, 2004):

- Troca-iônica

Corresponde à troca de íons da solução, que podem estar adsorvidos em um substrato, por íons do tensoativo igualmente carregados.

- Ligação de hidrogênio

Formação de ligação de hidrogênio entre adsorvente e adsorvato, gerando adsorção.

- Pareamento iônico

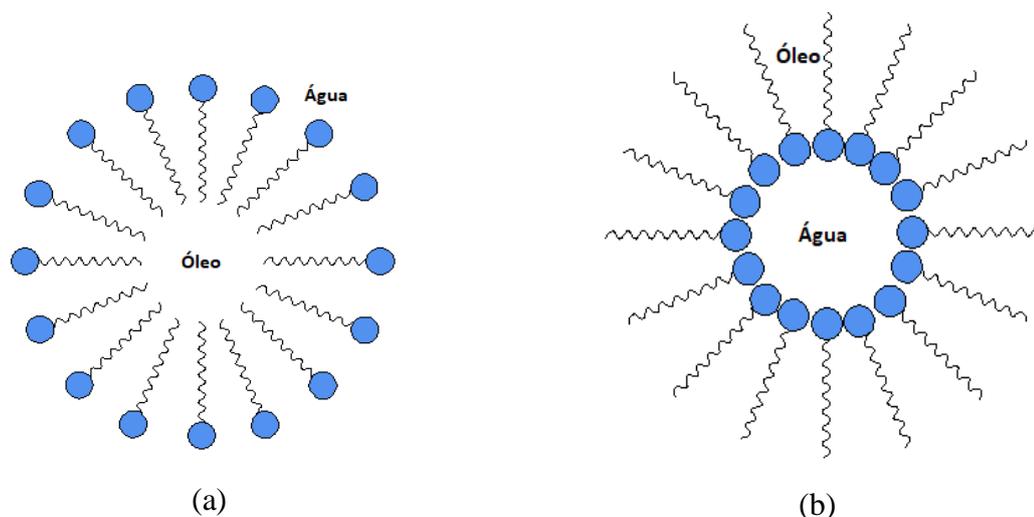
Adsorção de íons do tensoativo em solução sobre sítios com cargas opostas na superfície do adsorvente.

2.2.4.2 Formação de sistemas auto organizados (micelas)

Após atingirem certa concentração, a adição de novas moléculas de tensoativos tem pouco efeito sobre a tensão superficial, formando, assim, agregados moleculares de dimensões coloidais de maneira espontânea no seio da solução. Esses agregados são chamados de micelas e a concentração em que o processo de micelização ocorre é chamada de concentração micelar crítica (c.m.c.). Abaixo da c.m.c., o tensoativo encontra-se na forma de monômero, tendendo a haver um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas ao atingir a c.m.c. (DALTIM, 2012).

A formação das micelas depende de vários fatores, como a concentração e estrutura química dos tensoativos (HINZE, 1979). Os tensoativos podem formar micelas diretas, inversas, esféricas ou cilíndricas. As micelas diretas são organizadas de modo que os grupos polares se direcionem para o solvente (água) e a cadeia apolar fique isolada no agregado, de modo a não manter contato com a água. Enquanto as micelas inversas possuem orientação oposta e são formadas em ambiente apolar (óleo), com cadeias apolares voltadas para o óleo e os grupos polares voltados para o interior da micela (Figura 7).

Figura 7 - Representação de formação de micelas (a) direta e (b) inversa.

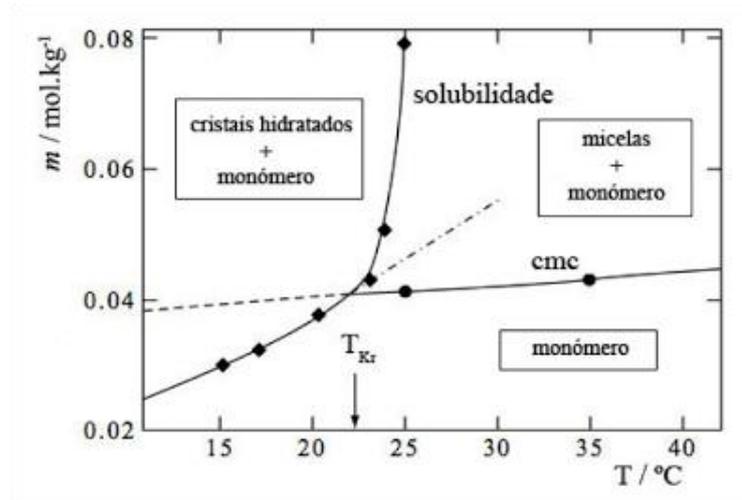


Fonte: Próprio Autor (2021).

2.2.5 Ponto de Krafft e Ponto de Turbidez

A temperatura ou ponto de Krafft é a temperatura na qual o tensoativo iônico torna-se solúvel o bastante de modo que suas moléculas livres no meio estejam em concentração suficiente para a formação de agregados micelares. Possui dependência da natureza do grupo hidrofóbico e do caráter iônico da cabeça (KRAFFT; WIGLOW, 1985). Por meio da Figura 8, observa-se que a solubilidade do tensoativo é muito baixa para formar micelas abaixo do ponto de Krafft, encontrando-se assim sob a forma de monômeros. Com o aumento da concentração e da temperatura, ultrapassando a temperatura de Krafft e sendo atingida a c.m.c., a solubilidade aumenta gradualmente.

Figura 8 – Comportamento de solubilidade de um tensoativo.



T_{Kr} = ponto de Krafft.

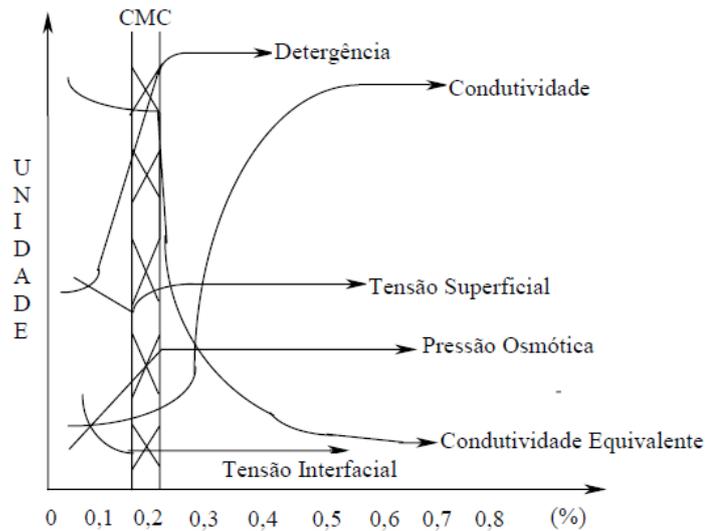
Fonte: Adaptado de Holmberg et al. (2002).

Os tensoativos não-iônicos não apresentam uma temperatura de Krafft devido ao seu diferente mecanismo de solubilização. No entanto, à medida que se aumenta a temperatura, esses tensoativos podem se tornar menos solúveis, e em alguns casos pode levar à separação de fases, sendo uma rica em tensoativo, conhecida como coacervato e a outra de baixa concentração, conhecida como fase diluída (MYERS, 1999). A temperatura na qual ocorre esse fenômeno é denominada de ponto de turbidez.

2.2.6 Concentração micelar crítica (c.m.c.)

A concentração na qual se inicia o processo de micelização é chamada concentração micelar crítica (c.m.c.). Trata-se de um fenômeno muito importante no estudo de tensoativos, uma vez que a partir dessa concentração, várias propriedades físicas da solução apresentam uma variação brusca, conforme Figura 9 (BENITO et al., 1997). Cada tensoativo tem um valor de c.m.c. característico.

Figura 9 - Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo para cálculo da c.m.c.



Fonte: Benito et al. (1997).

Existem vários fatores capazes de influenciar nos valores de c.m.c. em uma solução. Pode-se citar, por exemplo:

- Temperatura

Para tensoativos não-iônicos, ao aumentar a temperatura, a c.m.c. tende a diminuir, enquanto para tensoativos iônicos, o aumento da temperatura tende a aumentar a c.m.c. (MOHAJERI; NOUDEH, 2012; ROSEN, 1989; SCHICK, 1963).

- Natureza do tensoativo

O aumento da cadeia hidrofóbica da molécula diminui a c.m.c. O grupo hidrofílico tem uma menor influência na variação da c.m.c. tanto para os tensoativos iônicos quanto para os não-iônicos. No entanto, pode-se dizer que com o aumento da carga do grupo polar, a c.m.c. aumenta (ROSEN, 1989).

- Adição de eletrólitos

A adição de eletrólitos a uma solução que contenha tensoativo iônico causa a diminuição das repulsões eletrostáticas entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, facilitando sua interação e, conseqüentemente, a formação de micelas. Ocorre também a diminuição da hidratação da parte polar do tensoativo pela competição com os íons inorgânicos

do meio. No caso de tensoativos não-iônicos, a adição de eletrólitos não influencia o valor da c.m.c. (HOLMBERG et al., 2002; KUMAR, TIKARIHA; GHOSH, 2012; SCHOTT, 1997).

Duas interações ocorrem com a formação de micelas: interações água-hidrocarboneto, solvofóbicas, transmitidas à molécula anfifílica como um todo, e repulsões eletrostáticas, transmitidas entre grupos polares separadamente. A configuração de equilíbrio ocorre por um balanço competitivo entre estas duas interações, onde em micela direta, os grupos polares são separados o máximo possível para minimização de interações coulombianas e a cauda hidrofóbica é agrupada de forma a diminuir as interações hidrocarboneto-água (STOKES; EVANS, 1997). Se a repulsão hidrofílica é maior que a atração hidrofóbica, as moléculas não se agregarão facilmente, tornando a c.m.c. alta. Se a repulsão hidrofílica é pequena comparada com a atração hidrofóbica, as moléculas se agregarão facilmente, logo, a c.m.c. será baixa.

2.3 Sistemas microemulsionados

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis formados pela mistura de uma fase oleosa e uma fase aquosa, estabilizadas pela presença de moléculas anfifílicas, os tensoativos. Podem assim apresentar os seguintes constituintes:

- Tensoativo, água e óleo;
- Tensoativo, cotensoativo, água e óleo
- Mistura de dois tensoativos, cotensoativo, água e óleo

Em sistemas contendo água e óleo, os tensoativos se adsorvem naturalmente na interface, diminuindo a tensão interfacial e formando emulsões ou dispersões coloidais líquido-líquido. Nessas estruturas, gotículas de óleo ou água estão suspensas no meio contínuo (água ou óleo) com as moléculas anfifílicas na interface (STOKES; EVANS, 1997).

Vários autores propuseram uma definição para microemulsão: Hoar e Schulman (1943) deram a primeira descrição, enfatizando aspecto, tamanho, natureza de fases e efeitos de translucidez; Overbeek (1978) descreveu esses sistemas como composição de uma minúscula gota (6-60 nm de diâmetro) de um líquido disperso em outro, devido à presença de uma concentração suficiente de tensoativos; e Robb (1982) considerou como sistemas dispersos, transparentes ou translúcidos, termodinamicamente estáveis, monofásicos, formados

a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativo e cotensoativo.

As microemulsões possuem aparência transparente, são isotrópicas e com estruturas típicas de tamanho próximo a 100 nm. Diferem das emulsões por possuírem tamanho de diâmetro de gotícula menor e estabilidade termodinâmica (DESTRÉE et al., 2006; GRADZIELSKI, 2008; GUO et al., 2008).

Várias são as aplicações das microemulsões, podendo-se citar: dissolução controlada de sal (BAXAMUSA; EHRMANN; ONG, 2018), remoção de metais (CASTRO DANTAS et al., 2018), solubilização e tratamento de borra de petróleo (SILVA, 2018; VIANA et al., 2015), entre outras.

2.3.1 Mecanismo de formação

A formação e estabilidade de microemulsões podem ser justificadas tanto por teorias relacionadas às interações envolvendo o filme interfacial (ISRAELACHVILI; MITCHELL; NINHAM, 1976) quanto por teorias de aspecto termodinâmico (KAHLWEIT; STREY; BUSSE, 1990). Schulman e Montague (1977) sugeriram que as microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo, na correta proporção, produzem um filme misto adsorvido que reduz a tensão interfacial (γ_i) a valores muito baixos. Eles concluíram que γ_i deveria ter um valor “negativo” metaestável, fornecendo uma variação de energia livre ($-\gamma_i dA$), onde dA é a variação da área interfacial responsável pela dispersão espontânea (Vale, 2009). A tensão interfacial na presença de um filme misto é dada pela Equação (3).

$$\gamma_i = \gamma_{O/A} - \pi \quad (3)$$

onde: $\gamma_{O/A}$ é a tensão interfacial O/A sem a presença do filme e π é a pressão interfacial do filme.

No equilíbrio, γ_i torna-se zero. Quando a pressão excede a tensão interfacial inicial, a tensão interfacial torna-se negativa, favorecendo a dispersão.

A energia livre de formação de microemulsões depende da capacidade do tensoativo em reduzir a tensão superficial na interface água/óleo e da variação de entropia do sistema. A energia livre de formação está apresentada na Equação (4).

$$\Delta G_f = \gamma \cdot \Delta A - T\Delta S \quad (4)$$

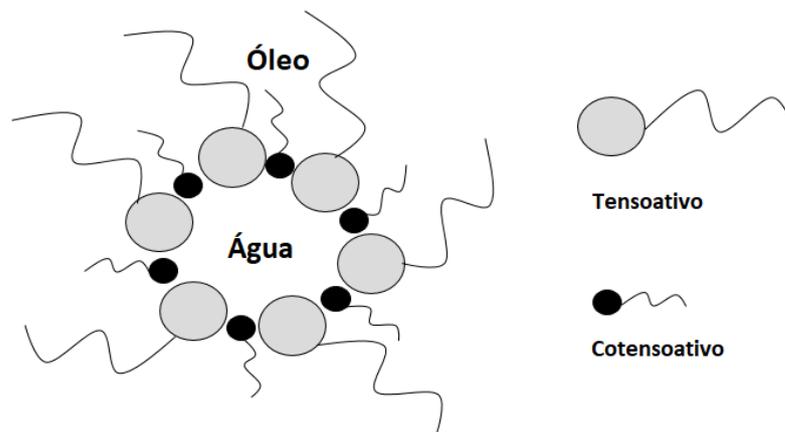
Em que ΔG_f é a energia livre de formação, γ é a tensão superficial na interface água/óleo, ΔA é a variação da área interfacial durante o processo de microemulsificação, ΔS é a variação de entropia do sistema e T é a temperatura.

A estabilidade das microemulsões depende do aumento de entropia devido a mistura de uma fase em outra. Contribuições favoráveis de entropia também dependem de outros processos dinâmicos, como o contínuo intercâmbio das moléculas de tensoativo e a difusão de moléculas de tensoativo na camada interfacial (LAWRENCE; REES, 2000; GOMES, 2010).

2.3.2 Estrutura das microemulsões

Dependendo de sua composição, as microemulsões podem apresentar diferentes estruturas. Em microemulsões com o meio rico em óleo, a água é solubilizada sob a forma de gotículas envolvidas por uma membrana formada por moléculas de tensoativos e de cotensoativo, conforme ilustrado na Figura 10. Trata-se de microemulsões do tipo água em óleo (A/O), em que ocorrem as micelas inversas. As moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte hidrofílica voltada para a água e a parte lipofílica voltada para o óleo (MYERS, 1999).

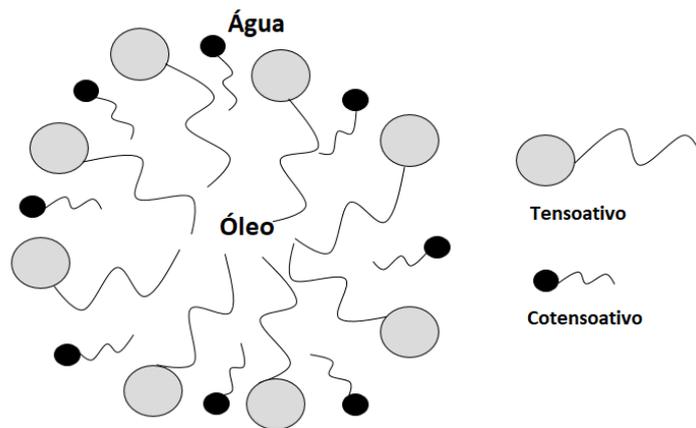
Figura 10 - Representação esquemática de uma gotícula de microemulsão água em óleo.



Fonte: Próprio Autor (2021).

As microemulsões formadas em meio rico em água possuem uma estrutura micelar semelhante às microemulsões água em óleo, sendo que, neste caso, o centro da micela é formado por óleo e as cabeças polares estão voltadas para o meio exterior aquoso, formando micelas diretas (Figura 11).

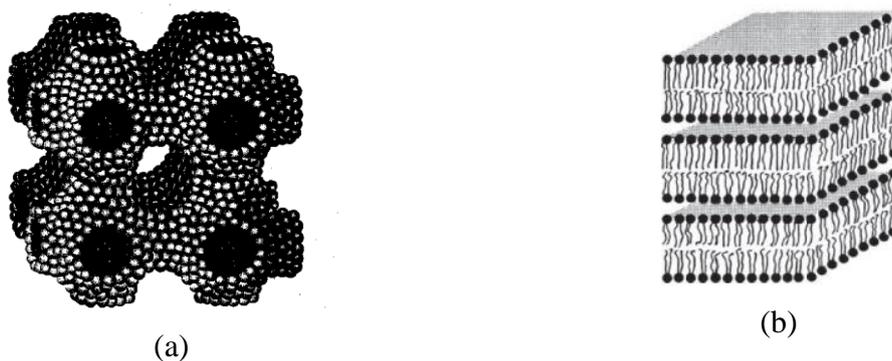
Figura 11 - Representação esquemática de uma gotícula de microemulsão óleo em água.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Schulman e Montague (1977) propuseram um modelo estrutural que se adequa às microemulsões ricas em óleo ou em água. Estas apresentam uma camada monomolecular de tensoativo e cotensoativo envolvendo-os, como membrana. Este modelo, porém, não se aplica às microemulsões com quantidades proporcionais de óleo e água. Neste caso, Rosano e Clausse (1987) citam a presença de estruturas bicontínuas, ou seja, contínuas em água e óleo. São estruturas constituídas por camadas de óleo em água intercaladas. Dessa forma, o tensoativo separa as partes contínuas em óleo e água de modo a se obter um meio termodinamicamente estável. Já em microemulsões ricas em tensoativos, pode-se observar estruturas lamelares. Essas estruturas podem ser visualizadas na Figura 12.

Figura 12 - Representações esquemáticas de estruturas (a) bicontínua e (b) lamelar.



Fonte: (a) Evans e Wennerstrom (1999); (b) Seddon et al. (2006).

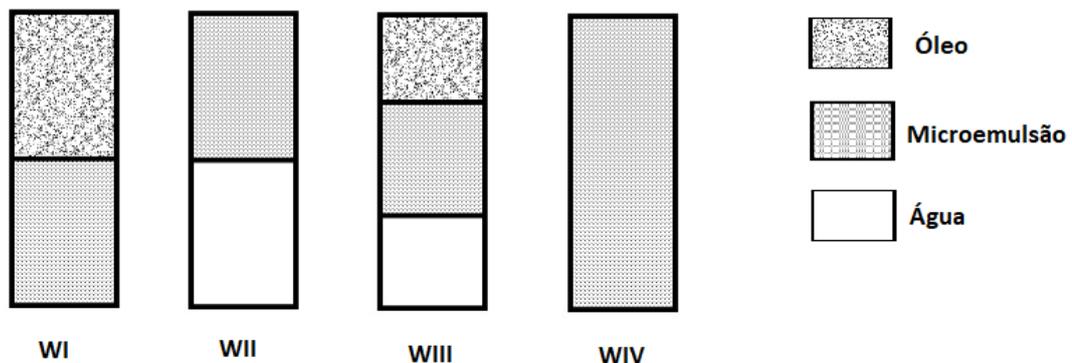
2.3.3 Sistemas de Winsor

Winsor (1948) observou que as microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases aquosas ou orgânicas formando sistemas multifásicos, assim ele propôs a seguinte classificação para esses sistemas em equilíbrio:

- Winsor I (WI): microemulsão O/A em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso;
- Winsor II (WII): microemulsão A/O em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso;
- Winsor III (WIII): sistema trifásico constituído por uma microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica e uma fase aquosa simultaneamente;
- Winsor IV (WIV): Sistema macroscopicamente monofásico, formado apenas por microemulsão.

A Figura 13 mostra os quatro tipos de sistemas de Winsor.

Figura 13 - Representação dos Sistemas de Winsor.



Fonte: Próprio Autor (2021).

2.3.4 Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões

Alguns fatores exercem influência sobre as propriedades e comportamento das microemulsões. Estes parâmetros influenciam o domínio da região de microemulsão, ou seja, se a região no diagrama é maior ou menor com a variação de determinado parâmetro. A

alteração destes parâmetros também proporciona as transições das regiões de Winsor (BARROS NETO, 1996). A influência desses parâmetros será discutida nos itens a seguir.

2.3.4.1 Natureza do tensoativo e cotensoativo

De acordo com Prince (1977), a hidrofiliicidade de um tensoativo é um parâmetro fundamental para a formação de um sistema microemulsionado. Uma microemulsão A/O é formada utilizando um tensoativo hidrofóbico, enquanto nas microemulsões O/A, utiliza-se tensoativo hidrofílico. Já os cotensoativos reduzem as forças coulombianas existentes entre as cabeças polares dos tensoativos, diminuindo a tensão interfacial e conferindo maior estabilidade ao sistema. Ambos devem ser parcialmente solúveis em água e óleo (BARROS NETO, 1996). Na maioria das vezes, usa-se um álcool como cotensoativo, mas pode-se usar também uma amina ou ácido carboxílico. No caso dos álcoois, quanto maior a cadeia, menor a região de microemulsão.

2.3.4.2 Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)

A formação de sistemas microemulsionados está diretamente ligada à razão cotensoativo/tensoativo. Escudero (1987) afirma que o domínio de existência das microemulsões aumenta com a razão C/T.

2.3.4.3 Temperatura

A elevação de temperatura favorece o aumento de volume da fase óleo e diminui o volume da fase água. Isso acontece porque o aumento de temperatura aumenta a hidrofília do tensoativo, fazendo com que o óleo seja menos solubilizado que a água. Segundo Escudero (1987), esse fenômeno permite a transição de WII para WIII seguido para WI e de WIV para WI.

2.3.4.4 Salinidade

O aumento da salinidade afeta as forças coulombianas entre as cabeças polares dos tensoativos iônicos, diminuindo a afinidade dos mesmos pela água e favorecendo a afinidade pelo óleo. O acréscimo de sal em um sistema microemulsionado permite transições do tipo WI

para WIII e em seguida para WII. Tensoativos não-iônicos são pouco sensíveis às variações de salinidade (BARROS NETO, 1996).

2.3.4.5 Natureza do óleo

Segundo Leung e Shah (1987) a presença de moléculas de hidrocarbonetos de cadeias curtas ou de alta polaridade (aromaticidade aumentada) promovem fortes efeitos de solvatação tensoativo-óleo na interface. Porém, quando ocorre o aumento no comprimento da cadeia do hidrocarboneto, ocorre a redução das interações entre as micro gotículas, diminuindo a solubilização da microemulsão. Portanto, quanto menor a cadeia dos alcanos, mais fácil se torna o posicionamento das moléculas junto aos agregados (CEGLIE, DAS e LINDMAN, 1987).

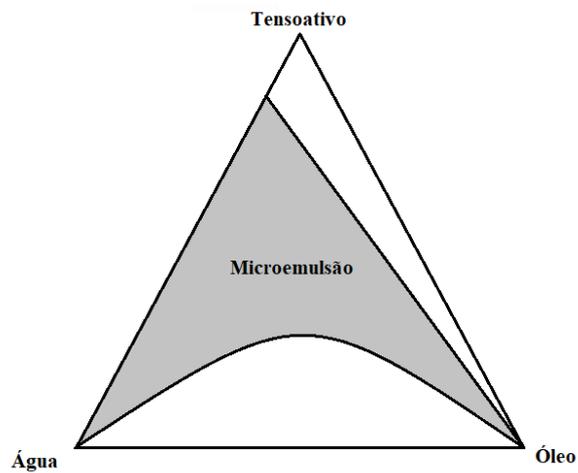
2.3.5 Diagrama de fases

Sistemas de microemulsão formados por três ou quatro constituintes podem ser representados em diagramas de fases, onde se pode identificar a região de microemulsão em seu interior. A maneira mais comum de representar as microemulsões é através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários.

2.3.5.1 Diagramas ternários

Os diagramas ternários representam sistemas formados por três constituintes: água, óleo e tensoativo. São representados em um triângulo equilátero, onde cada vértice representa um constituinte puro (Figura 14). São utilizados principalmente quando se tem tensoativos não-iônicos, pois não é necessário o uso de cotensoativo.

Figura 14 - Representação esquemática de um diagrama ternário.

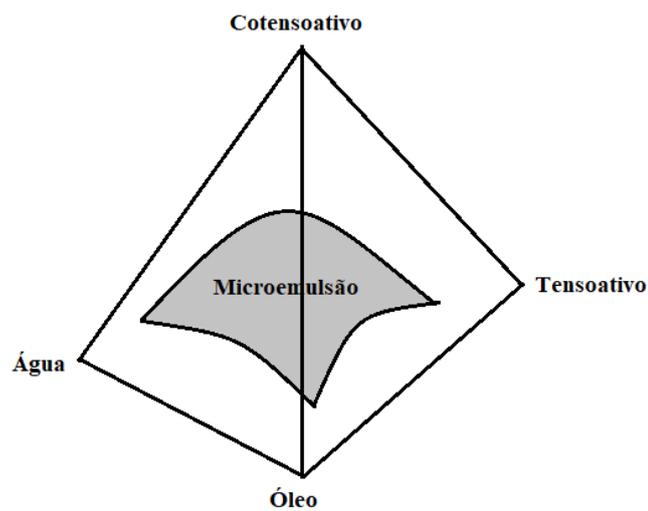


Fonte: Próprio Autor (2021).

2.3.5.2 Diagramas quaternários

Este tipo de diagrama utiliza um tetraedro para representar sistemas formados por quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), no qual a região de microemulsão é visualizada em um tetraedro regular (Figura 15), onde cada vértice representa um componente puro.

Figura 15 - Representação esquemática de um diagrama quaternário.



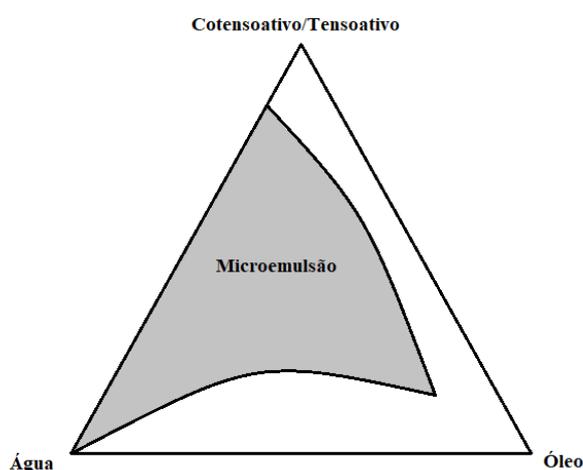
Fonte: Próprio Autor (2021).

2.3.5.3 Diagramas pseudoternários

Na representação dos sistemas de microemulsão com quatro constituintes, pode-se fixar uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo e tensoativo, no caso de estudo de sistemas microemulsionados, o qual leva a uma representação semelhante ao sistema de três componentes.

Sua construção é feita agrupando-se, em um único vértice do triângulo equilátero, dois constituintes e assumindo-se que estes formam um pseudoconstituente puro (Figura 16).

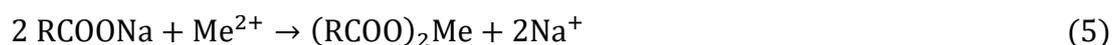
Figura 16 - Representação esquemática do diagrama pseudoternário.



Fonte: Próprio Autor (2021).

2.4 Flocculação iônica

A flocculação iônica consiste na formação de complexos insolúveis devido a interação entre um tensoativo aniônico e íons metálicos bivalentes e trivalentes. Isso ocorre devido um processo de troca de cátions entre um carboxilato de sódio e um íon metálico, conforme visto na Equação 5 (SISKA, 2005).



Devido à parte apolar presente no tensoativo, a flocculação iônica pode ser um método alternativo de remoção de contaminantes como corantes, óleo ou mesmo metais. Os complexos formados possuem expressiva insolubilidade em ampla faixa de pH, como também podem possuir baixa densidade, o que muitas vezes torna desnecessário uma injeção de ar saturado

com água para emergir os flocos, etapa comum em processos de flotação. Porém, uma quantidade mínima de tensoativos e metais devem ser adicionados, de modo a ter uma quantidade estável de complexos insolúveis o suficiente para uma boa remoção de contaminantes.

Como exemplo de carboxilatos de sódio utilizados nesse processo, pode-se citar os tensoativos saponificados de ácidos graxo ou triglicerídeos obtidos por óleo de coco, girassol ou gordura animal. São tensoativos que apresentam propriedade do tipo Krafft, onde a solubilidade dos mesmos aumenta com o aumento da temperatura.

2.5 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido (ELL), também denominada extração por solvente, é uma técnica de separação ou operação unitária que consiste no contato íntimo entre uma mistura líquida homogênea (diluyente), contendo um ou mais solutos, com outro líquido (solvente), que tem a função de extrair e solubilizar um ou mais solutos presente no diluyente. Nesse processo, é imprescindível a formação de duas fases imiscíveis ou com a menor miscibilidade possível, de modo a evitar a mistura do solvente com o diluyente, facilitando a separação das fases e posterior recuperação do soluto presente no solvente. Além disso, o solvente empregado deve, preferencialmente, ter fácil recuperação, baixo custo, de diferente densidade em relação ao diluyente e uma boa afinidade com o soluto que será extraído. Deve também ter baixa viscosidade e alto ponto de fulgor (HENLEY; SEADER, 1981). Para avaliar a alta seletividade do solvente e a distribuição do soluto entre as fases, estima-se o fator de extração, coeficiente de distribuição ou partição e a seletividade. Trata-se de parâmetros indispensáveis para analisar a alta solubilidade do solvente e a boa distribuição do soluto no sistema de extração (PERRY; GREEN, 2008).

2.5.1. Coeficiente de distribuição ou partição (m)

O coeficiente de distribuição (m) corresponde a avaliação quantitativa da partição do soluto entre as fases extrato e refinado. Também pode ser utilizado para determinar o número de estágios teóricos necessários para transferir o soluto para o solvente. É definido pela razão entre as concentrações de soluto nas fases I (extrato) e II (refinado), conforme mostra a Equação (6).

$$m = \frac{\text{Concentração de soluto na fase I}}{\text{Concentração de soluto na fase II}} = \frac{y_e}{x_r} \quad (6)$$

onde: y_e é a concentração de soluto no extrato e x_r é a concentração de soluto no refinado.

2.5.2 Fator de extração (F_E)

O fator de extração (F_E) corresponde a razão entre a concentração de soluto no extrato e a concentração de soluto no refinado durante um único estágio, conforme mostra a Equação (7).

$$F_E = m \left(\frac{S}{F} \right) \quad (7)$$

onde S é o volume, massa ou vazão do solvente e F é o volume, massa ou vazão da alimentação.

Quanto maior o valor de F_E , maior é o coeficiente de partição entre a alimentação e o solvente, o que melhora a extração do soluto. Além disso, uma menor quantidade de solvente pode ser utilizada. Uma vez que os processos comerciais consideram adequado um F_E maior que 1,3, neste trabalho foi considerado esse valor como parâmetro para a viabilidade do desempenho de extração dos ensaios. Com isso, a razão $\left(\frac{S}{F} \right)_{\min}$ de cada ensaio pode ser calculado de acordo com a Equação (8) (PERRY; GREEN, 2008).

$$\left(\frac{S}{F} \right)_{\min} = \frac{1,3}{m} \quad (8)$$

A proporção máxima de solvente é obtida quando a quantidade de solvente de extração é tão grande que dissolve a fase de alimentação. Com isso, a razão $\left(\frac{S}{F} \right)_{\max}$ de cada ensaio pode ser calculado de acordo com a Equação (9).

$$\left(\frac{S}{F} \right)_{\max} = \frac{1}{1 - Y_S} \quad (9)$$

onde Y_S é a concentração do solvente na fase de extração em equilíbrio após o contato com a fase de alimentação.

2.5.3 Seletividade ou fator de separação (β)

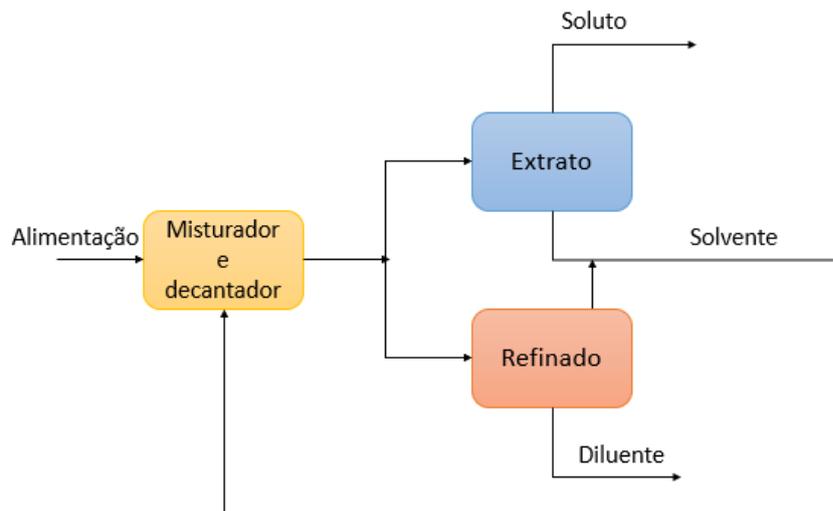
A seletividade ou fator de separação corresponde ao potencial do solvente em extrair um componente adequado ou específico presente no diluente (TREYBAL, 1951) e seu valor é dado pela Equação (10).

$$\beta = \frac{w_{CE}w_{DR}}{w_{CR}w_{DE}} \quad (10)$$

onde: w_{CE} é a fração mássica de soluto presente no extrato, w_{DR} é a fração mássica de diluente presente no refinado, w_{CR} é a fração mássica de soluto presente no refinado e w_{DE} é a fração mássica de diluente presente no extrato.

É fundamental na ELL que o soluto seja extraído do diluente e concentrado no solvente. Portanto, o contato íntimo diluente-solvente, a separação efetiva das fases e a recuperação do solvente são condições fundamentais para o bom desempenho de uma ELL. Os dois produtos da ELL consistem em uma fase de solvente concentrada de soluto, chamada de extrato, e uma fase contendo o diluente pobre em soluto, chamada de refinado (TREYBAL, 1951). O esquema do processo de ELL pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de blocos ilustrando um processo de ELL com uma etapa.



Fonte: Próprio Autor (2021).

A realização de uma ELL depende de fatores de equilíbrio e fatores de velocidade. O primeiro elucida o comportamento de separação das fases por meio de diagramas de distribuição e isotermas de solubilidade, enquanto o segundo permite a avaliação do tipo de

equipamento que deve ser utilizado, mostrando a velocidade de formação do estado de equilíbrio em cada etapa de separação.

Henley e Seader (1981) enumeram como equipamentos de ELL: misturadores decantadores, coluna spray, coluna de pratos, coluna de recheios e extratores centrífugos.

2.6 Planejamento experimental

O método da tentativa e erro continua sendo o principal método para resolver problemas, e é a forma mais básica de aprendizado (THOMKE; HIPPEL; FRANKE, 1998). O desenvolvimento de planejamentos experimentais leva a identificação de valores máximos e mínimos de rendimentos de maneira mais prática e efetiva.

Os processos químicos mudam quando se varia os parâmetros operacionais ou até mesmo a natureza dos participantes do fenômeno. Os projetos experimentais identificam os fatores, variando-os sistematicamente e, com isso, pode-se aplicar modelos para interpretar os resultados. Planejar experimentos estatisticamente reduz tempo e custo, mas também identifica a solução correta e, às vezes única, para um determinado evento (PATIENCE, 2013).

Neste trabalho, serão utilizados o planejamento experimental de misturas no tratamento de APO por extração e o planejamento fatorial para o tratamento de APO por floculação iônica. As teorias de ambos serão discutidas a seguir.

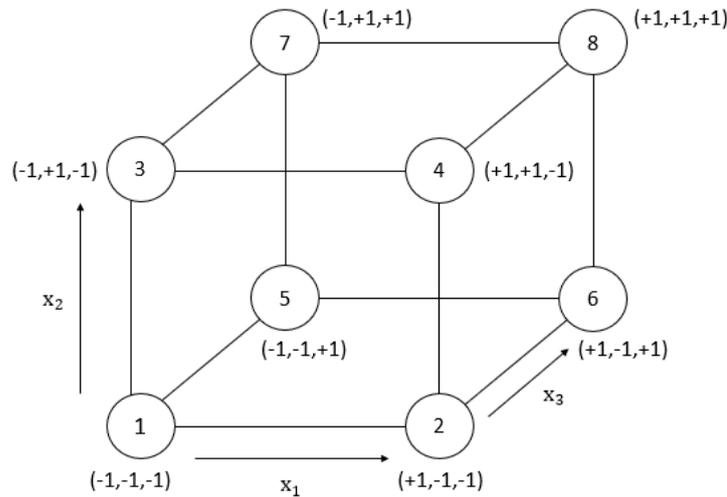
2.6.1 Planejamento fatorial de composto central

O planejamento fatorial de composto central apresenta-se como um método simultâneo em que as variáveis significativas de estudo são avaliadas ao mesmo tempo. Para isso, diferentes níveis de fatores das variáveis são estudados por meio de diversas combinações e interações possíveis. Com isso, de modo geral, esse tipo de planejamento pode ser representado por b^k onde b é o número de níveis e k é o número de fatores, com b igual para todos os fatores.

O mais clássico planejamento fatorial é o 2^k , de análise simples, porém suficiente para encontrar relações e efeitos importantes ligados ao fenômeno estudado. Possuem a vantagem de investigar um grande número de variáveis (internas e externas ao sistema) além de ser um planejamento base para outros tipos de planejamento. Nele, os níveis são representados por (-) e (+) ou (-1) ou (+1) (CALADO; MONTGOMERY, 2003; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

No caso de $k = 3$ (3 componentes), o espaço se resume em um cubo, conforme apresentado na Figura 18. Nos seus vértices estão presentes os níveis dos fatores em seus valores máximos e mínimos. As interações entre os fatores são obtidas pelas intersecções dos planos.

Figura 18 - Representação geométrica do planejamento fatorial 2^3 (dois níveis e três fatores).



Fonte: Próprio Autor (2021).

Em alguns casos, é recomendado adicionar o estudo do ponto central (0), de modo a averiguar a presença ou não de curvatura no modelo e, conseqüentemente, de termos quadráticos. Nesse caso, afirma-se tratar de um planejamento $2^3 + 3$, ou seja, a realização do experimento central em triplicata.

2.6.2 Planejamento de misturas: Rede de Scheffé

Misturas são sistemas cujas propriedades dependem das proporções relativas dos componentes presentes e não de suas concentrações. Os níveis não podem ser variados sem levar em conta os outros componentes. Não há restrições quanto ao estado físico, de modo que os componentes podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, desde que as propriedades do sistema químico sejam definidas pela sua proporção na mistura (COSCIONE; ANDRADE; MAY, 2005). Cada componente do sistema deve ser tratado como uma variável (variável de mistura), que não é independente das demais, pois o somatório das proporções de seus componentes deve ser a unidade (CORNELL, 1998, 2002).

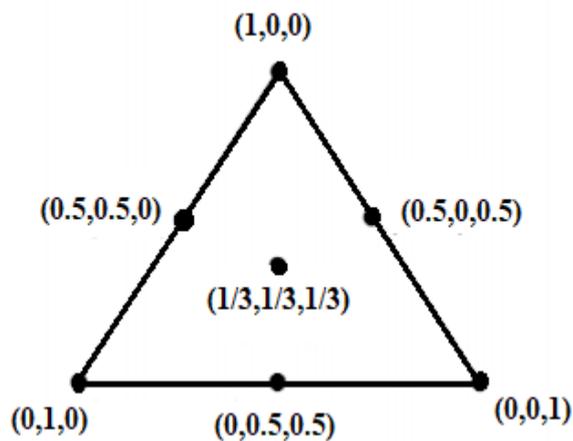
Scheffé (1958, 1963) afirmou que, em experimentos de misturas, a resposta a ser estudada deve depender apenas das proporções dos componentes presentes, desde que sejam obedecidas as condições estabelecidas pelas Equações (11) e (12).

$$\sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 \quad (11)$$

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (12)$$

No caso de $n = 3$ (3 componentes), o espaço se resume em um triângulo, conforme visto na Figura 19, em que cada lado representa uma mistura binária e os vértices mostram os componentes puros. No interior do triângulo estão presentes as misturas ternárias possíveis.

Figura 19 - Sistema de coordenadas do planejamento de mistura para três componentes.



Fonte: Próprio Autor (2021).

O planejamento de misturas requer delineamentos específicos e regressões polinomiais adequadas às particularidades de cada experimento. Para atender estas especificações, Scheffé introduziu os delineamentos *simplex-lattice* e *simplex-centroids* (NEPOMUCENA, 2013).

2.6.2.1 Delineamentos *simplex-lattice* e *simplex-centroids*

Os delineamentos, *simplex-lattice* e *simplex-centroids*, propostos por Scheffé para misturas, consistem de um espaço *simplex* regular ($n - 1$). O planejamento *simplex-lattice* (n, m)

para uma mistura de n componentes e com modelo polinomial de ordem m segue proporção de $(m + 1)$, igualmente espaçadas no delineamento, testadas para cada fator.

De acordo com Cornell (2002), a função de regressão ajustada para dados coletados no *simplex-lattice* é deduzida fazendo alterações na Equação (13) (NEPOMUCENA, 2013).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^n \sum_{j}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j \leq k}^n \sum_{j \leq k}^n \sum_{k}^n \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots \quad (13)$$

Em que os termos são incluídos até o m -ésimo grau, sendo Y a resposta da mistura.

Para lidar com as diversas combinações e misturas diferentes, como também os coeficientes dentro do modelo polinomial de grau m com n constituintes, Scheffé (1963) transformou a Equação (11) na forma canônica de Scheffé. Em geral, a forma canônica de Scheffé em modelos de misturas são como mostram as Equações (14) a (17).

Linear:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (14)$$

Quadrático:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (15)$$

Cúbico completo:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \Omega_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \Omega_{12} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \Omega_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (16)$$

Cúbico especial:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (17)$$

onde Y é a resposta esperada da mistura e os parâmetros β_i e Ω_i representam os coeficientes de regressão dos modelos.

O termo $\beta_{ij}x_i x_j$ representa uma alteração da resposta do modelo quadrático sobre o modelo linear. Quando essa alteração é positiva, dar-se o nome de sinergismo, e quando é negativa, é chamada de antagonismo. É dito então que os componentes de interação apresentam efeito sinérgico quando os valores preditos do modelo quadrático excedem os valores preditos pelo modelo linear, e antagônico quando ocorre o oposto (NEPOMUCENA, 2013).

De modo a solucionar a limitação do *simplex-lattice* de realizar apenas observações em um número máximo de componentes r dentro do número de componentes totais do sistema n (sendo $r < n$), Scheffé (1963) introduziu um segundo delineamento, o *simplex-centroide*. Trata-se de uma alternativa ou caso especial do *simplex-lattice*, que permite a construção de modelos cúbicos especiais com melhor precisão por meio do arranjo de todas as misturas em que os componentes presentes aparecem em proporções iguais. Além disso, possui número de parâmetros associado ao número de pontos de delineamento, de modo similar ao *simplex-lattice*.

2.6.3 Análise de variância (ANOVA) e significância estatística

A comparação de tratamentos é feita pela Análise de Variância (ANOVA). Existem muitas variações da ANOVA devido aos diferentes tipos de experimentos que podem ser realizados. Seu principal papel é aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados por meio de testes de significância. Estes testes são baseados em análises de variância e necessitam do cálculo dos parâmetros estatísticos mostrados nas Equações (18) a (23).

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (18)$$

$$SQ_T = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (19)$$

$$SQ_E = \sum_{i=1}^N (y_i - y_{ri})^2 \quad (20)$$

$$SQ_R = \sum_{i=1}^N (y_{ri} - \bar{y})^2 \quad (21)$$

$$SQ_T = SQ_R + SQ_E \quad (22)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{ri} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (23)$$

onde N é o número de observações; y_i é o valor observado; y_{ri} é a previsão do modelo para o valor y_i ; SQ_R é a soma quadrática devido a regressão; SQ_E é a soma quadrática residual e SQ_T é a soma quadrática em torno da média (\bar{y}) e R^2 é o coeficiente de correlação.

Quanto maior a fração presente na regressão, melhor será o ajuste do modelo. Diante dos resultados das Equações (18) a (22) pode-se construir a Tabela 4, conhecida como Tabela ANOVA (análise de variância) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Tabela 4: Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Soma de quadrados	Grau de liberdade estatístico	Quadrados médios	Estatística F_o
Modelo	SQ_R	$(g - 1)$	$MS_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$	$F_o = \frac{MS_R}{MS_E}$
Erro	SQ_E	$(N - g)$	$MS_E = \frac{SQ_E}{N - p}$	
Total	SQ_T	$(N - 1)$		

MS_R e MS_E = quadrados médios (variância); g = número de parâmetros estimados do modelo.

Fonte: Barros Neto, Scarminio; Bruns (2010).

O valor métrico F_o é utilizado para efeito comparativo com o valor tabelado $F_o[(p - 1), (N - p)]$, oriundo da distribuição padrão de Fisher. Para realizar esta comparação, é necessário fixar um nível de significância α para um teste com $(p - 1)$ graus de liberdade da soma SQ_R e $(N - p)$ graus de liberdade da soma SQ_E . Quanto maior o valor de F_o , melhor o ajuste, pois um MS_E pequeno implica um SQ_E também pequeno, com valores de y_{ri} próximo de y_i .

Box, Hunter e Hunter (1978) apontaram que, ainda que o teste F seja capaz de validar estatisticamente a significância de um modelo, às vezes o mesmo pode não cobrir uma faixa de variação ampla dos fatores estudados. Para resolver essa questão, os mesmos propuseram que uma regressão não seja apenas significativa, mas também preditiva.

2.6.4 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

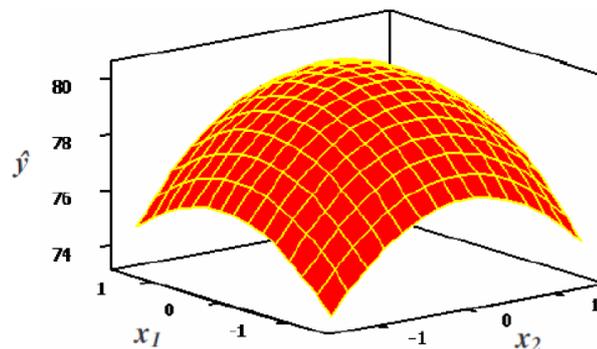
A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR, do inglês *Response Surface Methodology* (RSM)) é uma técnica de otimização introduzida por Box e Wilson (1951) para planejamentos fatoriais. Baseia-se na variação simultânea de vários fatores (variáveis independentes), previamente selecionados por sua influência nas propriedades do processo (variáveis dependentes ou respostas). Utilizando técnicas matemáticas e estatísticas, os resultados experimentais indicam uma combinação de níveis dos fatores dentro de uma região ótima (GRIZOTTO et al., 2005).

A análise de uma superfície de resposta (SR) é feita a partir de uma superfície ajustada. Quando se tem um ajuste adequado, significa que a análise será aproximadamente equivalente à análise da superfície real. Quando se utiliza um projeto de experimentos adequado na coleta dos dados da variável de saída, os parâmetros de entrada do modelo serão calculados com eficácia. A Figura 20 representa a SR de um determinado processo modelado de acordo com a Equação (24) (RODRIGUES, 2015).

$$\hat{y} = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (24)$$

onde: x_1 e x_2 representam as variáveis de controle; ε é o erro observado na resposta e \hat{y} é a resposta do modelo.

Figura 20 - Superfície de resposta.



Fonte: Calado e Montgomery (2003).

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão apresentados estudos dos métodos de tratamento de água produzida no geral. Em seguida será dado destaque especificamente a estudos que usaram os métodos de extração por sistemas microemulsionados, e tratamento por floculação e flotação no tratamento de água produzida.

3.1 Tratamento de água produzida

Carvalho et al. (2016) examinaram o desempenho de uma coluna de vidro preenchida com um filtro de areia na remoção de óleo de água produzida industrial (API) e água produzida sintética (APS). Foi avaliada a influência de parâmetros como características físicas da areia, altura da coluna, tipos de efluente (água produzida em campo petrolífero e APS) e concentração de óleo, na eficiência de remoção de óleo. Uma amostra de API foi retirada de efluentes da unidade de campo petrolífero localizada no Rio Grande do Norte (Brasil), e a amostra de APS foi preparada utilizando dois tipos de óleos e sais (NaCl e KCl). Os resultados mostraram que a concentração de óleo diminuiu significativamente após o processo de filtração, onde a eficiência de remoção de óleo foi influenciada pelo tamanho das partículas de areia e pela altura do leito, chegando a 90%.

Fakharian, Ganji e Naderifar (2017) utilizaram a formação de hidrato de CO₂ como método de dessalinização de água produzida. Foram realizados experimentos de formação de hidratos de CO₂ com diferentes amostras de AP a aproximadamente 3,5 MPa e 274,2 K. Após a formação do hidrato, a água salgada concentrada foi extraída do reator e o hidrato formado foi lavado com uma quantidade adequada de água fresca, de forma a melhorar a remoção de sal. Em seguida, o hidrato foi dissociado para produzir água tratada. A eficiência de remoção de componentes minerais dissolvidos nas amostras de AP também foi examinada. Concluiu-se que com um processo de formação de hidrato em três estágios, 82-89,2% dos minerais dissolvidos foram removidos. Este estudo mostrou que a dessalinização com base em hidratos de carbono pode ser usada para AP com sólidos dissolvidos totais inferiores a 160.000 mg/L.

Takeuchi et al. (2017) realizaram a remoção de óleo da AP (composta principalmente por óleo e emulsão de água) por grafite esfoliada (GE). Um experimento com TOC (carbono orgânico total) demonstrou que o TOC diminuiu de 566 mg/L na solução de alimentação para

1,5 mg/L no efluente. Ambos os resultados (densidade de óleo e TOC) mostraram excelente capacidade de utilizar GE para remoção de óleo da água produzida. Observações de MEV e FT-IR confirmaram a deposição de material oleoso na superfície de GE durante o processo de tratamento de água. O TG-DTA de GE sorvido em óleo mostrou uma diminuição gradual do peso na faixa de temperatura entre 100 e 600 °C, sendo considerada a decomposição do óleo sorvido. Espectroscopia Raman e medidas de DRX de amostras de GE, antes e após o tratamento, não indicaram alteração estrutural do GE. Simulações de dinâmica molecular revelaram que as moléculas de octadecano foram seletivamente adsorvidas na superfície do GE.

Ali et al. (2018) analisaram o desempenho de um sistema integrado de microfiltração (MF) e destilação por membrana de contato direto (DCMD)/membrana de cristalização (MCR) para a recuperação de água doce e minerais da AP. Com base nos dados experimentais, análises termodinâmicas/energéticas/quantitativas foram realizadas. O desempenho dos processos integrados foi comparado com o flash multi-estágio convencional (MSF) em termos de intensificação de processos. As simulações indicaram que quase 1 kg de bário/m³ de AP foi extraído, oferecendo a possibilidade de tornar o processo autossuficiente em termos de consumo de bário. No entanto, para tornar essa ideia comercialmente atraente, melhores sistemas/arranjos para separar cristais de diferentes sais devem estar disponíveis.

Mota et al. (2018) demonstraram a eficiência de degradação de AP contendo compostos orgânicos, por meio de processo Foto-Fenton, utilizando um reator fotoquímico tubular sob diferentes fontes de energia. Este reator permitiu o uso e avaliação de duas fontes de irradiação ultravioleta, uma lâmpada de luz solar e outra negra, além de outras variáveis relevantes ao processo, como concentração de reagentes e área irradiada. Uma amostra de água produzida em campo petrolífero foi degradada fotoquimicamente através das condições experimentais ótimas encontradas para a degradação do fenol. A irradiação solar foi mais eficiente do que a da lâmpada negra, e correspondeu a um fator importante para a redução dos custos operacionais desse processo. O sistema de reação solar aplicado à água produzida no campo de petróleo mostrou uma remoção de componentes orgânicos de até 76%.

Lu et al. (2019) apresentaram uma pesquisa experimental e uma aplicação industrial de um novo coalescente fibroso no tratamento de água produzida em um campo de gás *offshore*. As fibras metálicas e poliméricas foram combinadas em uma proporção e tecidas em um leito fibroso com propriedades estruturais e geométricas específicas e usadas como componente de

separação do núcleo do coalescedor. Os resultados da operação industrial mostraram que a concentração de petróleo da água produzida tratada com o novo coalescente foi reduzida de 1200 para 25 mg/L, bem abaixo do padrão nacional de descarga de 45 mg/L, sob um tempo de permanência de 180s e queda de pressão de 30 psi.

Ding et al. (2020) utilizaram um inibidor da escala de organofosfonatos, solução de extração de sal de sódio tetraetilenodiamina (ácido metilenofosfônico) (EDTMPA-Na), para aliviar a incrustação de membranas na aplicação de osmose direta no tratamento de água produzida. Comparado com a solução típica de extração de NaCl, o emprego da solução de extração EDTMPA-Na diminuiu a incrustação da membrana de maneira eficaz e, portanto, atingiu uma taxa de recuperação de água mais alta (60,6%) após um teste contínuo de 48 horas. Os resultados revelaram que o vazamento de EDTMPA-Na atraiu o soluto para a solução de alimentação de modo a diminuir a formação de incrustações na superfície da membrana, atribuída à sua excelente capacidade de inibição de escala e à via de difusão exclusiva do soluto de extração (resultando em uma concentração relativamente maior de EDTMPA-Na próximo à superfície da membrana) no processo de osmose direta. Este estudo forneceu uma estratégia eficiente para aliviar a incrustação de membranas na aplicação de osmose direta no tratamento de água produzida.

3.2 Tratamento de água produzida por extração líquido-líquido utilizando sistemas microemulsionados

Meneses (2011) utilizou sistemas microemulsionados para a remoção de boro da APS. A solução aquosa foi separada e analisada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). O sistema que apresentou melhor rendimento de extração foi o que utilizou cloreto de dodecilamônio (DAC), álcool isoamílico e heptano, com cerca de 49% de extração em apenas uma etapa. O óleo de coco saponificado (OCS) não mostrou bons resultados neste tipo de estudo nas condições determinadas para tratamento.

Meneses (2017) realizou a remoção de 15 HPA em água produzida utilizando sistemas microemulsionados. Um diagrama de fases pseudoternário foi obtido utilizando água produzida rica em HPA como fase aquosa, n-hexano como fase oleosa e n-butanol e CTAB como cotensoativo e tensoativo, respectivamente. A razão C/T foi de 4. Foi realizado um planejamento experimental simplex centroide para otimizar o uso das variáveis estudadas e

identificar a melhor condição de extração. Com isso, obteve-se extrações entre 60% a 97% de HPA, com o melhor sistema de extração em um ponto de alta porcentagem de fase aquosa dentro da região de interesse (Winsor II) (90% FA, 5% FO e 5% C/T).

Castro Dantas et al. (2018) examinaram a remoção simultânea de bário, cromo, manganês e ferro de AP utilizando sistemas de microemulsão (Winsor II) em uma etapa de processo. O delineamento experimental da rede de Scheffé foi utilizado para avaliar o efeito da composição da microemulsão na eficiência de remoção. O ponto de extração ideal para a remoção simultânea de metais foi composto por (g/g): 72% de fase aquosa (AP sintética), 9% de fase oleosa (n-hexano) e 19% de cotensoativo/tensoativo (butan-1-ol/óleo de coco saponificado = 4). Foram alcançados valores de extração acima de 94% para todos os metais estudados, demonstrando a viabilidade da metodologia desenvolvida para o manejo correto dos metais da AP.

3.3 Tratamento de água produzida por meio de floculação e flotação

Nunes et al. (2013) sintetizaram carbonato de sódio a partir da AP de campo petrolífero. Com o objetivo de transformar esse efluente em um produto de alto valor, foram comparados diferentes processos de tratamento. Um tensoativo aniônico foi usado no processo de flotação da fase oleosa dispersa, sendo estabelecida uma relação entre os efluentes líquidos e os resíduos sólidos com a qualidade do carbonato de sódio produzido. Os parâmetros de qualidade para a água tratada foram determinados, e os diferentes fluxos derivados destes tratamentos foram utilizados na produção de carbonato de sódio. Os rendimentos ficaram acima de 80%. Este processo permitiu tratar e obter carbonato de sódio da água produzida, o qual é amplamente utilizado na indústria.

Silva et al. (2015a) realizaram a separação de óleo por flotação aérea induzida em uma unidade de flotação. Uma série de tensoativos não-iônicos com diferentes valores de equilíbrio hidrófilo-lipofílico (BHL) foi utilizada como agentes de flotação. Os efeitos de diferentes valores de BHL e concentração de tensoativos na remoção de óleo da APR foram investigados. A constante de taxa de remoção (k) foi determinada e o processo de flotação seguiu a cinética de primeira ordem. A remoção máxima de óleo obtida foi de aproximadamente 80% após 4 min de flotação.

Mendonça et al. (2017) avaliaram o tratamento de AP, a fim de reduzir o TOG, utilizando a flotação como pré-tratamento, combinada com a oxidação para a degradação da carga orgânica remanescente. Assim, foi testado o Processo de Oxidação Avançada (POA), utilizando reações de Fenton e Foto-Fenton, bem como um tratamento de oxidação química usando ferrato de sódio (VI), $\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$, como um oxidante forte. Todos os estudos foram realizados utilizando API. O processo de oxidação com íon ferrato (VI) foi estudado com base em delineamentos experimentais fatorial. O planejamento fatorial foi utilizado para estudar as variáveis pH, temperatura e concentração de $\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$. Para o tratamento utilizando ferrato de sódio (VI), os resultados mostraram que o melhor ponto de operação é obtido quando a temperatura é de 28 °C, pH = 3, e uma solução de $\text{Na}_2[\text{FeO}_4]$ a 2000 mg/L. Este experimento alcançou um nível final de TOG de 4,7 mg/L, o que significa 94% de eficiência de remoção percentual de óleos e graxas. Comparando os processos Fenton e Foto-Fenton, observou-se que a reação de Fenton não proporcionou uma boa redução de TOG (em torno de 20%). Por outro lado, uma degradação de aproximadamente 80,5% de óleos e graxas foi obtida após um período de sete horas de tratamento usando o processo Foto-Fenton, o que indica que a melhor combinação de processo ocorreu entre a flotação e a reação Foto-Fenton usando radiação solar, com uma eficiência global de remoção de TOG de aproximadamente 89%.

Santos et al. (2020) propuseram avaliar o tratamento da água produzida pelo impacto das massas molares dos polímeros na eficiência da remoção de óleo. Para isso, poliacrilamida parcialmente hidrolisada com diferentes massas molares foi utilizada como polímero, enquanto o floculante utilizado foi uma polietilenimina (PEI), um floculante pouco explorado na indústria de petróleo. A poliacrilamida foi avaliada em duas concentrações (100 e 1000 mg/L), sob duas condições diferentes: cisalhamento e não cisalhamento. A floculação com PEI foi realizada em um equipamento Jarrest seguido de flotação por ar dissolvido. Os melhores resultados de remoção de óleo foram alcançados na concentração de 100 ppm de poliacrilamida, em condições de cisalhamento.

Esse trabalho teve como objetivo estudar a aplicação de tensoativos e sistemas microemulsionados no tratamento de água produzida oleosa de petróleo, visando contribuir para o estudo de tratamentos de água produzida das indústrias de petróleo e tornar os processos de remoção de óleo mais eficientes e econômicos. Os estudos citados nesse capítulo serviram de base para avaliar o desempenho e forneceram diretrizes para a construção desta tese.

CAPÍTULO 4

FLOCULAÇÃO IÔNICA COM TENSOATIVOS E SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

4 FLOCULAÇÃO IÔNICA COM TENSOATIVOS E SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Este capítulo apresenta um novo estudo para a remoção de óleo da água produzida utilizando sabão derivado do óleo de coco babaçu (OCBS), que foi utilizado em sua forma pura e numa formulação microemulsionada, sendo auxiliado pelo cloreto de cálcio no processo de floculação.

4.1 Metodologia experimental

4.1.1 Reagentes, materiais e equipamentos

Foram utilizados os reagentes e equipamentos listados a seguir:

Reagentes

- ✓ Álcool Iso-Amílico P.A. (2-pentanol) (Vetec, 98,5%);
- ✓ Cloreto de sódio P.A.-A.C.S. – Synth;
- ✓ Hexano-N P.A. 100% – Synth;
- ✓ Óleo de coco babaçu saponificado (sintetizado em laboratório)
- ✓ Óleo bruto – PETROBRAS
- ✓ Sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0\%$)
- ✓ QAV (Querosene de aviação) – PETROBRAS;

Materiais

- ✓ Béqueres (200 mL);
- ✓ Espátulas;
- ✓ Pipetas de Pasteur (5 mL);
- ✓ Provetas (100 mL).

Equipamentos

- ✓ Agitador magnético (*Fisatom*, 752);
- ✓ Agitador mecânico Hamilton Beach (modelo HMD200);
- ✓ Analisador Infracal TOG/TPH – HATR-T2 (Wilks);
- ✓ Balança analítica (Quimis Q – 222T28);
- ✓ Espectrofotômetro UV-Visível (Varian, Cary 50);

- ✓ NI PHM – Medidor de pH de bancada (NOVA);
- ✓ Sonda multiparamétrica In-Situ Inc. (MP TROLL 9500);
- ✓ Turbidímetro portátil – TB-1000P (TecnoPON);
- ✓ Espectroscopia de emissão com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP–OES) (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha);
- ✓ Tubo Hallimond modificado de 320 mL.

4.1.1.1 Obtenção da água produzida industrial (APO industrial)

Este estudo utilizou uma água sintética produzida a partir de amostras de efluentes industriais coletados após um processo de separação de três fases em uma estação de tratamento de efluentes de uma refinaria (Rio Grande do Norte/Brasil). A água produzida industrial apresentou alta concentração de sódio e baixas concentrações de outros metais (Ni^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^{+} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} , $\text{Mg}^{+2} < 0,001 \text{ mg/L}$). O teor de óleos e graxa (TOG) foi de 150 mg/L, sendo denominado o efluente como água produzida oleosa industrial (APO industrial). Para reproduzir a amostra sintética com precisão, algumas propriedades físicas e químicas da APO industrial foram obtidas, incluindo pH, condutividade, turbidez, metais dissolvidos e TOG. A determinação dos parâmetros seguiu os Métodos Padrão para o Exame de Água e Águas Residuais (*American Public Health Association* (APHA, 1992)). As análises foram feitas em duplicata no mesmo volume de amostra.

- pH

Para análise do pH das amostras foi utilizado o método potenciométrico em 25 °C, no qual a presença dos íons $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ determina o potencial hidrogeniônico da amostra.

- Condutividade elétrica

Trata-se da medida da passagem de corrente elétrica por uma solução, de forma diretamente proporcional a quantidade de sais presentes na amostra. Os resultados são expressos em microSiemens por centímetro ($\mu\text{S cm}^{-1}$) ou miliSiemens por centímetro (mS cm^{-1}). A condutividade elétrica foi medida a 25 °C, sendo determinada pela Equação 25 (APHA, 1992).

$$\text{Condutividade elétrica a } 25^\circ\text{C} = \frac{X_{\text{medida}}}{1 - [0,019(T - 25)]} \quad (25)$$

onde: X_{medida} é a condutividade elétrica medida a uma temperatura diferente de 25 °C e T a temperatura em que a medida foi realizada.

- Turbidez

A turbidez corresponde a medição óptica da luz dispersa devido a interação entre a luz incidente e um material contendo partículas que podem ser matéria orgânica e inorgânica, argila etc. Trata-se, assim, de uma medida de quantificação do espalhamento dos fótons na amostra, uma vez que as partículas presentes na mesma favorecem a dispersão do feixe de luz incidente. Logo, quanto maior a dispersão da luz, maior a turbidez (MARQUIS, 2005; YAO; NAN; CHEN, 2014). É um parâmetro muito utilizado para medição de qualidade da água, associado a transparência da mesma e ligada diretamente à concentração de sólidos suspensos (CHAGAS, 2015).

- Teor de cloretos e nitratos e DQO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro definido como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a fração orgânica de um corpo d'água sob condições específicas e controladas por meio de dicromato de potássio em solução ácida (EATON; RICE; BAIRD, 1999). O teste de DQO, além de considerar o material orgânico biodegradável, também considera matérias orgânicas que são susceptíveis a demanda de oxigênio, como sais minerais oxidáveis. Além disso, seu tempo de análise é menor quando comparado a DBO, levando em torno de 2 horas para obtenção dos resultados (MENESES, 2006).

Para a análise de teor de cloretos e nitratos, foi utilizada uma sonda multiparamétrica. Trata-se de um equipamento indicado para monitoramento de qualidade de água e efluentes aquosos, constituído por 4 eletrodos fixos e 6 eletrodos móveis (para determinação de nitratos e cloreto).

Para análise de DQO foi utilizado um método de digestão por reator, de modo a realizar a oxidação química da matéria orgânica por meio de um oxidante forte, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. Para as leituras de DQO foi utilizado um colorímetro PCcompact® Aqua Litic®.

- Concentrações de metais

A determinação de metais foi feita por ICP-OES com visão axial e radial e detector simultâneo CID (*Charge Injection Device*). Foram utilizados gás de nebulização e auxiliar, e

argônio comercial (pureza de 99,99% - *White Martins-Praxair*) para purgar a óptica e geração do plasma. A amostra foi bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento com o fluxo controlado pelo programa iTeva (*Thermo Scientific*). Para a digestão das amostras, foi utilizado um forno digestor de vasos fechados assistido por micro-ondas (modelo *Mars X Press – Cem Corporation, USA*).

- Teor de óleos e graxas (TOG)

De modo a quantificar o teor de óleos e graxas presente na água produzida, foi utilizado o analisador Infracal TOG/TPH (Wilks). Uma amostra de APOI foi colocada com n-hexano em uma proporção de 10:1 (200 mL de amostra para 20 mL de hexano). Em seguida, o sistema foi agitado por dois minutos e deixado em repouso por mais dois minutos de modo a ocorrer a separação de fases, com o hexano e o óleo extraídos na fase superior conforme a Figura 21.

Figura 21 - Extração do óleo presente na APOI por n-hexano para leitura de TOG.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Foi coletado 50 μL da faixa superior e inseridos na plataforma do aparelho. O procedimento foi realizado quatro vezes de modo a encontrar com precisão o valor do TOG da APOI.

Experimentos de remoção de óleo foram realizados utilizando APO sintética, uma vez que a amostra real de água produzida poderia ter sua composição modificada em função do tempo de armazenamento. Para evitar esse problema, a amostra sintética era preparada no mesmo dia dos experimentos de remoção de óleo.

4.1.1.2 Preparo da APO sintética

Foram priorizadas duas variáveis de composição na obtenção da APO sintética: óleo e salinidade (representada pela solução de NaCl). Outros metais não foram adicionados, a não ser o sódio. O pH também foi controlado.

Para o preparo da APO, foi pesada a quantidade de óleo necessária para a obtenção de uma concentração de 150 ppm de TOG. Em seguida, a solução salina foi transferida para um copo de alumínio, sob agitação em um agitador mecânico Hamilton Beach (modelo HMD200) durante 30 min. O óleo foi adicionado lentamente à solução utilizando uma seringa.

4.1.1.3 Obtenção do óleo de coco babaçu saponificado (OCBS)

O óleo de coco babaçu foi adquirido no interior do estado do Maranhão. A Tabela 5 mostra a composição desse tipo de óleo de acordo com a literatura, evidenciado seu alto teor em ácido láurico, substância bastante presente em sabões.

Tabela 5: Composição em ácidos graxos presente em óleo de coco babaçu.

Ácidos graxos (%)	Padrão para óleo de coco babaçu (% g/100g)
Caproico	-
Caprílico	2,6 – 7,3
Cáprico	1,2 – 7,6
Láurico	40,0 – 55,0
Mirístico	11,0 – 27,0
Palmítico	5,2 – 11,0
Estearíco	1,8 – 7,4
Cis-Oleico	9,0 – 20,0
Trans-Oleico	-
Linoleico	1,4 – 6,6

Fonte: Codex Alimentarius (2003).

O sabão (OCBS) foi obtido misturando-se o óleo de coco babaçu, álcool etílico PA (Synth, 99,5%) e hidróxido de sódio (Synth, 100%), como descrito por Moretto e Fett (1998). 100 g de óleo de babaçu foi colocado em um balão de 1000 mL e em seguida, adicionados 18 g de hidróxido de sódio (NaOH) e 300 mL de álcool etílico. De forma a garantir a saponificação,

além dos 18 g, um excesso de 20% de NaOH dissolvidos em 80 mL de água destilada foi adicionado. O balão foi aquecido por duas horas enquanto era resfriado em um condensador de refluxo. A mistura foi transferida para um bécker de 300 mL, no qual continuou-se o aquecimento, agora a 100 °C, até evaporar as frações voláteis (álcool etílico e água) e cristalizar o sabão, sendo finalmente secado por exposição ao sol e depois triturado.

4.1.2 Concentração micelar crítica do OCBS em diferentes fases aquosas

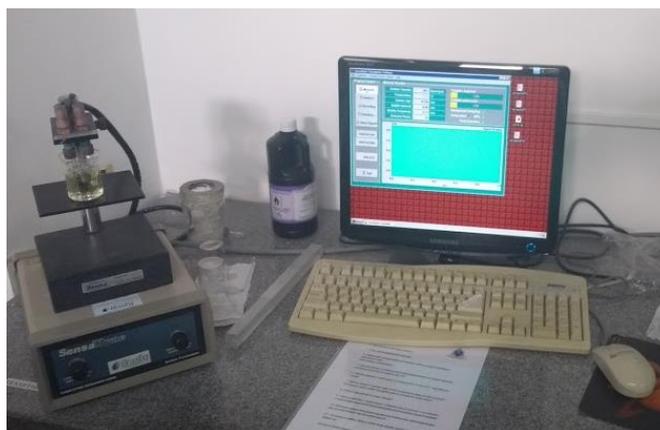
Foi determinada a c.m.c. do OCBS em água destilada, solução salina de NaCl à 1510 mg/L e em água produzida (APO) constituída de 1510 mg/L de NaCl e 150 mg/L de óleo. Para tal estudo, utilizou-se a técnica de tensão superficial através do método da pressão máxima de bolha (QC6000 *SensaDyne Instruments*), onde ocorre uma pressão crescente em dois capilares com diferentes diâmetros, resultando na formação de bolhas nas extremidades dos mesmos. Os capilares foram imersos nos fluidos, com frequência determinada pelo borbulhamento de gás inerte (nitrogênio).

A diferença de diâmetros entre os capilares gera então pressões diferentes em cada um deles, o que permite obter uma relação de determinação para a tensão superficial do fluido, conforme a Equação 26. O equipamento pode ser visto na Figura 22.

$$\Delta P = P^1 - P^2 = \left(\rho g h + \frac{2\gamma}{r^1} \right) - \left(\rho g h + \frac{2\gamma}{r^2} \right) = \frac{2\gamma}{r^1} - \frac{2\gamma}{r^2} \quad (26)$$

onde: P^1 é a pressão exercida no capilar de menor diâmetro; P^2 é a pressão exercida no capilar de maior diâmetro; g é a força da gravidade; h é a altura dos capilares; ρ é a densidade do líquido; γ é a tensão do líquido; r^1 é o raio do capilar de menor diâmetro; r^2 é o raio do capilar de maior diâmetro.

Figura 22 - Tensiômetro QC6000 (SensaDyne Instruments).



Fonte: Próprio Autor (2021).

O tensiômetro foi calibrado com água destilada e com álcool etílico, a 25 °C. A frequência de injeção foi de 2 (duas) bolhas por segundo e o período de bolha de 0,5 segundo. Foram colocados aproximadamente 30 mL da amostra em um béquer, imergindo a parte inferior dos capilares no mesmo. O valor referente à tensão superficial foi verificado após a leitura da amostra pelo equipamento. Os valores de c.m.c. foram obtidos no ponto de inflexão da curva, determinada a partir do gráfico da tensão superficial em função da concentração de tensoativo. As medidas foram feitas a $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.1.3 Sistema de flocculação iônica

Após a adição do sabão à água produzida (APO), adicionou-se o cloreto de cálcio anidro PA (CaCl_2 – Hexis Científica, 96%), sob agitação, para a obtenção dos flocos (Figura 23), que foram separados por filtração (papel de 1-2 μm , diâmetro $\varnothing = 11$ cm). Em seguida, coletou-se 2 g do filtrado e a ele foi adicionado 1 g de n-hexano (C_6H_{14} – Synth, 100%), sendo esta mistura agitada por 2 minutos. Após o descanso da mistura, obteve-se as fases aquosa e orgânica, de onde coletou-se 2 mL e adicionou-se sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 – Vetec, 99-100%) para garantir a remoção de traços de água (COSTA et al., 2016).

Figura 23 - Formação dos flocos contendo óleo.



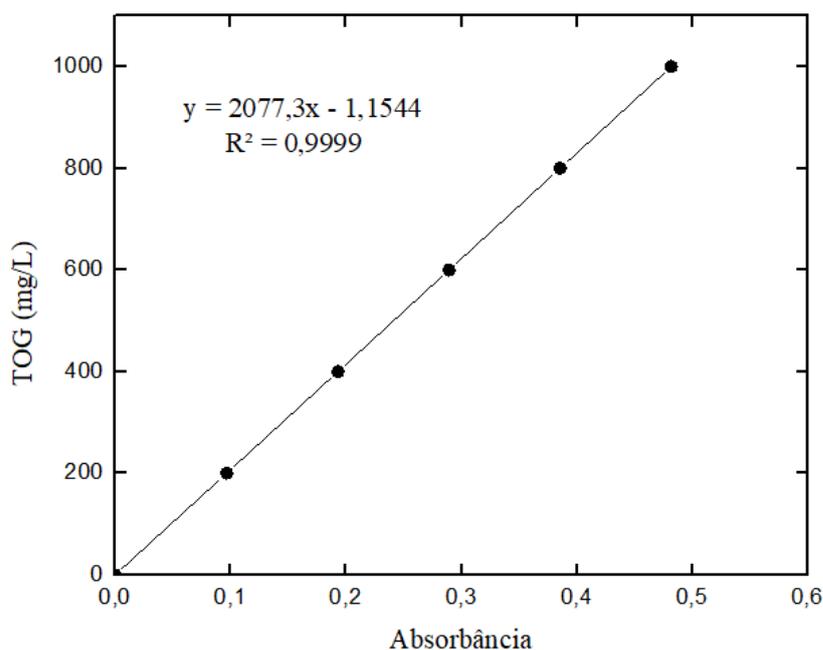
Fonte: Próprio autor (2021).

4.1.4 Quantificação da remoção do óleo

O TOG foi quantificado de duas formas simultaneamente: a primeira foi utilizando uma curva de calibração que relacionasse a absorbância ultravioleta e o TOG de águas produzidas sintéticas com diferentes concentrações de óleo (200, 400, 600, 800 e 1000 ppm). Os sistemas foram misturados ao n-hexano na proporção 10:1 (água produzida: hexano), transferidos para provetas e deixados em repouso por 15 min, de modo a voltar a estabilizar as camadas superiores contendo n-hexano e óleo. Com isso, essas camadas foram separadas e levadas para leitura de espectroscopia UV-Vis. Foi utilizado n-hexano puro como branco.

O comprimento de onda encontrado foi de 370 nm na realização prévia de varredura, valor condizente com os estudos de Henrique (2017) na construção de curva de calibração de APS envolvendo UV-vis (364 nm). Relacionando-se então a absorbância de cada sistema com seus respectivos valores de TOG, foi construída uma curva de calibração de modo a fornecer uma equação que converta a absorbância das amostras (Abs) no TOG presente nas mesmas (Equação 27). Esta curva é mostrada na Figura 24.

Figura 24 - Curva de calibração para análise de TOG da APO por absorvância no UV-Vis.



Fonte: Próprio Autor (2021).

$$[\text{TOG}] = 2077,3(\text{Abs}) - 1,1544 \quad (27)$$

A segunda forma de quantificação utilizou o mesmo procedimento de obtenção pela coleta de 2 mL de fase orgânica usando um analisador Infracal TOG/TPH HATR-T2 da Wilks Enterprise, onde mediu-se a absorvância infravermelha nas amostras. Todos os ensaios foram medidos tanto pela técnica de UV-vis quanto pelo Infracal TOG, de modo que uma validasse o valor determinado pela outra técnica. A eficiência de remoção de óleo das amostras tratadas (E_R (%)) foi calculada com base na Equação 28 (SILVA et al., 2015a).

$$E_R = \frac{[\text{TOG}]_{\text{APO}} - [\text{TOG}]_n}{[\text{TOG}]_{\text{APO}}} \times 100 \quad (28)$$

onde: $[\text{TOG}]_n$ é o teor de óleo e graxas da fase aquosa do ensaio n , sendo n o número correspondente a cada ensaio ($n = 1, 2, 3, \dots$); e $[\text{TOG}]_{\text{APO}}$ é o teor de óleo e graxas da amostra de APO inicial ($[\text{TOG}]_{\text{APO}} = 150 \text{ mg.L}^{-1}$).

4.1.5 Planejamento fatorial

Para estudar a eficiência no fenômeno da floculação, foram selecionadas as seguintes variáveis: concentração de OCBS + concentração de CaCl₂ (OCBS + CaCl₂, mg/L), temperatura (T, °C) e velocidade de agitação (ω, rpm). Para investigar os efeitos dessas variáveis e otimizar o processo, um delineamento experimental fatorial 2³ foi realizado com três repetições no ponto central. A variável de resposta foi a eficiência de remoção de óleo (E_R) da APO. A Tabela 4.2 mostra os níveis de cada fator.

Tabela 6: Níveis assumidos pelos parâmetros estudados no sistema de floculação.

Variáveis	Níveis		
	- 1	0	+ 1
OCBS + CaCl ₂ (mg/L)	15	225	435
T (°C)	40	60	80
ω (rpm)	700	1100	1500

Fonte: Próprio Autor (2021).

Para manter a relação estequiométrica na formação do complexo e sua posterior floculação, utilizou-se quantidades de sabão e cloreto de cálcio numa proporção de 2 (OCBS): 1 (CaCl₂). O complexo insolúvel em água é formado via reação do grupo carboxilato do sabão com o íon cálcio proveniente do cloreto de cálcio, como representado na Equação 29 (PATÓN-MORALES; TALENS-ALESSON, 2000; JÓDAR-REYES et al., 2006).



Quanto ao planejamento estatístico, para o ponto central (0) utilizou-se uma concentração de tensoativo igual à concentração de óleos e graxas (150 mg/L) da água produzida (APO) mais a quantidade proporcional de cloreto de cálcio (75 mg/L), totalizando 225 mg/L de aditivos. O nível mínimo (-1) foi 15 mg/L de tensoativo + CaCl₂, concentração mínima de floculante utilizada pela indústria (SILVA et al., 2019a). O nível máximo (+1) foi 435 mg/L de tensoativo + CaCl₂, valor que representa distância simétrica do nível mínimo ao ponto central.

Os níveis de temperatura escolhidos foram 40 °C (nível mínimo), por representar a temperatura no flotor da unidade operacional (SILVA et al., 2019a), e 80 °C (nível máximo),

devido ser a maior temperatura possível de se trabalhar sem haver limitações operacionais e sem perda de massa por evaporação.

Os níveis de velocidade de agitação foram escolhidos baseados em resultados previamente publicados (DEGLON, 2005; HADANE et al., 2019), tendo 700 rpm como nível mínimo e 1500 rpm como nível máximo.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O efeito de cada fator foi analisado através da geração de superfícies de resposta pelo programa *STATISTICA*® 7.0.

4.1.6 Otimização do sistema de remoção de óleo

Após os resultados encontrados pelo planejamento estatístico, o sistema de melhor remoção de óleo (denominado de ponto ótimo) foi escolhido para estudar outros efeitos como pH, razão $\text{CaCl}_2/\text{OCBS}$ e cinética de dessorção.

4.1.6.1 Efeito do pH

Para avaliar o comportamento do floculante em função do pH, a água produzida teve seu pH ajustado nos valores 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10, como sugerido em trabalhos que utilizaram floculantes aniônicos (COSTINE et al., 2018; KEMPPAINEN et al., 2016). Para o controle do pH, se utilizou solução de 1M de HCl (Synth, ACS 37%) e solução de 1M de NaOH (Synth, 100%).

4.1.6.2 Efeito da razão CaCl_2 /tensoativo

Para avaliar a razão CaCl_2 /tensoativo, variou-se as relações mássicas em: 1 g/2 g (0,5), 1,2 g/2 g (0,6), 1,4 g/2 g (0,7), 1,6 g/2 g (0,8), 1,8 g/2 g (0,9) e 2 g/2 g (1).

4.1.7 Uso de microemulsões como floculante

Após estabelecer o ponto ótimo para a remoção do óleo presente na água produzida, foi avaliada uma formulação de microemulsão contendo OCBS como tensoativo. A quantidade de sabão e as condições experimentais foram iguais nos dois estudos.

Para a obtenção das microemulsões foi utilizado o sabão (OCBS) como tensoativo, álcool isoamílico P.A. (2-Pentanol) (Vetec, 98,5%) como cotensoativo, querosene de aviação

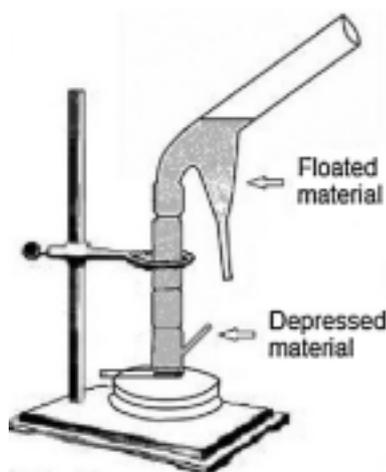
(Petrobras) como fase óleo e água destilada ou APO como fase aquosa. A razão cotensoativo/tensoativo foi fixada em 1 ($C/T = 1$).

A composição da microemulsão foi escolhida após a determinação das regiões de Winsor no diagrama pseudoternário, que foi obtido a partir da metodologia de titulações mássicas entre os constituintes (CASTRO DANTAS et al., 2001). Pesou-se combinações da matéria ativa (C/T) e fase óleo, que foram tituladas com a fase aquosa, observando a mudança do aspecto entre límpido e turvo. Em situação turva a mistura é levada até a centrífuga, onde se separam as fases e se caracteriza o sistema de acordo com a classificação de Winsor (WINSOR, 1948).

4.1.8 Teste de flotação

De modo a verificar se o método de flotação aumentaria ou manteria o rendimento de remoção do óleo, os pontos ótimos utilizando OCBS puro e sua microemulsão foram utilizados em testes de flotação em um tubo Hallimond de 320 mL, projetado por Hallimond e modificado por Fuerstenau et al. (1957). A agitação foi estabelecida por um agitador magnético, sem ocorrência de arrasto hidrodinâmico e a taxa de fluxo de ar foi mantida constante (60 mL/min), onde borbulhou-se ar através da placa porosa, localizada na base do tubo de Hallimond, por 1 minuto. A Figura 25 ilustra o equipamento de flotação utilizado. Primeiramente, o tensoativo ou a microemulsão foram colocados na parte inferior do sistema. Após o encaixe da parte superior, a APO foi colocada e o sistema foi posto em funcionamento. Após o sistema atingir a temperatura requerida, o tensoativo foi adicionado seguido do cloreto de cálcio. A coleta da água foi feita 5 minutos após a adição de cloreto de cálcio.

Figura 25 – (a) Figura esquemática do flotador utilizado; (b) sistema de flotação montado.



(a)



(b)

Fonte: (a) Moura et al. (2019); (b) Próprio autor (2021).

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Caracterização da APO industrial

Os resultados obtidos por meio da caracterização dos parâmetros físico-químicos da APO industrial são mostrados na Tabela 7. Pode-se observar que os teores de metais presentes são inferiores aos valores encontrados em uma água produzida típica (LI; BAI; CARLSON, 2016; MENDONÇA et al., 2017), bem como a concentração de óleo e graxas presentes esteve em um valor próximo ao aceitável para a definição de APO (TOG = 150 mg/L).

Tabela 7: Resultados da caracterização da APO e comparação com os parâmetros de uma AP típica.

^a Li; Bai ; Carlson (2016); ^bMendonça et al. (2017); ^cAl-Ghouti et al. (2019); ^dJiménez et al. (2018).

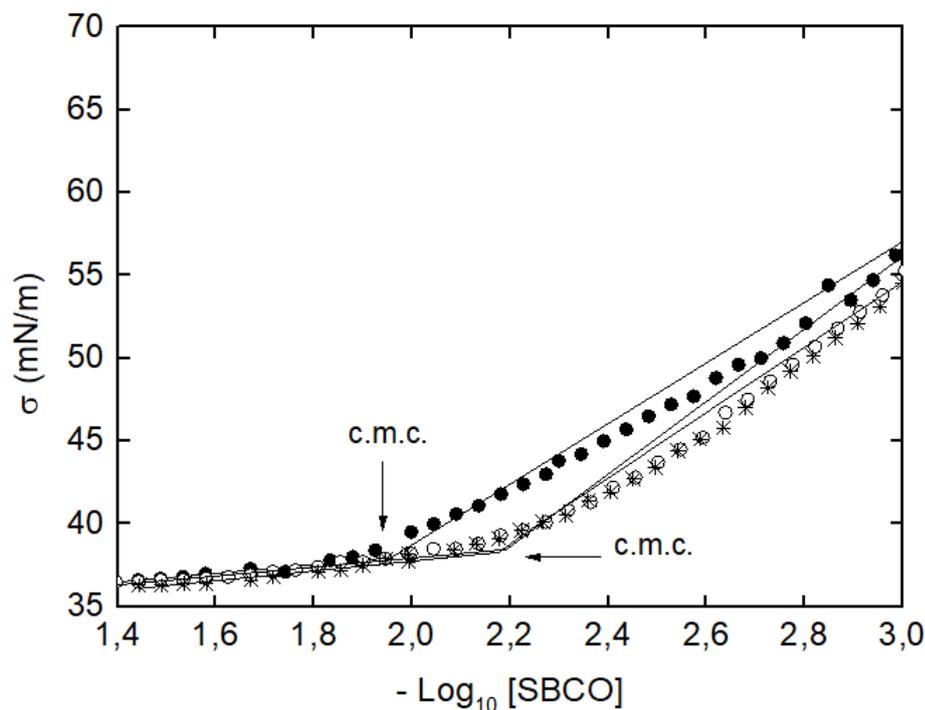
Parâmetros	Valores medidos	Valores da literatura
pH	7,62	6,6 – 9,1 ^a
Turbidez (NTU)	191	180 ^b
Cloretos (mg/L)	955,00	2100 ^b
Total de sólidos dissolvidos (mg/L)	3740	100 – 400.000
Sulfetos (mg/L)	< 0,05	0 – 150.000 ^d
Ni ⁺² , Fe ⁺² , Pb ⁺² , Cd ⁺² , Cu ⁺² , Ag ⁺ , Zn ⁺² , Ca ⁺² , K ⁺ , Mg ⁺² (mg/L)	< 0,001	0 – 4300 ^c
Na ⁺ (mg/L)	3476	0 – 150.000 ^c
Mn ⁺² (mg/L)	0,054	0,004 - 175 ^c
NO ₂ ⁻ (mg/L)	< 0,01	0,09 ^b
Oxigênio dissolvido	10,50	> 3,0 ^a
TOG (mg/L)	150	2072 – 4320 ^a
Benzeno, Tolueno e Xileno (mg/L)	0,2471 – 0,3330	0,01 – 778.51 ^c

A partir dos dados apresentados na Tabela 7, para a obtenção da APO sintética, parâmetros como salinidade (NaCl – Vetec, 99%), TOG (óleo bruto – PETROBRAS) e pH foram calculados e/ou controlados. Condutividade e turbidez foram medidas, mas não controladas. Demais constituintes, devido à baixa quantidade nesse tipo de efluente, não foram adicionados ao efluente sintético.

4.2.2 Concentração micelar crítica do OCBS em diferentes fases aquosas

A Figura 26 apresenta os resultados de obtenção da concentração micelar crítica (c.m.c.) do OCBS em água destilada, solução salina ([NaCl] = 1510 mg/L) e água produzida ([NaCl] = 1510 mg/L + 150 mg/L de óleo cru).

Figura 26 - Gráficos de tensão superficial (σ) versus logaritmo negativo da concentração ($-\text{Log}_{10}$ [OCBS]) para (●) OCBS em água destilada (○) OCBS + 1510 mg/L NaCl (*) OCBS + APO.



Fonte: Próprio Autor (2021).

A partir da Figura 26 se percebe que a c.m.c. para o OCBS em água destilada apresenta o maior valor (11,01 mg/L, $\sigma = 37,966$ mN/m) quando comparado ao OCBS em solução salina (6,423 mg/L; $\sigma = 38,454$ mN/m) e APO (6,732 mg/L; $\sigma = 38,040$ mN/m). O maior valor de c.m.c. para o sabão em água destilada se deve ao fenômeno da repulsão entre as cabeças do tensoativo aniônico ao se adsorverem na interface líquido-gás. Essa repulsão promove a migração da molécula para o seio da solução. Assim, para haver uma completa saturação da interface e posterior formação das micelas (TADROS, 2005), se faz necessário adicionar maiores quantidades de tensoativo, o que força a saturação da interface mesmo com o efeito da repulsão entre as cabeças.

A presença de sais inorgânicos no meio diminui a repulsão entre as cabeças dos tensoativos quando estes se encontram na interface líquido-gás. Assim, a saturação da interface é atingida em menor concentração de tensoativo, o que resulta em menores valores de concentração de tensoativo para formar micelas (c.m.c.) (PREISS et al., 2013; DEMISSIE; DURAISAMY, 2016).

A água produzida (APO) apresenta sais dissolvidos e gotículas de óleo em suspensão, garantindo a existência de duas interfaces: líquido-gás e líquido-líquido. Em um primeiro momento, a saturação se dará na interface líquido-líquido, em seguida na interface líquido-gás.

Assim, se faz necessário um leve aumento na concentração do tensoativo no meio para saturar as duas interfaces, o que resulta em maior c.m.c.

4.2.3 Planejamento fatorial

A Tabela 8 apresenta as condições e os resultados experimentais para o estudo da remoção do óleo da água produzida (APO) na forma de teor de óleos e graxas (TOG) da água tratada e a eficiência de remoção de óleo (E_R).

Tabela 8: Condições dos ensaios e resultados do planejamento experimental para TOG (mg/L) e E_R (%).

Ensaio	OCBS + CaCl ₂ (g)	T (°C)	ω (rpm)	TOG (mg/L)	E_R (%)
1	15	40	700	52,64±0,22	64,90±0,22
2	435	40	700	23,26±0,45	84,49±0,45
3	15	80	700	44,96±0,40	70,02±0,40
4	435	80	700	43,29±1,77	71,13±1,77
5	15	40	1500	23,56±0,19	84,28±0,19
6	435	40	1500	17,33±0,23	88,44±0,23
7	15	80	1500	41,84±0,34	72,10±0,34
8	435	80	1500	22,11±0,53	85,25±0,53
9	225	60	1100	32,08±0,17	78,61±0,17
10	225	60	1100	28,96±0,51	80,68±0,51
11	225	60	1100	28,34±0,11	81,10±0,11

Média das triplicatas \pm desvio padrão. OCBS (concentração de tensoativo) + CaCl₂ (concentração de CaCl₂); T: temperatura; ω : velocidade de agitação; TOG: teor de óleo e graxas; E_R : eficiência de remoção de óleo. Fonte: Próprio Autor (2021).

Os resultados dos ensaios apresentaram percentuais de remoção (E_R) entre 64,901% e 88,444%, evidenciando que a remoção do óleo presente na água produzida está diretamente relacionada às variáveis de estudo escolhidas ([OCBS + CaCl₂], T e ω). O aumento da variável concentração de (OCBS + CaCl₂) foi a que apresentou maior influência, explicado pela maior formação do complexo Ca⁺(R-COO⁻)₂, responsável pelo fenômeno da flocculação das gotículas de óleo.

Ao adicionar os tensoativos na água produzida, as caudas lipofílicas capturam as gotículas de óleo dispersas no meio, formando aglomerados micelares. Ao adicionar CaCl₂, o

íon Ca^{+2} é liberado e interage de forma iônica com o grupo carboxilato presente no tensoativo, formando o complexo $\text{Ca}^+(\text{R-COO}^-)_2$ e, por consequência, causando a ruptura das micelas. Uma vez estando livres, os complexos migram para fora da solução aquosa, levando consigo as gotículas de óleo adsorvidas em suas caudas.

Estes resultados experimentais foram modelados por meio de regressão linear, obtendo um modelo polinomial de primeira ordem (intervalo de confiança de 95%). Os principais efeitos e interações (até 2 vias) estimados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Efeitos estimados dos principais fatores e suas interações na eficiência de remoção de óleo da APO. As variáveis em negrito são resultados estatisticamente significantes.

Parâmetros	Efeitos	Coefficientes	Erro	Vapor de p
T.I.	78,27	78,27	0,40	0,000026
[OCBS + CaCl₂]	9,50	4,75	0,47	0,009734
[T]	-5,90	-2,95	0,47	0,024666
[ω]	9,88	4,94	0,47	0,009001
[(OCBS + CaCl ₂)(T)]	-2,36	-1,18	0,47	0,128824
[(OCBS + CaCl ₂)(ω)]	-0,84	-0,42	0,47	0,464700
[(T)(ω)]	-1,78	-0,89	0,47	0,199325
[(OCBS + CaCl₂)(T)(ω)]	6,87	3,43	0,47	0,018373

T.I. = termo independente; OCBS (concentração de tensoativo) + CaCl₂ (concentração de CaCl₂); T: temperatura; ω : velocidade de agitação. Fonte: Próprio Autor (2021).

É possível observar que somente as interações [(OCBS + CaCl₂)(T)], [(OCBS + CaCl₂)(ω)] e [(T)(ω)] não foram significativas. Além disso, (OCBS + CaCl₂) e (ω) influenciam positivamente o sistema quando isolados, mas passam a adquirir um efeito negativo quando interagem com outras variáveis de forma binária, o que mostra o quanto essas duas variáveis podem ser sensíveis a ação de outros fatores. Já a temperatura (T) mostra um padrão constante de influência negativa tanto isoladamente quanto em interações binárias, o que demonstra a forte influência negativa dessa variável no sistema. Porém, nota-se que a interação entre as três variáveis adquire um valor positivo, o que permite avaliar que as variáveis estudadas se complementam de modo a alcançar melhores eficiências de remoção (%E_R).

Análise de variância (ANOVA) e teste F foram realizados de modo a validar o modelo proposto como significativo e/ou preditivo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: ANOVA para a eficiência de remoção de óleo (E_R).

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (df)	Quadrados médios (MS)	Valor de F
Modelo	559,13	7	79,87	F_1
Resíduos	17,80	3	5,93	13,46
Erro de ajuste	14,23	1	14,23	F_2
Erro puro	3,56	2	1,78	7,98
Total SQ	576,94		$R^2 =$	96,91%

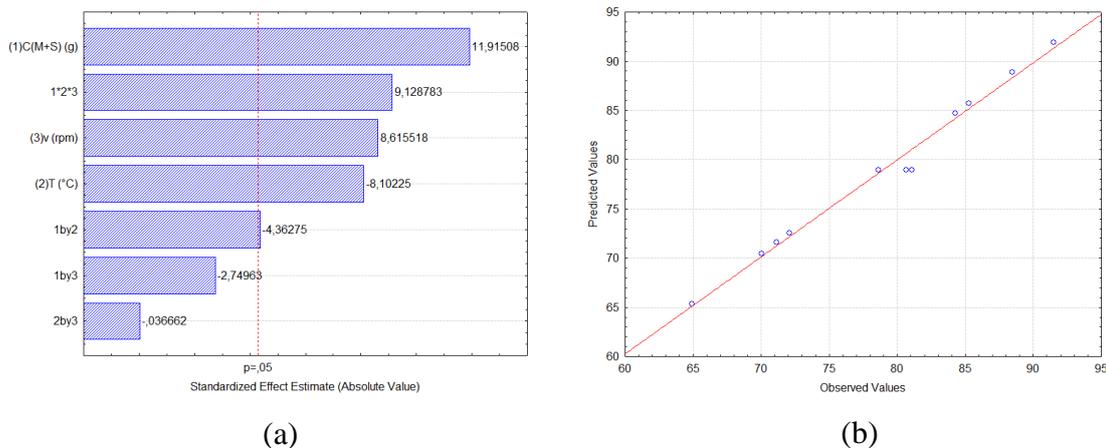
F tabelado (95% de intervalo de confiança)		
F tabelado	F calculado/F tabelado	Modelo
$F_{7,3} = 8,89$	1,514	Significativo
$F_{1,2} = 18,51$	0,431	Preditivo

Fonte: Próprio Autor (2021).

A análise dos dados da Tabela 10 mostra que o valor calculado de F_1 (13,460) é maior que $F_{7,3}$ (8,89) e o valor calculado de F_2 (7,980) é menor que $F_{1,2}$ (18,51). Com isso, o modelo proposto é considerado preditivo e significativo, sendo possível prever resultados dentro do domínio dos fatores estudados sem realizar novos experimentos.

A Figura 27 apresenta o diagrama de Pareto (a) e o diagrama de valores experimentais *versus* valores calculados (b). O diagrama de Pareto valida o efeito das variáveis em negrito da Tabela 9, uma vez que as mesmas avançam a linha de delimitação $p = 0,5$. Já o diagrama de valores experimentais *versus* calculados mostram a concordância dos valores gerados pelos modelos com os obtidos experimentalmente.

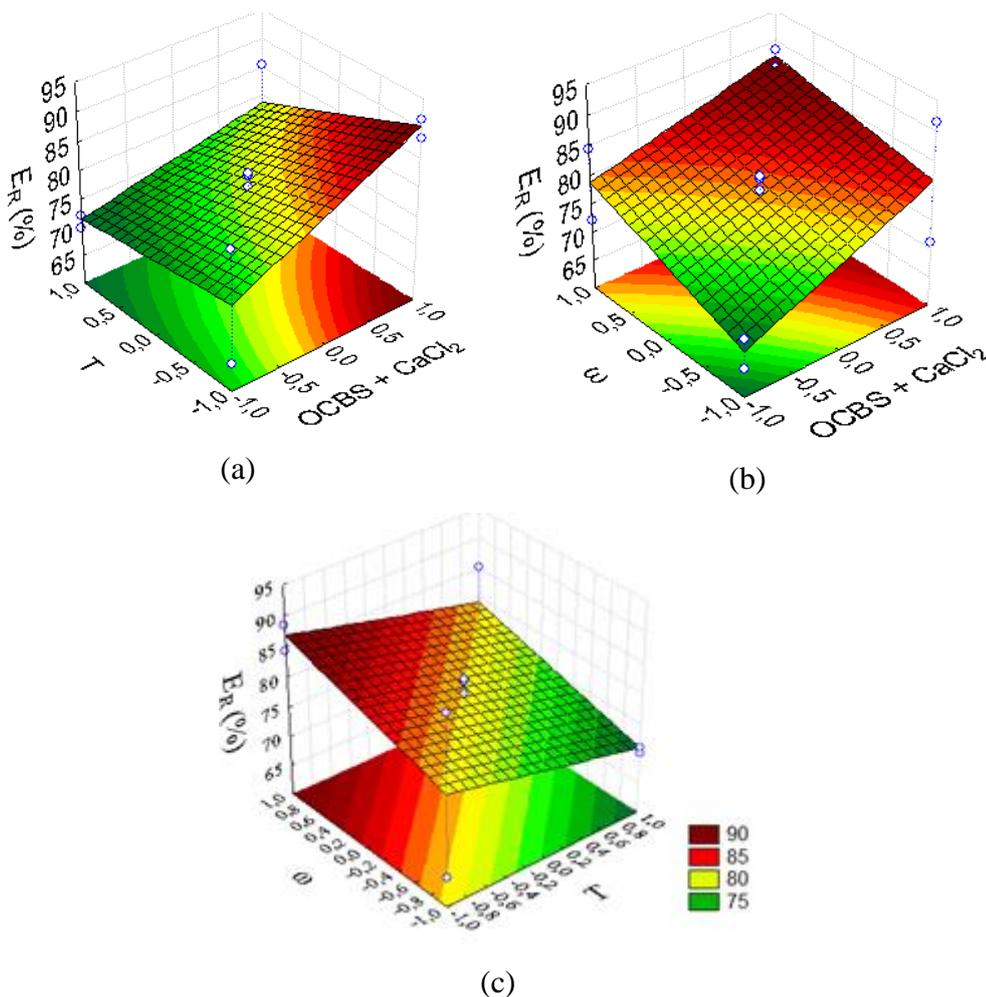
Figura 27 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados para o sistema de floculação utilizando OCBS.



Fonte: Próprio Autor (2021).

A Figura 28 apresenta as superfícies de respostas para a eficiência de remoção de óleo (E_R) em relação: [OCBS + CaCl₂] vs. T (°C), [OCBS + CaCl₂] vs. ω (rpm) e T (°C) vs. ω (rpm).

Figura 28 - Superfícies de respostas para a eficiência de remoção de óleo (E_R). (a) relação [OCBS + CaCl₂] vs. T (°C), (b) relação [OCBS + CaCl₂] vs. ω (rpm) e (c) T (°C) vs. ω (rpm). A escala é a mesma para as três superfícies de resposta.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Analisando a superfície de resposta dada pela Figura 28(a), confirma-se que a relação entre a concentração de (OCBS + CaCl₂) e a temperatura (T) ocorre de forma inversamente proporcional, uma vez que melhores % E_R são alcançados em altos valores de OCBS + CaCl₂ (codificação 1,0) e baixos valores de T (codificação -1,0). Na Figura 28(b), é possível observar que se a concentração OCBS + CaCl₂ permanecer em valores altos (próximos a codificação 1,0), a velocidade de agitação (ω) não será um fator de risco na diminuição da eficiência do processo, uma vez que a taxa de desestabilização das estruturas químicas será menor quando comparada a taxa de formação das estruturas em baixas velocidades. Já na Figura 28(c), observa-se que uma alta velocidade de agitação (ω) (codificação maior que 0) não afetará o sistema de maneira negativa desde que a temperatura (T) permaneça em valores baixos (codificação abaixo de 0).

A eficiência de remoção do óleo presente na água produzida foi aumentada quando se elevou a velocidade de agitação. A diminuição do volume das gotas de óleo e o aumento de sua quantidade no meio resultam em uma maior área superficial da gota e podem facilitar formação dos aglomerados óleo em água. Além disso, o efeito da velocidade de agitação é mais significativo que o da temperatura, evidenciando que a atração iônica entre os íons Ca^{2+} e o tensoativo resiste a um maior cisalhamento.

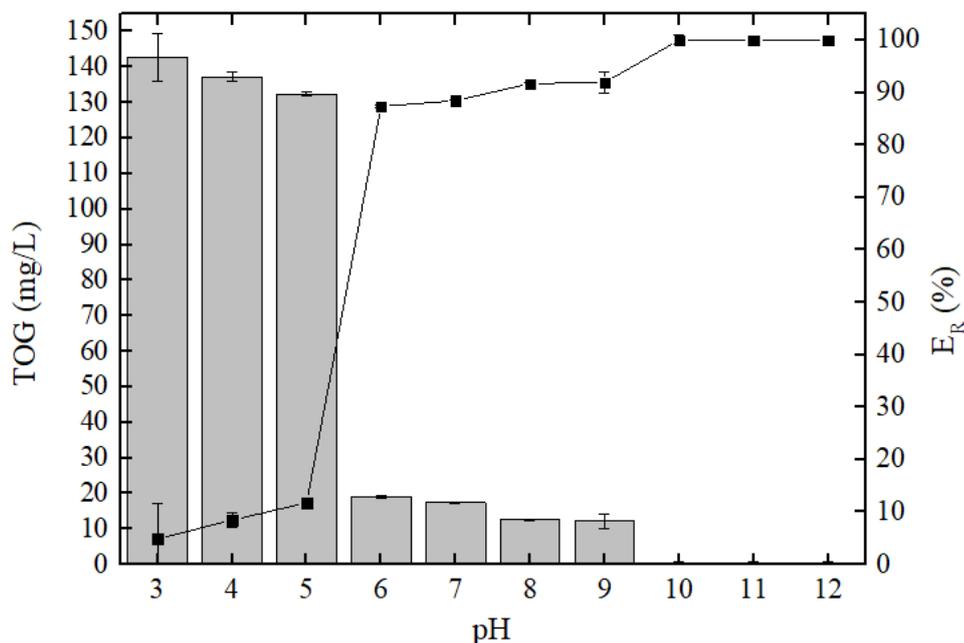
Com isso, o maior percentual de remoção do óleo ocorreu no ensaio 6, onde se alcançou 88,44% para as condições: [OCBS + CaCl_2] = 435 g/mL, T = 40 °C e agitação de 1500 rpm. A partir desse ensaio, foram realizados testes de influência do pH e da razão CaCl_2 /tensoativo.

4.2.4 Otimização do melhor sistema de remoção de óleo

4.2.4.1 Efeito do pH

A Figura 29 apresenta os resultados de remoção de óleo em função do pH da água produzida. Para valores de pH abaixo de 5 ($\text{pH} < 5$) a eficiência da remoção é baixa. Nessa faixa de pH o sabão retorna ao seu ácido graxo devido à reação do H^+ com o grupo carboxilato. Assim, a quantidade de tensoativo no meio será reduzida, e haverá redução da quantidade de complexo formado ao adicionar o cloreto de cálcio (MELO et al., 2018). Por outro lado, a partir do pH 10, há reação entre o hidróxido de sódio e os ácidos graxos presentes no petróleo produzindo sabão *in-situ*, que forma gotículas óleo-em-água e ajuda a remover maiores quantidades de óleo pelo processo de floculação ou pela própria quebra da emulsão. Apesar desses resultados, não é recomendado um excesso de basicidade no meio uma vez que um bom resultado de remoção de óleo já é alcançado em $\text{pH} = 7$ ($E_R = 88,44 \pm 0,235\%$).

Figura 29 - Teor de óleo e graxas (TOG) (■) da amostra tratada e Eficiência de remoção de óleo (%E_R) (—■—) em função da variação de pH do experimento.

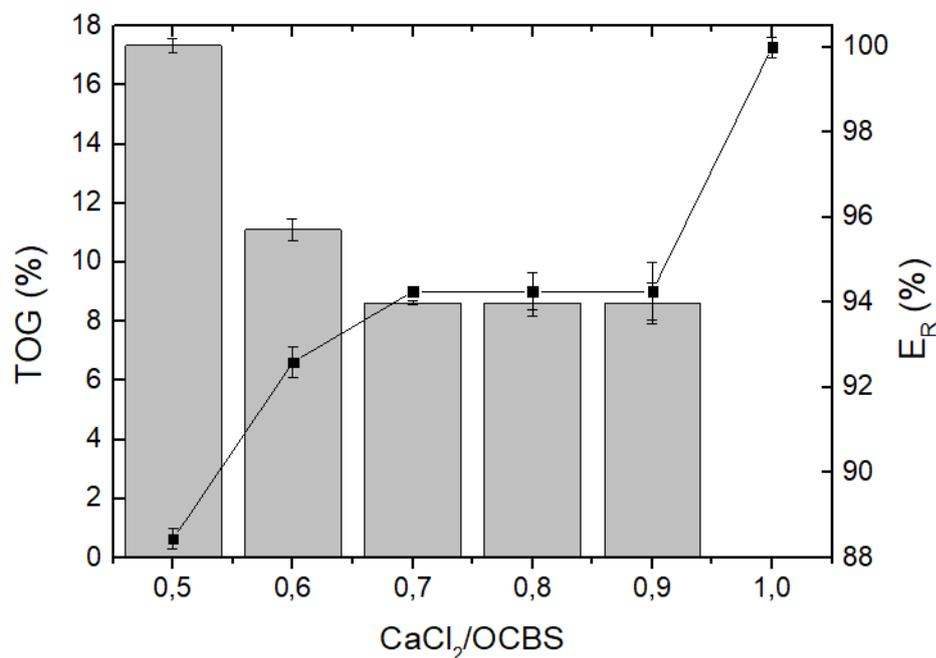


Fonte: Próprio Autor (2021).

4.2.4.2 Efeito da razão CaCl₂/tensoativo

A Figura 30 mostra os resultados de remoção de óleo em função da razão CaCl₂/tensoativo. A eficiência da remoção do óleo da água produzida é menor quando se tem menor razão CaCl₂/OCBS. Embora a menor relação (CaCl₂/OCBS = 0,5) garanta a estequiometria mínima necessária para converter todo o tensoativo em complexo, cineticamente não foi possível arranjar todos os reagentes na estrutura do produto, sendo necessário colocar o cloreto de cálcio em excesso para garantir a conversão total do tensoativo em complexos. Assim, com o aumento da quantidade do cloreto de cálcio (aumento da razão) em relação ao OCBS, maiores quantidades de moléculas se convertem em complexos, o que resulta em maiores percentuais de remoção do óleo, atingindo o seu máximo quando se tem uma razão 1:1 (cloreto de cálcio/tensoativo), como observado em outros trabalhos (CAVALCANTE et al., 2018; RICCARDI; TICHELKAMP, 2019).

Figura 30 - Teor de óleo e graxas (TOG) (■) da amostra tratada e Eficiência de remoção de óleo (%E_R) (—■—) em função da variação de CaCl₂/OCBS do experimento. Ensaio sem barra de erros indicam baixos desvios entre as duplicatas (< ±0,1).

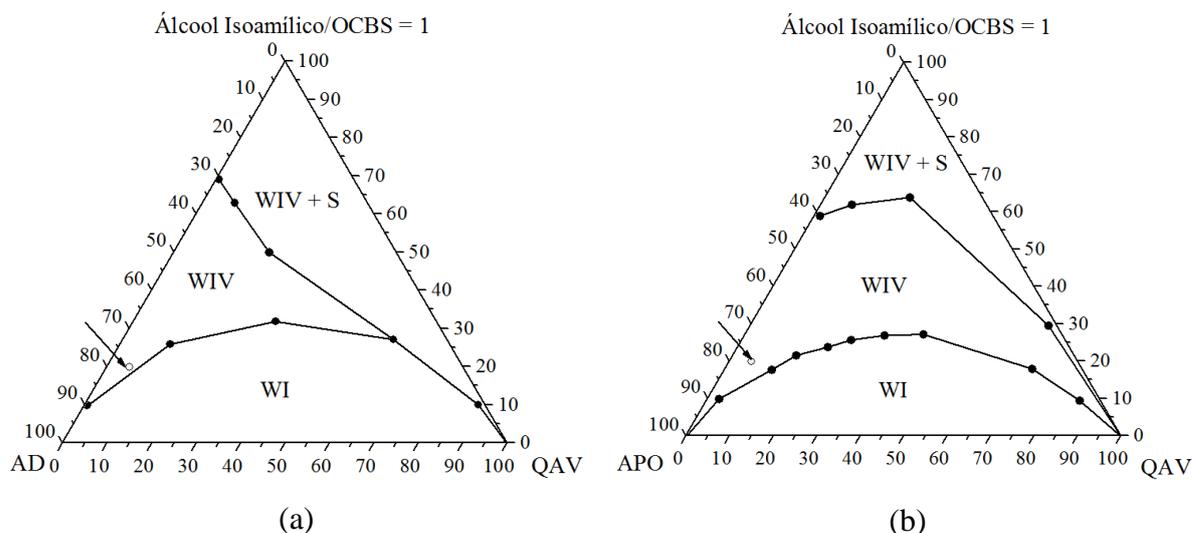


Fonte: Próprio Autor (2021).

4.2.5 Uso de microemulsões como floculante

A Figura 31 apresenta dois diagramas pseudoternários que se diferenciam apenas pela fase aquosa (FA), sendo em um a água destilada e no outro a água produzida, querosene de aviação (QAV) como fase oleosa (FO), OCBS como tensoativo (T), álcool isoamílico como cotensoativo (C) e razão C/T = 1.

Figura 31 - Diagramas pseudoternários de sistemas compostos por OCBS, álcool isoamílico, querosene de aviação (QAV) e (a) água destilada e (b) APO.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Como mostrado na Figura 31, as duas formulações escolhidas para aplicar na floculação apresentam grandes quantidades de fase aquosa e pequenas quantidades de fase oleosa e matéria ativa (C/T). As composições são: 75% de FA, 5% de FO e 20% de C/T (10% de OCBS e 10% de álcool isoamílico). Para efeito comparativo na eficiência de remoção do óleo da água produzida, a formulação microemulsionada foi estudada nas mesmas condições do sabão puro. Assim, foi adicionada uma quantidade de microemulsão que representa uma concentração de 435 mg (435 mg/L de OCBS e CaCl₂, mais cotensoativo e fase óleo) em 1 litro de APO, nas seguintes condições: 40 °C, 1500 rpm, pH = 7, razão CaCl₂/OCBS = 0,5 e 5 minutos de agitação.

Os resultados de eficiência de remoção de óleo da água produzida através da adição do sabão puro e dos dois sistemas microemulsionados se encontram na Tabela 11. Para se quantificar o óleo antes e depois do tratamento se usou o TOG.

Tabela 11: Eficiência de remoção de óleo (E_R) da água produzida através do sabão puro e o sabão na forma de microemulsão.

Sistema	OCBS	Sistemas microemulsionados	
Fase aquosa	-	AD	APO
TOG (mg/L)	17,33±0,235	0,99±0,367	0,99±0,274
E _R (%)	88,44±0,235	99,98±0,367	99,98±0,274

Fonte: Próprio Autor (2021).

Ao analisar a Tabela 11, percebe-se que as formulações de microemulsão têm maior eficiência na remoção do óleo da água produzida (100%) que o sabão puro ($88,444 \pm 0,235$ %). Isso acontece porque, ao adicionar as formulações de microemulsão, o óleo presente no meio é solubilizado pelo núcleo oleoso presente nos aglomerados, enquanto na adição do sabão, o processo de captura do óleo ocorre pela migração dos tensoativos para as gotículas de óleo, capturando-as e formando agregados diretos. Assim, os aglomerados apresentam maior fenômeno de difusão que o sabão puro no meio aquoso, o que garante maior captura de óleo ao usar as microemulsões.

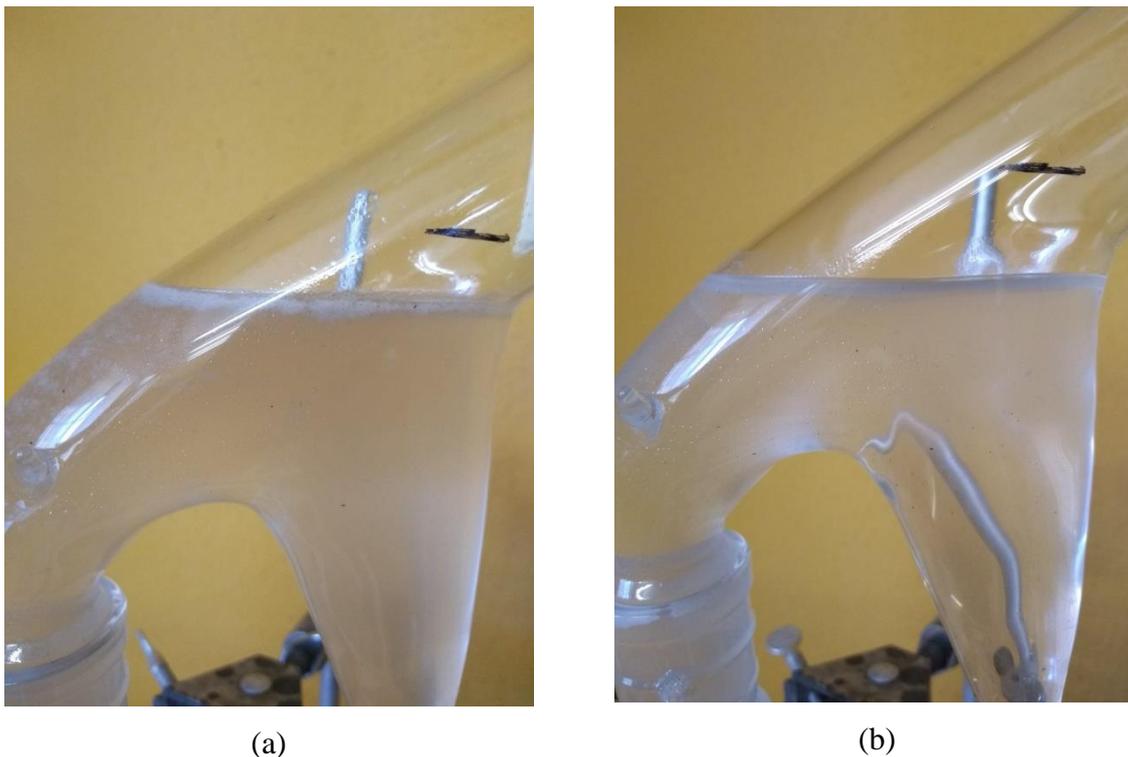
Outra vantagem observada no uso da microemulsão é a sua capacidade de tratar maiores quantidades de água produzida quando se compara ao sabão puro. A formulação da microemulsão apresenta a mesma quantidade de sabão utilizada no processo que usa sabão puro, mas as gotículas diretas também têm em sua composição de álcool isoamílico e querosene, substâncias que se solubilizam facilmente no óleo presente na água produzida (SILVA et al., 2019b). Assim, após a adição do cloreto de cálcio e com a quebra da gotícula devido a formação do complexo (floculante), o álcool isoamílico e o querosene ajudam na remoção de maiores quantidades de óleo.

4.2.6 Teste de flotação

Na Figura 32, observa-se o resultado dos testes de flotação utilizando OCBS puro e sistema microemulsionado contendo OCBS. Nota-se na Figura 32(a) que a utilização de OCBS puro seguida da adição de CaCl_2 , assim como notado nos testes de flocculação, formam flocos na superfície da água produzida. Na prática, não houve diferenças significativas no aspecto visual e no rendimento de extração ($E_R = 100\%$) dentro das condições operacionais ótimas. Uma vez que os flocos possuem densidade leve o suficiente para irem para a superfície, a injeção de ar não trouxe papel significativo.

Para microemulsão do OCBS como agente floculante, notou-se uma fina película de microemulsão na parte superior da água. Isso acontece porque os flocos formados possivelmente foram solubilizados pela microemulsão, havendo nesse caso a recuperação simultânea do óleo após a flocculação. Novamente, não houve alterações significativas com a injeção de ar, continuando a se obter $E_R = 99,98\%$.

Figura 32 - (a) Floculação iônica utilizando OCBS; (b) microemulsão de OCBS.



Fonte: Próprio autor (2021).

4.3 Conclusão

Os experimentos utilizando óleo de coco babaçu saponificado puro e em sistemas microemulsionados para o tratamento de água produzida por floculação iônica permitiram chegar as seguintes conclusões:

- O baixo valor de c.m.c para o OCBS em água produzida (6,732 mg/L) torna esse procedimento vantajoso, pois as micelas são formadas com pequenas quantidades de sabão.
- Utilizando apenas sabão como floculante, o maior percentual de remoção do óleo da água produzida (99,98%) ocorreu quando se utilizou 435 mg/L (OCBS + CaCl₂), 40 °C e 1500 rpm; razão 1:1 (cloreto de cálcio/OCBS) e pH 10.
- As microemulsões apresentaram maior eficiência na remoção do óleo da água produzida (100 %) que o sabão puro (88,444 %).
- A aplicação do sabão na remoção de óleo da água produzida se destaca por não gerar altas quantidades de resíduos em comparação com a borra de flotação.

CAPÍTULO 5

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

5 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Este capítulo apresenta o desenvolvimento de novos sistemas de microemulsão como método alternativo para tratar a água produzida. Sua principal vantagem, quando comparada aos métodos convencionais de floculação/flotação, é a ausência de geração de resíduos sólidos e os tensoativos utilizados nos sistemas foram desemulsificantes comerciais não-iônicos empregados na indústria do petróleo.

5.1 Metodologia experimental

5.1.1 Reagentes, materiais e equipamentos

Foram utilizados os reagentes, materiais e equipamentos listados a seguir:

Reagentes

- ✓ 1-Butanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$);
- ✓ Álcool Iso-Amílico P.A. (2-pentanol) (Vetec, 98,5%);
- ✓ Cloreto de sódio P.A.-A.C.S. – Synth;
- ✓ Dissolvan[®] 970 – Clariant;
- ✓ Hexano-N P.A. 100% – Synth;
- ✓ Lipesa[®] 1393 – Clariant
- ✓ Óleo bruto – PETROBRAS
- ✓ Sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$)
- ✓ QAV (Querosene de aviação) – PETROBRAS;

Materiais

- ✓ Béqueres (200 mL);
- ✓ Espátulas;
- ✓ Pipetas de Pasteur (5 mL);
- ✓ Provetas (100 mL);
- ✓ Tubos de ensaio.

Equipamentos

- ✓ Agitador de tubos Vortex (*Phenix AP-56*);
- ✓ Agitador magnético (*Fisatom, 752*);
- ✓ Agitador mecânico Hamilton Beach (modelo HMD200);
- ✓ Analisador Infracal TOG/TPH – HATR-T2 (Wilks);
- ✓ Balança analítica (Quimis Q – 222T28);
- ✓ Centrífuga microprocessada (*Quimis, Q222TM216*);
- ✓ Condutivímetro (*Digimed; DM-32*);
- ✓ Espectrofotômetro UV-Visível (Varian, Cary 50);

5.1.2 Água produzida oleosa industrial (APO industrial)

A água produzida oleosa industrial foi a mesma utilizada nos estudos de floculação iônica desse trabalho (Capítulo 4), sendo coletada de um separador trifásico da refinaria de tratamento de efluentes de Guamaré, RN/Brasil. A mesma apresenta em sua composição o íon Na^+ como o mais abundante (1510 mg/L) e pequenas quantidades dos íons Ni^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^+ , Zn^{+2} , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} (< 0,001 mg/L), enquanto o teor de óleos e graxas (TOG) se encontra na faixa de 100-150 mg/L. Foi utilizada uma água produzida sintética (APO) com 1510 mg/L de NaCl (Vetec, 99%) e 150 mg/L de óleo bruto (PETROBRAS). Os demais metais não foram utilizados, pois estão em baixas concentrações. Após o seu preparo, a água sintética apresentou pH de 7,4.

5.1.3 Sistemas microemulsionados (SME)

Quatro sistemas microemulsionados (SME) foram utilizados neste estudo, tendo os seguintes componentes: Fase Aquosa (FA) – APO sintética, Fase Oleosa (FO) – querosene de aviação (QAV), e Fase [C + T] com razão de matéria ativa C/T = 9, seguindo estudos de Castro Dantas, Dantas Neto e Moura (2001). A região de Winsor II (SME-WII, microemulsão de óleo em água (O/A) em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso) (WINSOR, 1968) foi escolhida neste trabalho de modo a remover o óleo da APO e transferi-lo para a fase microemulsionada do sistema. Foram usados como tensoativos os desemulsificantes comerciais Dissolvan[®] 970 (Clariant) e Lipesa[®] 1393 (Clariant); e como cotensoativos Álcool Isoamílico P.A. (2-pentanol) (Vetec, 98,5%) e 1-Butanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$).

A construção dos diagramas pseudoternários foi realizada através da titulação volumétrica com pesagem analítica, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas, envolvendo a determinação dos pontos de solubilidades máximas da matéria ativa C/T nas FA e FO (CASTRO DANTAS et al., 2018). Os sistemas foram agitados e centrifugados de modo a separar a microemulsão carregada com óleo da APO tratada (temperatura ambiente (T) = 27 °C, tempo de agitação (t) = 3 min, tempo de centrifugação (t) = 5 min, velocidade de centrifugação (v) = 3000 rpm).

5.1.4 Quantificação da remoção de óleo

Para quantificar o óleo presente na fase aquosa, a mesma foi extraída com ajuda de uma seringa. A quantificação foi feita por espectrometria UV-Vis e análise no TOG Infracal utilizando as mesmas metodologias citadas no Capítulo 4. A eficiência de remoção do óleo presente na água produzida (APO) foi determinada a partir da Equação (30) (SILVA et al., 2015).

$$E_R (\%) = \left(1 - \frac{[\text{TOG}]}{[\text{TOG}]_0}\right) \times 100 \quad (30)$$

onde: [TOG] é o teor de óleos e graxas da água produzida tratada e [TOG]₀ é o teor de óleos e graxas da água produzida (APO) inicial.

5.1.5 Análise estatística dos dados

A eficiência de remoção de óleo (E_R) foi avaliada aplicando um planejamento de misturas de Rede de Scheffé (SCHEFFE, 1963), sendo realizados 10 ensaios, em duplicata. As variáveis foram: Percentual de APO (X_A) (g), percentual de QAV (X_O) (g) e percentual de matéria ativa [C + T] ($X_{C/T}$) (g).

Foram utilizados três modelos matemáticos para o estudo do comportamento da resposta (E_R), de modo a validar os resultados encontrados: linear, quadrático e cúbico especial. As estruturas dos três modelos estão apresentadas nas Equações 31, 32 e 33, respectivamente.

$$E_R = \pm B_1 X_{FA} \pm B_2 X_{FO} \pm B_3 X_{C/T} \pm B_0 \quad (31)$$

$$E_R = \pm B_1 X_{FA} \pm B_2 X_{FO} \pm B_3 X_{C/T} \pm B_{12} X_{FA} X_{FO} \pm B_{13} X_{FA} X_{C/T} \pm B_{23} X_{FO} X_{C/T} \pm B_0 \quad (32)$$

$$E_R = \pm B_1 X_{FA} \pm B_2 X_{FO} \pm B_3 X_{C/T} \pm B_{12} X_{FA} X_{FO} \pm B_{13} X_{FA} X_{C/T} \pm B_{23} X_{FO} X_{C/T} \pm B_{123} X_{FA} X_{FO} X_{C/T} \pm B_0 \quad (33)$$

onde: E_R é a resposta (variável dependente); B_0 é coeficiente de regressão constante; B_1 , B_2 e B_3 são os coeficientes de regressão linear; B_{12} , B_{13} e B_{23} são os coeficientes de regressão quadrática; B_{123} é o coeficiente da regressão cúbica.

O *software StatSoft STATISTICA*[®] 7.0 foi utilizado para os cálculos estatísticos dos efeitos estimados, análise de variância e geração de superfícies de resposta. A significância das três variáveis, bem como de suas interações, foi avaliada pelo teste de hipótese (valor p) para um intervalo de confiança de 95%. Também foi realizado o cálculo do valor de R^2 de cada modelo, de acordo com a Equação 34, para determinar a eficiência dos modelos propostos de acordo com a variação dos dados e escolher o modelo mais adequado.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i^{cal} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i^{exp} - \bar{x})^2} \quad (34)$$

onde x_i^{exp} são os dados experimentais; x_i^{cal} são os dados calculados pelo modelo; \bar{x} é a média dos dados; i é o número dos ensaios e n é o número de dados experimentais.

5.1.6 Avaliação da formulação de melhor remoção de óleo

Após a escolha do ponto ótimo de cada sistema (ponto em que se utiliza maior quantidade de APO e menores teores de FO e C/T, mantendo o máximo de eficiência de remoção de óleo possível), foram avaliadas as seguintes variações do sistema: influência da razão C/T, capacidade de carga do SME, cinética de remoção de óleo, influência da temperatura e influência da velocidade de agitação, no percentual de remoção do óleo.

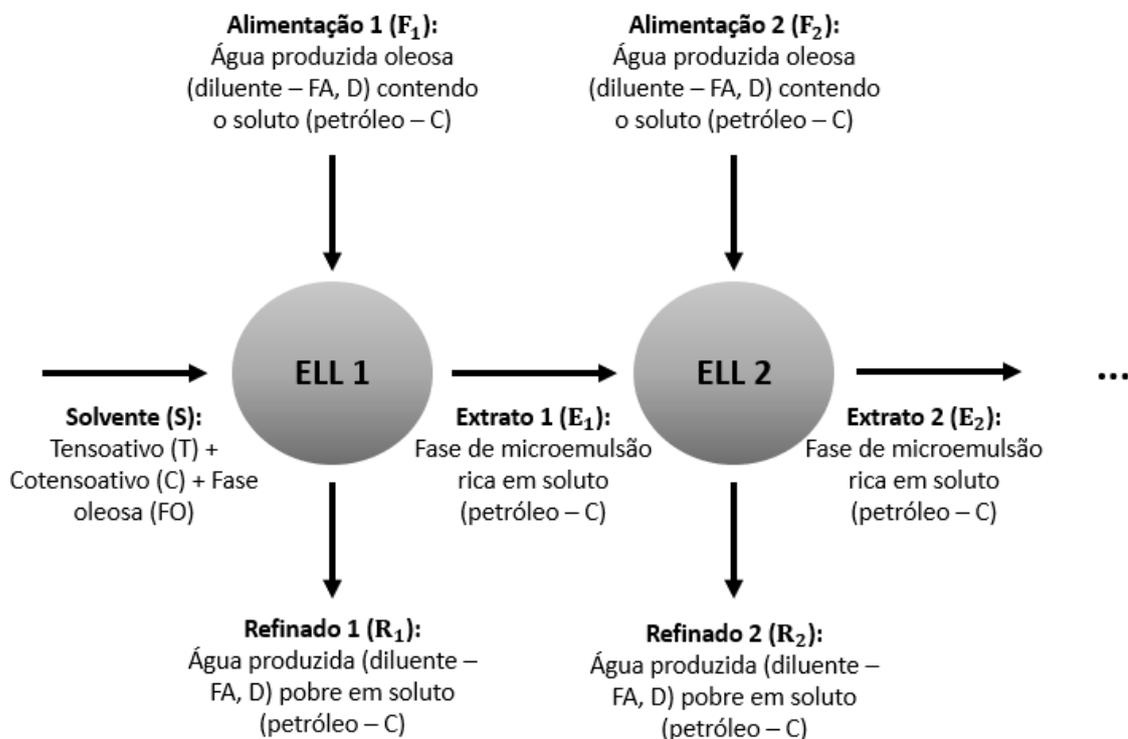
5.1.6.1 Influência da razão C/T

Foram avaliadas diferentes razões C/T ($C/T = 4, 2$ e 1) de modo a diminuir a quantidade de cotensoativo utilizada. Os resultados foram comparados com a eficiência de remoção de óleo dos sistemas com $C/T = 9$.

5.1.6.2 Capacidade de carga da microemulsão

A fase de microemulsão obtida após a primeira extração foi agitada junto a uma nova amostra de APO. Essa nova fase de microemulsão obtida foi extraída e agitada a um novo volume de APO, e assim sucessivamente. No total foram planejadas 10 extrações. As proporções utilizadas em cada extração foram de 33,3% de microemulsão para 66,7% de APO e a representação esquemática do processo de capacidade de carga pode ser vista na Figura 33.

Figura 33 - Ilustração do processo de capacidade de carga.



Fonte: Próprio Autor (2021).

5.1.6.3 Efeito da temperatura

Foi verificado o comportamento de tratamento da APO sob influência de variação de temperatura a partir da temperatura ambiente (27 °C) até a temperatura de 70 °C. Os sistemas foram aquecidos à temperatura requerida, após agitação de 5 minutos e sem centrifugação.

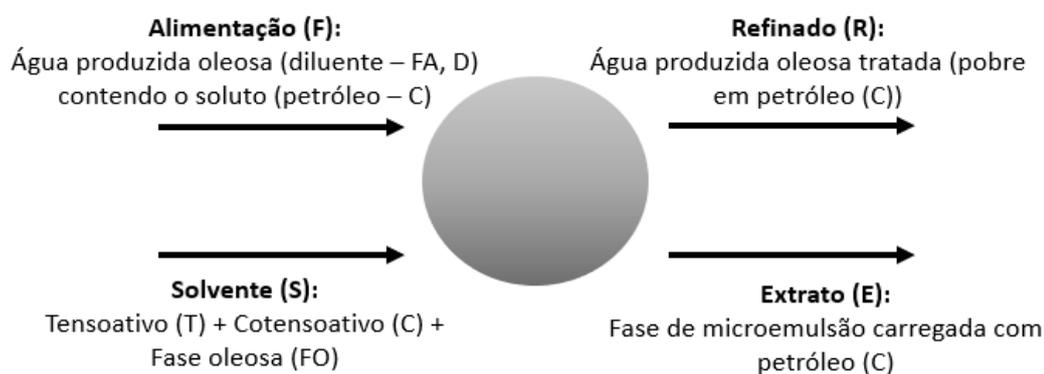
5.1.6.4 Efeito da velocidade de centrifugação

Foi feita a avaliação do comportamento de remoção de óleo por meio da variação da velocidade de centrifugação. As velocidades aplicadas foram de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 e 3000 rpm. O tempo de centrifugação de cada ensaio permaneceu em 5 min.

5.1.6.5 Parâmetros de extração líquido-líquido

A Figura 34 ilustra esquematicamente o processo de extração de óleo da água produzida, onde F é a alimentação (água produzida oleosa (diluyente, D) contendo o petróleo a ser extraído (soluto, C), S é o solvente (tensoativo + cotensoativo + fase oleosa), E é a fase extrato (fase de microemulsão rica em soluto – petróleo) e R é a fase refinado (água produzida tratada pobre em soluto – petróleo).

Figura 34 - Representação esquemática do processo de extração de petróleo da água produzida.



Fonte: Próprio autor (2021).

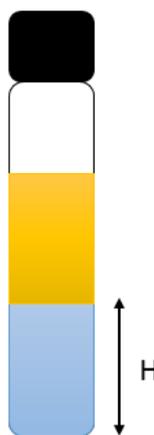
No sistema de extração desse trabalho, a água produzida oleosa, além de ser a alimentação, também foi um componente importante para a formação da fase de microemulsão, possuindo quase uma dupla função de alimentação/solvente. Porém, para facilitar os cálculos dos parâmetros de extração, foram considerados solventes apenas uma parte dos reagentes

necessários para formar a microemulsão, no caso, tensoativo, cotensoativo e fase oleosa. A água produzida foi considerada apenas alimentação (F), o que torna o sistema de extração como parcialmente miscível, uma vez que parte da água migrará para a fase extrato (E).

Diferente dos métodos convencionais de extração em que a imiscibilidade entre alimentação e solvente é essencial para uma boa extração, nesse caso uma miscibilidade parcial do solvente pode favorecer a eficiência de extração, desde que o teor de água produzida transferida para a fase extrato seja mínima possível para formar uma fase microemulsionada aumentando o volume de água no refinado.

Para quantificar o teor de água produzida no refinado (R_{AP}), foi feita a medição da altura (H) do refinado presente no tubo de ensaio, conforme ilustra a Figura 35.

Figura 35 - Medição da altura (H) da fase aquosa do sistema de extração.



Fonte: Próprio Autor (2021).

A partir do valor de H, pode-se calcular o volume da fase aquosa tratada do refinado por meio da Equação (35).

$$V_{R_{AP}} = \pi r^2 H \quad (35)$$

onde: $V_{R_{AP}}$ é o volume da fase aquosa tratada (cm^3) e r é o raio do tubo de ensaio (cm).

Com isso, admitindo-se que a densidade da água produzida seja igual à da água ($1\text{g}/\text{cm}^3$), a quantidade de água produzida presente na fase extrato será dada pela Equação (36).

$$V_{E_{APO}} = V_{APO} - V_{R_{APO}} \quad (36)$$

onde: $V_{E_{APO}}$ é o volume de água produzida oleosa presente na fase extrato (cm^3 ou g), V_{APO} o volume de água produzida total do sistema (cm^3 ou g) e $V_{R_{APO}}$ é o volume de água produzida oleosa presente no refinado (cm^3 ou g).

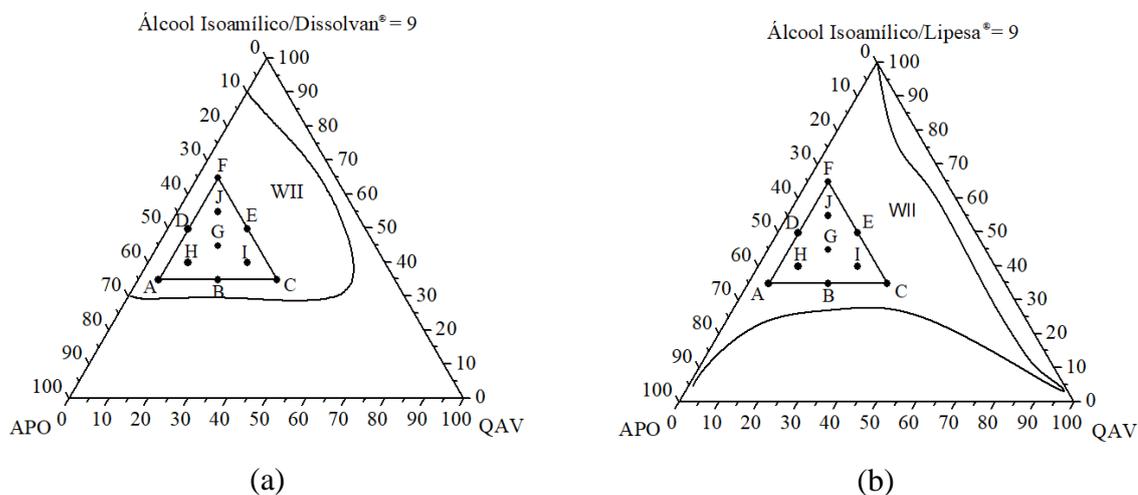
Diante dessas considerações, foram calculados o coeficiente de distribuição/partição (m), o fator de extração (F_E), e a seletividade (β) dos pontos ótimos de cada sistema para via de comparação. Para fins de facilitar os cálculos, foi feita a imposição de que a transferência de matéria ativa (tensoativo + cotensoativo) para a fase refinado foi zero.

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Análise estatística dos dados

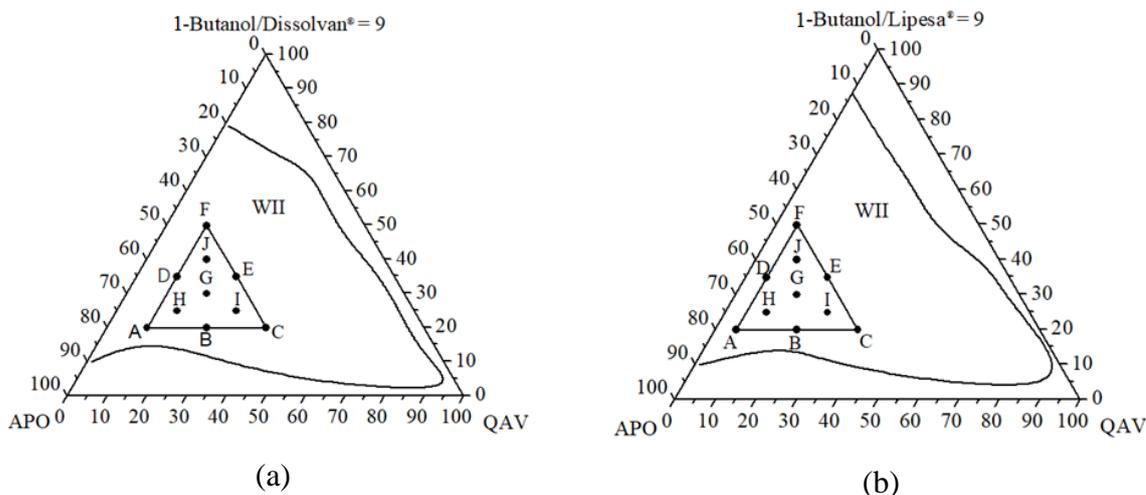
Os SMEs estão representados nos diagramas pseudoternários com as regiões de MES-WII em destaque, conforme as Figuras 36 e 37; estas mesmas Figuras apresentam a rede Scheffé utilizada para avaliar a remoção de óleo da APO em todos os sistemas de microemulsão investigados neste trabalho (Dissolvan[®] + álcool isoamílico = SME1; Lipesa[®] + álcool isoamílico = SME2; Dissolvan[®] + 1-butanol = SME3 e Lipesa[®] + 1-butanol = SME4). É possível observar que os sistemas contendo butanol apresentaram maior região de Winsor II em comparação com os sistemas contendo álcool isoamílico, tanto para o Dissolvan[®] quanto para o Lipesa[®], mostrando que o butanol possui uma melhor capacidade de se associar a esses desemulsificantes, quebrando a microemulsão de forma bifásica. Os pontos A a J representam as diferentes composições de frações mássicas das fases microemulsionadas, para obtenção dos sistemas de WII. Para o planejamento foram escolhidas regiões de WII ricas em APO.

Figura 36 - Representação esquemática da região de WII e dos pontos experimentais dentro da rede de Scheffé para o sistema contendo (a) Dissolvan[®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME1) e (b) Lipesa[®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME2).



Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 37 - Representação esquemática da região de WII e dos pontos experimentais dentro da rede de Scheffé para o sistema contendo (a) Dissolvan[®] + 1-Butanol + QAV + APO (SME3) e (b) Lipesa + 1-Butanol + QAV + APO (SME4).



Fonte: Próprio Autor (2021).

Os resultados mostrados nas Tabelas 12 a 15 permitiram aplicar um tratamento estatístico de dados de modo a obter um modelo significativo. Ensaios contendo álcool isoamílico estiveram na faixa de E_R de 24-99% e os ensaios contendo 1-butanol apresentaram faixa de 34-100%. O leve aumento de extração nos sistemas contendo 1-butanol pode ter acontecido devido a maior facilidade que essa molécula anfifílica tem de adentrar na interface óleo-água da gotícula, formando maior número de gotículas no meio e capturando mais

moléculas de óleo. Percebe-se também que o aumento da matéria ativa (tensoativo + cotensoativo) e da fase óleo proporcionam um aumento significativo da extração do óleo, resultado esperado uma vez que a maior presença de matéria ativa permite um maior número de gotículas diretas contendo óleo capturado, enquanto o aumento da fase óleo indica uma maior solubilidade do petróleo, já que a microemulsão torna-se mais apolar.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 12 a 15, torna-se preferível aumentar a quantidade de matéria ativa, uma vez que a estabilidade das gotículas proporciona uma extração estável de óleo.

Tabela 12: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Dissolvant[®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME1).

Ensaio	X _A (%)	X _O (%)	X _{C/T} (%)	TOG (mg/L)	E _R (%)	σ
A	60	5	35	27,096	81,935	0,587
B	45	20	35	8,297	94,468	1,077
C	30	35	35	33,328	77,780	0,000
D	45	5	50	15,256	89,829	0,783
E	30	20	50	86,092	42,605	0,195
F	30	5	65	113,824	24,117	0,643
G	40	15	45	62,514	58,323	0,489
H	50	10	40	0,299	99,800	0,979
I	35	25	40	6,739	95,507	0,979
J	35	10	55	26,162	82,558	0,489

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 13: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Lipesa[®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO (SME2).

Ensaio	X _A (%)	X _O (%)	X _{C/T} (%)	TOG (mg/L)	E _R (%)	σ
A	60	5	35	2,584	98,276	0,391
B	45	20	35	0,001	99,999	0,000
C	30	35	35	26,265	82,489	0,000
D	45	5	50	23,357	84,428	0,195
E	30	20	50	3,727	97,515	0,097
F	30	5	65	48,493	67,671	0,000
G	40	15	45	9,948	93,367	0,029
H	50	10	40	1,753	98,830	0,195
I	35	25	40	4,454	97,030	0,195
J	35	10	55	25,123	83,251	0,293

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 14: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Dissolvan[®] + 1-Butanol + QAV + APO (SME3).

Ensaio	X _A (%)	X _O (%)	X _{C/T} (%)	TOG (mg/L)	E _R (%)	σ
A	70	10	20	1,026	99,315	0,293
B	40	40	20	8,297	94,468	6,756
C	40	10	50	97,517	34,988	0,979
D	55	25	20	12,140	91,906	0,783
E	55	10	35	41,118	72,587	1,273
F	40	25	35	33,951	77,365	0,391
G	50	20	30	69,369	53,753	1,273
H	60	15	25	17,333	88,444	0,391
I	45	30	25	44,234	70,510	4,798
J	45	15	40	21,799	85,466	0,293

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 15: TOG da fase aquosa tratada e Eficiência de remoção de óleo (%) para o sistema contendo Lipesa[®] + 1-Butanol + QAV + APO (SME4).

Ensaio	X _A (%)	X _O (%)	X _{C/T} (%)	TOG (mg/L)	E _R (%)	σ
A	75	5	20	3,309	97,460	0,000
B	45	35	20	0,000	100	0,000
C	45	5	50	3,000	96,615	1,958
D	60	20	20	15,464	88,305	1,958
E	60	5	35	0,000	100	0,000
F	45	20	35	14,425	89,690	0,979
G	55	25	30	37,275	74,457	0,979
H	65	10	25	7,154	95,230	0,000
I	50	15	25	24,811	82,766	0,979
J	50	10	40	0,000	100	0,979

Fonte: Próprio Autor (2021).

A análise estatística previu o melhor modelo de extração do óleo para cada sistema, usando um intervalo de confiança de 95%. A Tabela 16 mostra os valores de R² para cada modelo. É possível verificar que para todos os sistemas de microemulsão, o modelo cúbico especial foi o que apresentou melhor ajuste, com maiores valores de R². Com isso, este modelo foi escolhido para fornecer as equações de comportamento de E_R e para as escolhas dos pontos ótimos adequados.

Tabela 16: Valores de R² para os modelos linear, quadrático e cúbico especial.

Modelo	Sistema microemulsionado			
	SME1	SME2	SME3	SME4
Linear	0,167	0,339	0,556	0,134
Quadrático	0,547	0,759	0,586	0,488
Cúbico especial	0,907	0,926	0,841	0,987

SME1 e SME3: sistemas microemulsionados contendo Dissolvan[®]; SME2 e SME4: sistemas microemulsionados contendo Lipesa[®]. Fonte: Próprio Autor (2021).

Os diagramas de Pareto, de predição *versus* experimentais e diagramas de iso-respostas dos demais modelos encontram-se no Apêndice A.

As Equações 37 a 40 representam o modelo cúbico especial e mostram o comportamento de cada sistema na rede de Scheffé estudada para os sistemas Dissolvan[®] + Álcool Isoamílico (SME1), Lipesa[®] + Álcool Isoamílico (SME2), Dissolvan[®] + 1-butanol (SME3) e Lipesa[®] + 1-butanol (SME4), respectivamente. As variáveis significativas do processo estão em destaque.

$$E_R (\%) = \mathbf{84,414X_{FA}} + \mathbf{96,318X_{FO}} + \mathbf{81,909X_{C/T}} + 15,165X_{FA}X_{FO} - \mathbf{135,798X_{FA}X_{C/T}} - \mathbf{236,075X_{FO}X_{C/T}} + \mathbf{966,018X_{FA}X_{FO}X_{C/T}} \quad (37)$$

$$E_R (\%) = \mathbf{98,306X_{FA}} + \mathbf{102,857X_{FO}} + \mathbf{81,224X_{C/T}} - \mathbf{56,422X_{FA}X_{FO}} + \mathbf{26,065X_{FA}X_{C/T}} - \mathbf{94,455X_{FO}X_{C/T}} + \mathbf{417,596X_{FA}X_{FO}X_{C/T}} \quad (38)$$

$$E_R (\%) = \mathbf{87,920X_{FA}} + \mathbf{90,085X_{FO}} + \mathbf{41,848X_{C/T}} + 0,847X_{FA}X_{FO} - \mathbf{65,017X_{FA}X_{C/T}} - \mathbf{55,499X_{FO}X_{C/T}} - \mathbf{553,906X_{FA}X_{FO}X_{C/T}} \quad (39)$$

$$E_R (\%) = \mathbf{93,934X_{FA}} + \mathbf{98,453X_{FO}} + \mathbf{100,208X_{C/T}} - 26,305X_{FA}X_{FO} + \mathbf{26,444X_{FA}X_{C/T}} - \mathbf{33,145X_{FO}X_{C/T}} - \mathbf{332,367X_{FA}X_{FO}X_{C/T}} \quad (40)$$

Nas Tabelas 17 a 20, foi encontrado valor F acima de 1 para todos os sistemas, indicando que os modelos são estatisticamente significativos e os pontos experimentais são adequadamente descritos pelos modelos propostos nas Equações 37 a 40. Nenhum modelo, porém, foi considerado preditivo, o que invalida a previsão de pontos experimentais fora das regiões selecionadas do planejamento experimental.

Tabela 17: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Dissolvan® + Álcool Isoamilíco + QAV + APO).

Fonte	Soma dos quadrados (SS)	Graus de Liberdade (df)	Quadrado médio (MS)	F _{calculado}
Regressão	8023,93	6	1337,32	F ₁
Resíduos	3313,86	13	254,91	5,24
Falta de ajuste	3302,32	3	1100,72	F ₂
Erro Puro	11,54	10	1,15	953,00
Total	11337,79	19		
F _{tabelado}		F _{calculado} /F _{tabelado}		Modelo
F _{6,13} = 2,92		F ₁ / F _{6,13} = 1,796		Significativo
F _{3,10} = 3,71		F ₂ / F _{3,10} = 256,874		Não preditivo

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 18: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Lipesa® + Álcool Isoamilíco + QAV + APO).

Fonte	Soma dos quadrados (SS)	Graus de Liberdade (df)	Quadrado médio (MS)	F _{calculado}
Regressão	1874,642	6	312,440	F ₁
Resíduos	148,574	13	11,428	9,362
Falta de ajuste	148,2	3	49,4	F ₂
Erro Puro	0,375	10	0,037	1317,33
Total	2023,216	19		
F _{tabelado}		F _{calculado} /F _{tabelado}		Modelo
F _{6,13} = 2,92		F ₁ / F _{6,13} = 9,362		Significativo
F _{3,10} = 3,71		F ₂ / F _{3,10} = 355,076		Não preditivo

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 19: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Dissolvan® + 1-butanol + QAV + APO).

Fonte	Soma dos quadrados (SS)	Graus de Liberdade (df)	Quadrado médio (MS)	F _{calculado}
Regressão	3291,016	2	1645,508	F ₁
Resíduos	3115,254	17	183,250	8,979
Falta de ajuste	3032,738	7	433,248	F ₂
Erro Puro	82,516	10	8,251	52,504
Total	6406,27	19		
F _{tabelado}		F _{calculado} /F _{tabelado}		Modelo
F _{2,17} = 3,59		F ₁ / F _{2,17} = 2,50		Significativo
F _{7,10} = 3,14		F ₂ / F _{7,10} = 16,72		Não preditivo

Fonte: Próprio Autor (2021).

Tabela 20: ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial (Lipesa[®] + 1-butanol + QAV + APO).

Fonte	Soma dos quadrados (SS)	Graus de Liberdade (df)	Quadrado médio (MS)	F _{calculado}
Regressão	822,148	6	137,024	F ₁
Resíduos	391,539	13	30,118	4,549
Falta de ajuste	380,991	3	126,997	F ₂
Erro Puro	10,548	10	1,054	120,399
Total	1213,687	19		

F _{tabelado}	F _{calculado} /F _{tabelado}	Modelo
F _{6,13} = 2,92	F ₁ / F _{6,13} = 1,558	Significativo
F _{3,10} = 3,71	F ₂ / F _{3,10} = 32,452	Não preditivo

Fonte: Próprio Autor (2021).

Para cada sistema, os diagramas de Pareto, valores experimentais *versus* calculados e isorresposta específicos foram gerados, analisados e apresentados nas Figuras 38 a 41 para o Dissolvan e Lipesa, respectivamente. Os diagramas de Pareto validam a informação de que as variáveis em negrito nas Equações 37 a 40 possuem efeito significativo na resposta, uma vez que as mesmas avançam a linha de delimitação $p = 0,05$. Já os diagramas de valores experimentais *versus* calculados mostram a precisão e proximidade que os valores gerados pelos modelos estão dos valores obtidos nos experimentos.

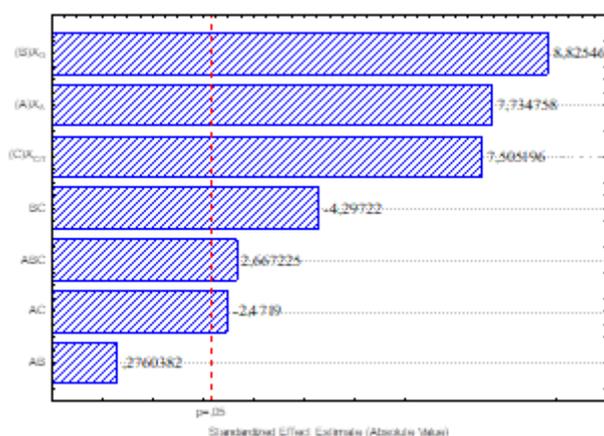
Nos diagramas de resposta, as regiões de máxima eficiência de remoção de óleo dentro de cada diagrama podem ser visualizadas. As Figuras 38 a 41 mostram que pode ser escolhido como melhores pontos de remoção de óleo, utilizando baixos teores de óleo e de matéria ativa, sistemas de composição ricos em fase aquosa (APO).

Os sistemas contendo álcool isoamílico apresentaram $E_R > 90\%$ em pontos com maiores proporções de matéria ativa $X_{C/T}$ e/ou fase oleosa X_O enquanto para os sistemas contendo 1-butanol, $E_R > 90\%$ foram observadas em pontos com maior quantidade de fase aquosa X_A . Esse comportamento é esperado uma vez que o 1-butanol é mais polar do que o álcool isoamílico devido à ausência de ramificações em sua cadeia apolar, o que fornece uma característica mais polar aos agregados, aumentando o movimento efetivo dos mesmos na APO para remoção do óleo emulsionado.

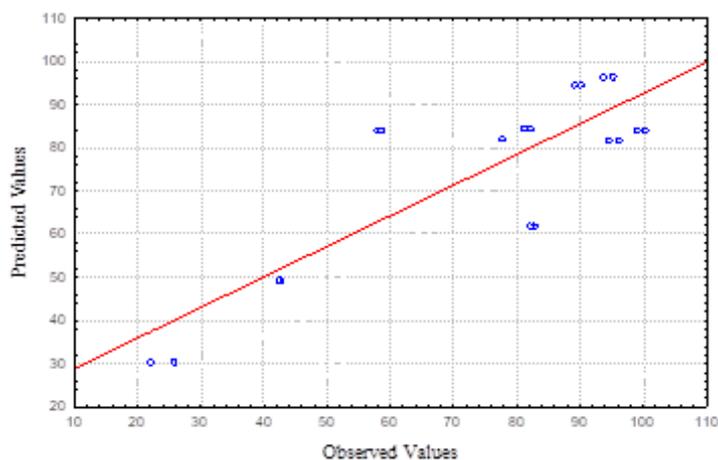
Analisando as superfícies varridas dos diagramas de isorrespostas como um todo, o sistema contendo Lipesa[®] tendo como cotensoativo o álcool isoamílico apresentou mais destaque por conter uma maior área de varredura com pontos de $E_R = 100\%$, e com isso, tendo uma maior variedade de pontos neste valor de remoção, o que pode ser explicado pela característica própria desse tensoativo em ser um bom desemulsificante. Em todos os sistemas,

o ponto ótimo foi o A (60% X_A , 5% X_O e 35% $X_{C/T}$ para SME1 e SME2; 70% X_A , 10% X_O e 20% $X_{C/T}$ para SME 3 e 75% X_A , 5% X_O e 20% $X_{C/T}$ para SME4) de modo a serem avaliadas outras condições que visem melhorar o processo de extração, e por ser o ponto que utiliza um maior volume de APO em relação aos demais.

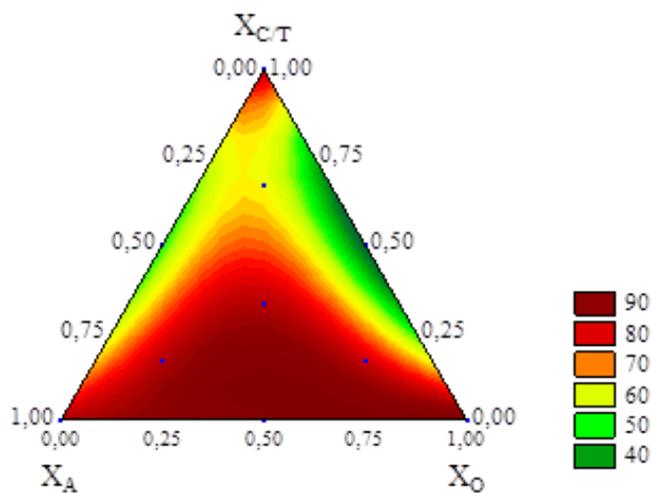
Figura 38 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para o sistema contendo Dissolvan[®] + Álcool Isoamílico + QAV + APO.



(a)



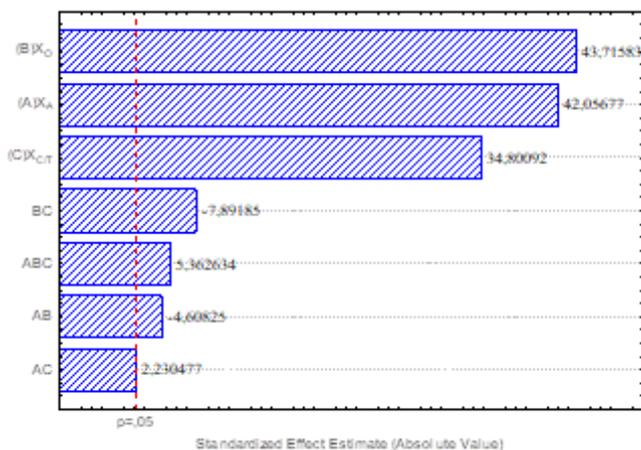
(b)



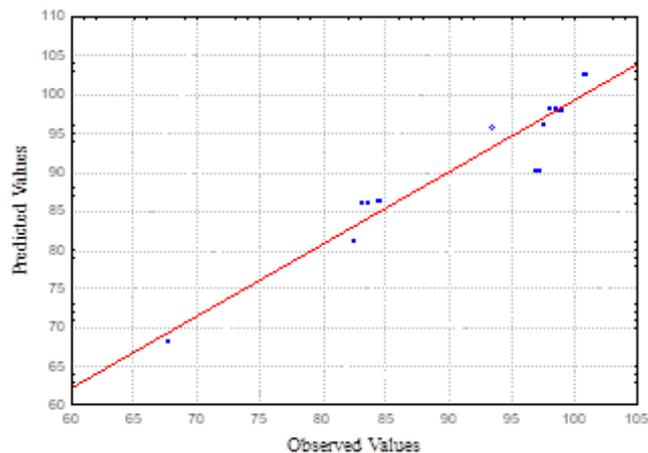
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

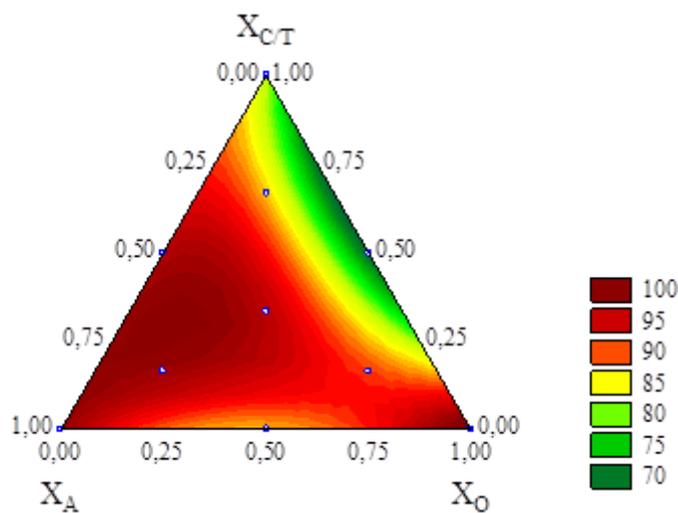
Figura 39 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo (%E_R) para o sistema contendo Lipesa[®] + Álcool Isoamílico + QAV + APOS.



(a)



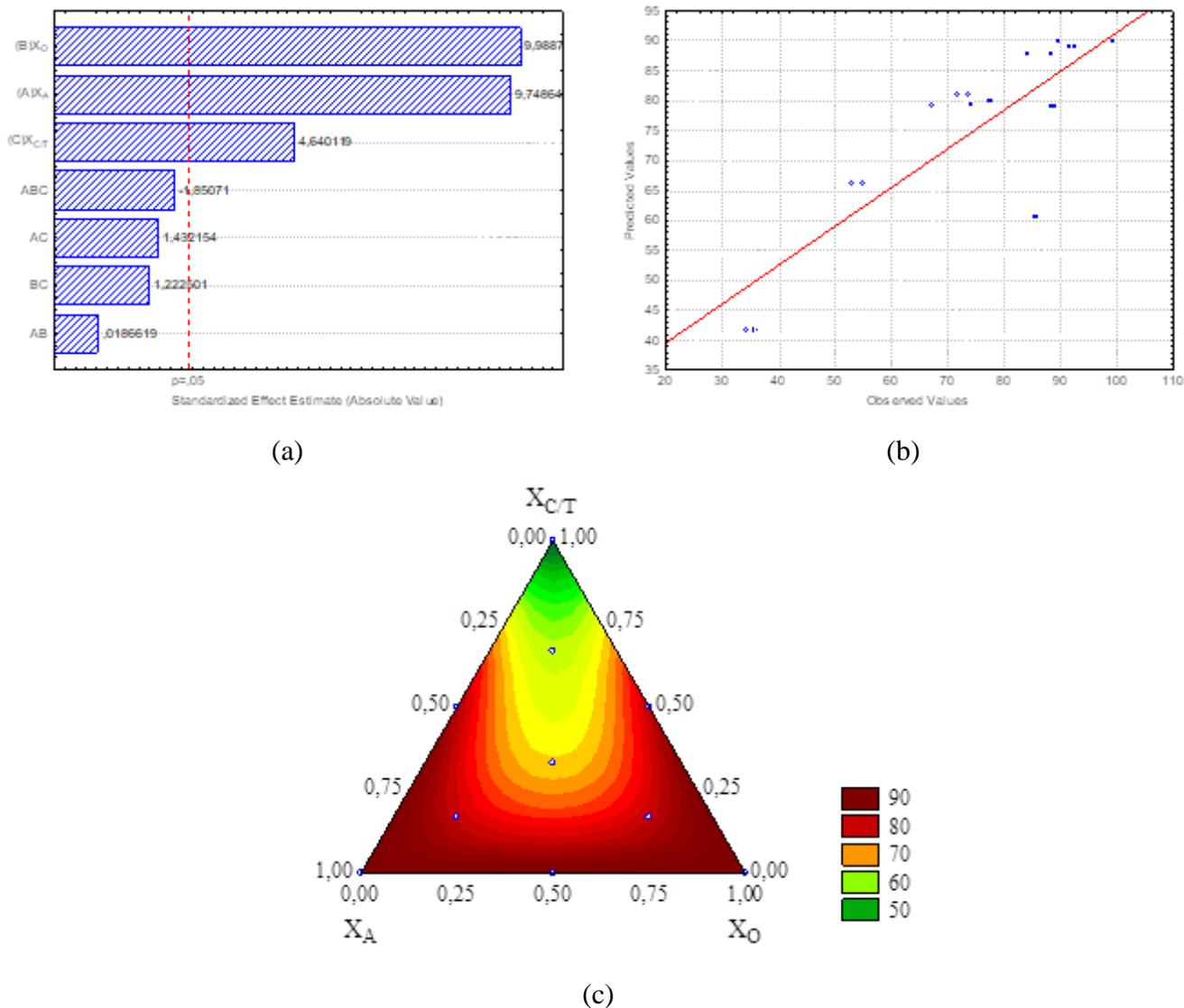
(b)



(c)

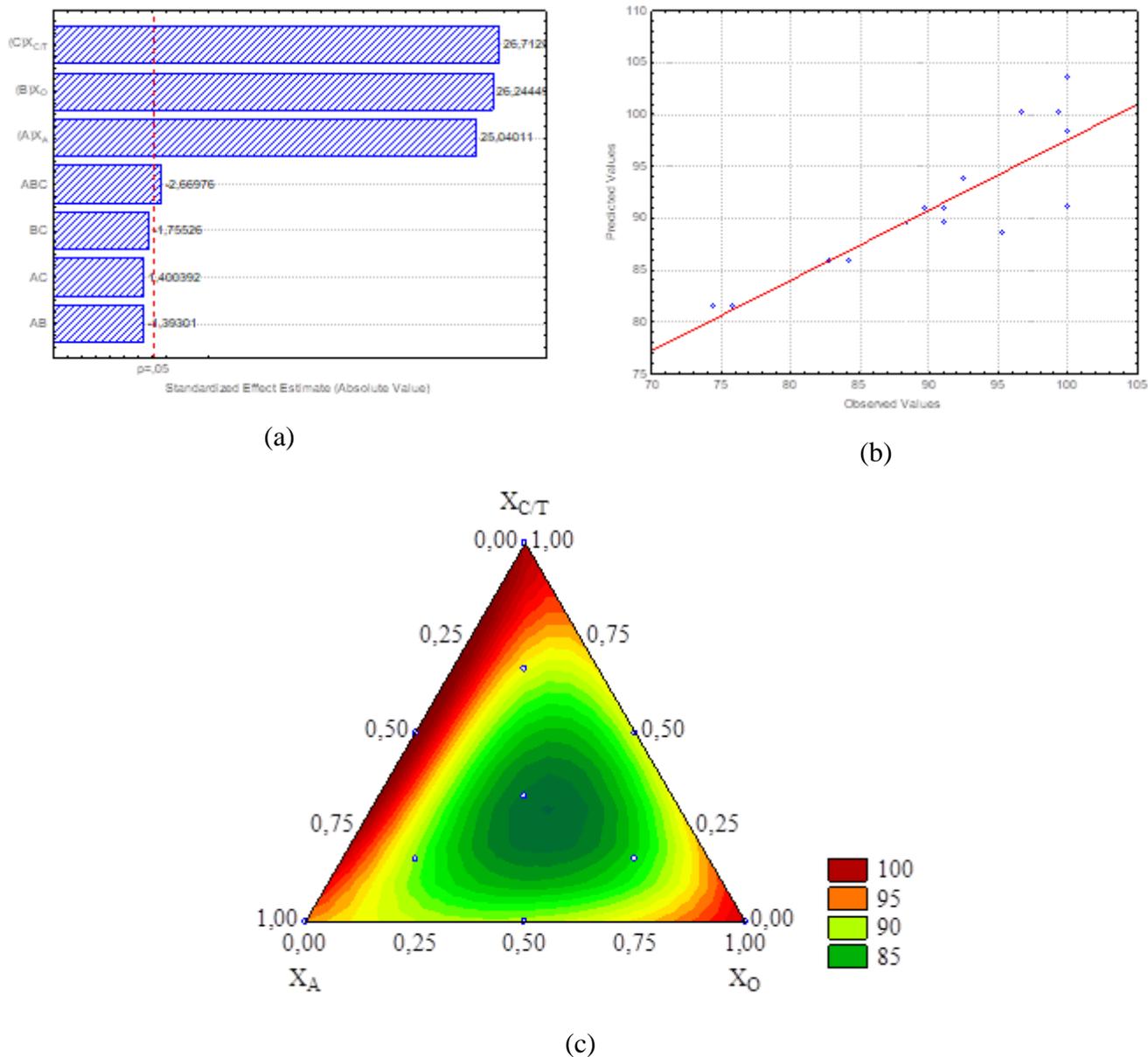
Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 40 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo (%E_R) para o sistema contendo Dissolvan[®] + 1-Butanol + QAV + APO.



Fonte: Próprio Autor (2021).

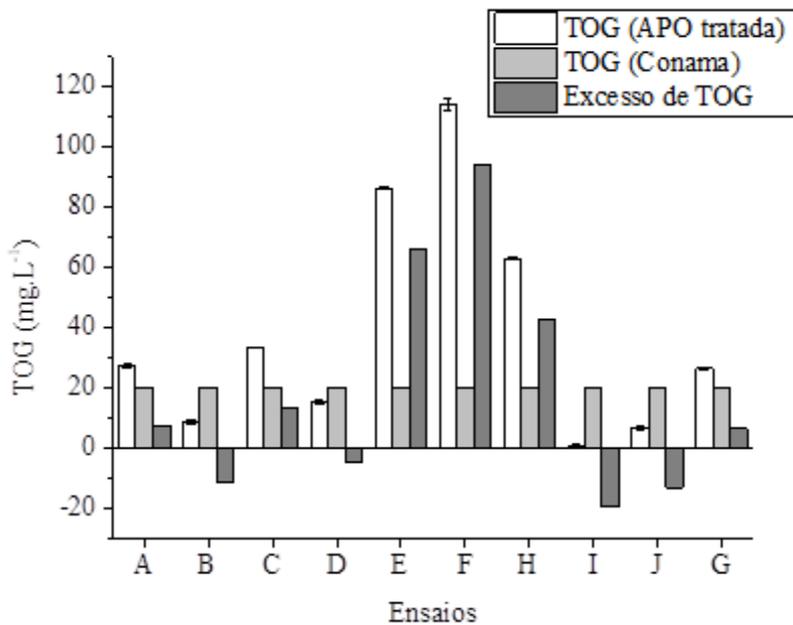
Figura 41 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffé para a eficiência de extração de óleo (%E_R) para o sistema contendo Lipesa[®] + 1-Butanol + QAV + APO.



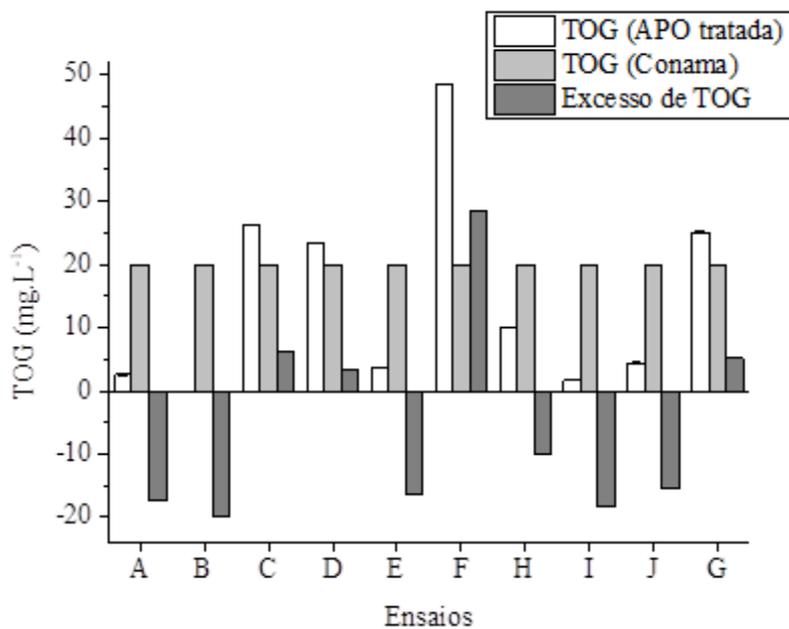
Fonte: Próprio Autor (2021).

As Figuras 42 e 43 apresentam os resultados obtidos de fase aquosa tratada em cada um dos 10 ensaios do planejamento experimental comparados com o valor de TOG permitido pela legislação CONAMA 430/11 (12 de dezembro de 2011) (TOG = 20 mg/L).

Figura 42 - Gráfico comparativo do TOG da APO tratada e comparado com o permitido pela legislação ambiental (CONAMA, 2011) para o sistema contendo (a) Dissolvan[®] e (b) Lipesa[®], com cotensoativo Álcool Isoamílico.



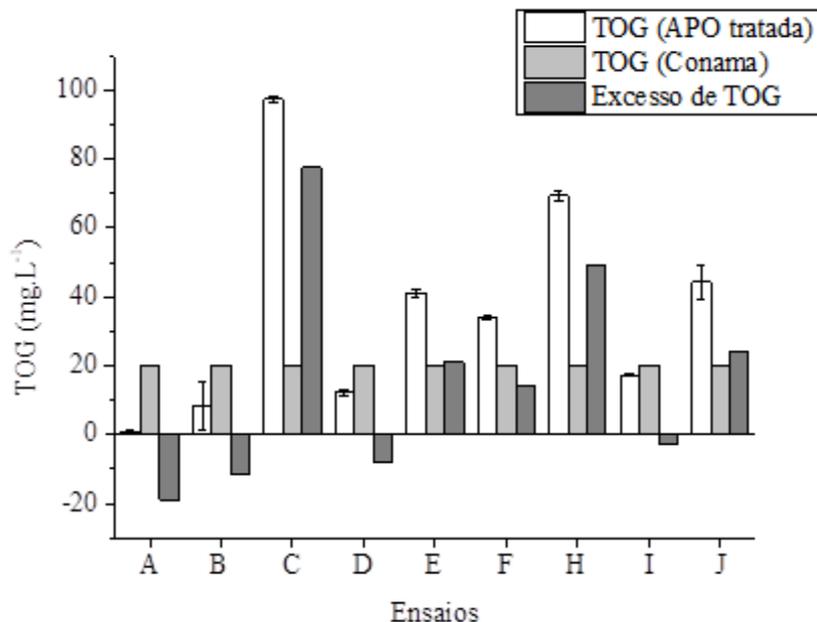
(a)



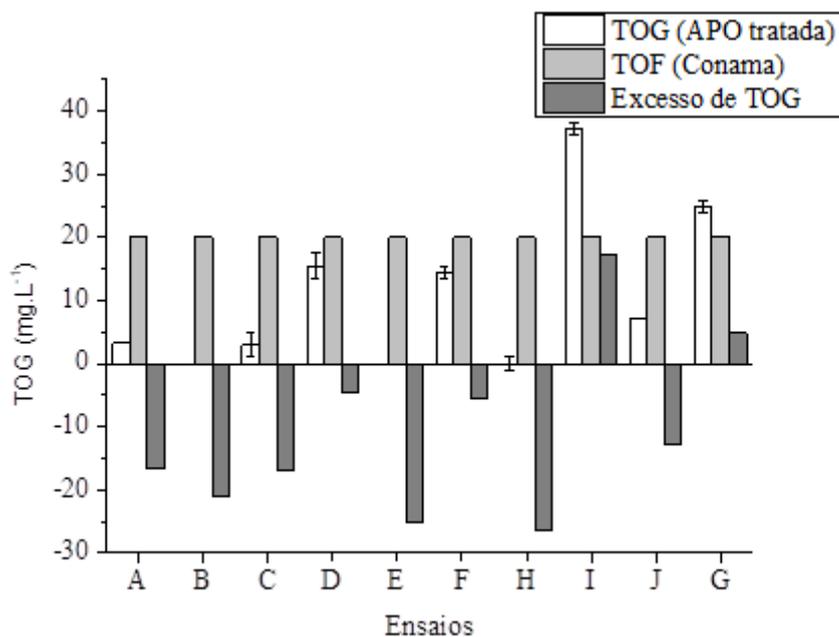
(b)

Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 43 - Gráfico comparativo do TOG da APO tratada e comparado com o permitido pela legislação ambiental (CONAMA, 2011) para o sistema contendo (a) Dissolvan[®] e (b) Lipesa[®], com cotossoativo 1-butanol.



(a)



(b)

Fonte: Próprio Autor (2021).

Pode-se observar que para o sistema contendo Dissolvan[®] + Álcool Isoamílico (Figura 42a), quatro ensaios obtiveram TOG abaixo do permitido pela legislação, enquanto para o

sistema contendo Lipesa[®] + Álcool Isoamílico (Figura 42b), seis ensaios obedeceram ao padrão adequado de TOG sendo em sua maioria em composições ricas em fase aquosa. Para o sistema contendo Dissolvan[®] + 1-butanol (Figura 43a) a quantidade de ensaios que obedeceram à legislação continuou em quatro enquanto que para o sistema contendo Lipesa[®] + 1-butanol (Figura 43b) oito ensaios obedeceram ao padrão adequado.

Os sistemas contendo Lipesa[®] tiveram um rendimento melhor de remoção de óleo uma vez que todos os seus ensaios, para os dois cotensoativos, estiveram abaixo de 50 mg/L, enquanto para os sistemas contendo Dissolvan[®] houve ensaios de TOG > 100 mg/L (ensaio F utilizando como cotensoativo álcool isoamílico). Com isso, Lipesa[®] apresentou melhor capacidade de gerar microemulsões com diferentes composições de X_A , X_O e $X_{C/T}$ para extração de óleo respeitando a legislação vigente para descarte.

Nota-se também que o ensaio A para o sistema Dissolvan[®] + Álcool Isoamílico permaneceu com TOG maior do que o permitido pela legislação, porém com uma diferença baixa e que pode ser mais reduzida com a modificação de outros fatores de influência sobre o sistema. Com isso, a escolha desse ponto como ponto ótimo continuou pertinente. Além disso, para os demais sistemas, o ponto A ficou abaixo do permitido pela legislação, o que valida sua escolha.

5.2.2 Avaliação das formulações de melhor extração de óleo

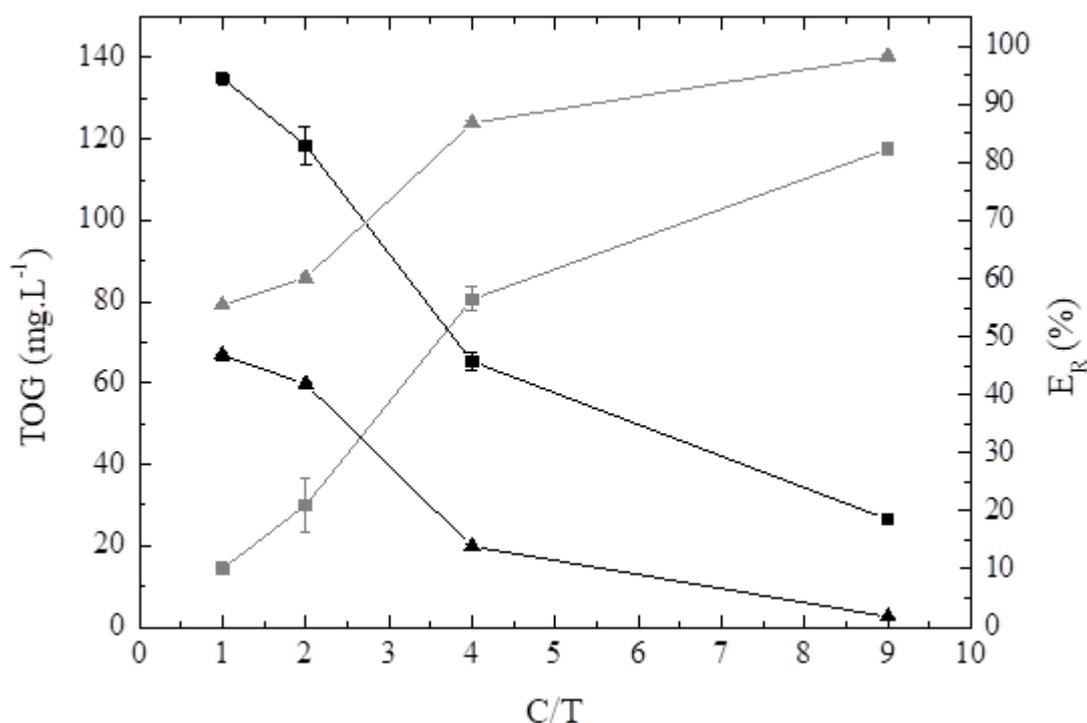
De acordo com os resultados obtidos pela rede de Scheffé, a composição do ponto para o estudo da fase ótima de extração dos dois sistemas contendo álcool isoamílico (SME 1 e SME 2) foram: 60% X_A , 5% X_O e 35% $X_{C/T}$. Para o SME 3 contendo Dissolvan e 1-butanol, a composição do ponto ótimo de extração foi 70% X_A , 10% X_O e 20% $X_{C/T}$ e para o SME 4, contendo Lipesa e 1-butanol, a composição do ponto ótimo foi de 75% X_A , 5% X_O e 20% $X_{C/T}$. O peso total da soma de todos os constituintes foi de 8 g, em todos os ensaios e testes. A partir da escolha do ponto ótimo, realizou-se o estudo de influência da razão C/T, capacidade de carga da microemulsão, efeito da temperatura, velocidade de separação de fases e parâmetros da extração líquido-líquido do ponto A de cada sistema.

5.2.2.1 Influência da razão C/T

As Figuras 44 e 45 mostram as curvas de teor de óleo e graxas na APO após o tratamento, utilizando álcool isoamílico e 1-butanol, respectivamente, e a eficiência de remoção

de óleo para a separação do sistema óleo-água (O/A) avaliadas por meio do aumento da razão C/T até a razão determinada pelo ponto ótimo, onde se pode observar que o aumento do teor de cotensoativo contribui para o aumento da taxa de remoção de óleo em todos os sistemas. Isso ocorre porque o cotensoativo, no caso de sistemas envolvendo tensoativos não-iônicos, funciona como um agente auxiliar de solubilização do óleo presente na APO, aumentando a quantidade de óleo removida (FANUN, 2009). Em todos os ensaios, mesmo variando a razão C/T, a soma C + T manteve-se constante.

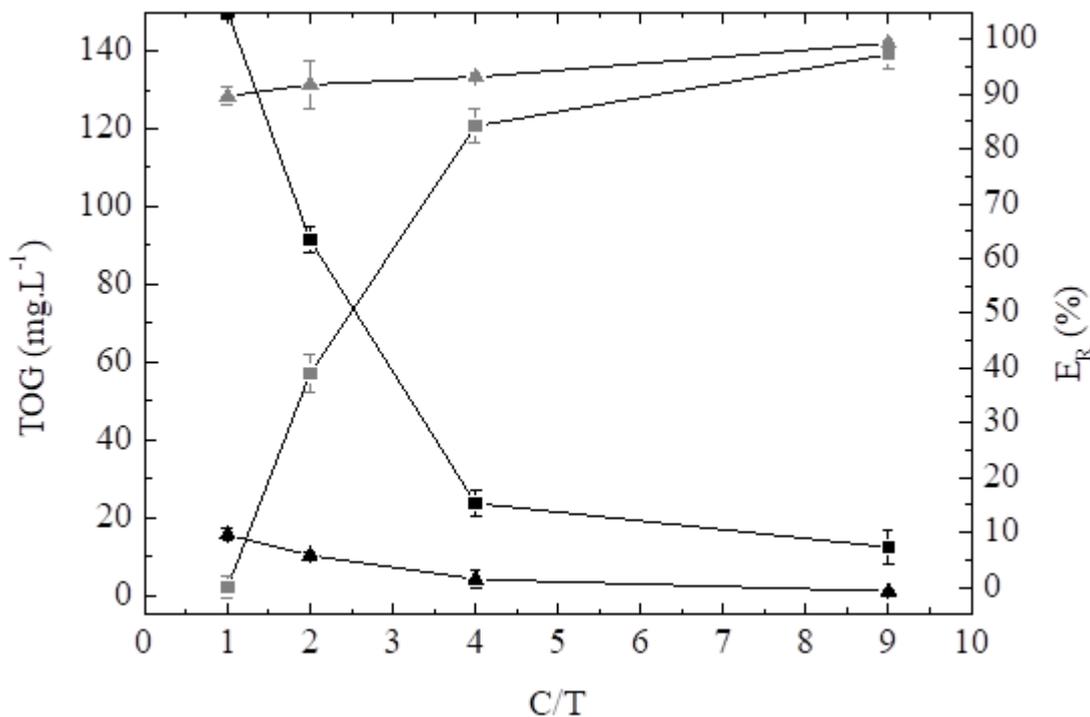
Figura 44 - Comportamento do teor de óleo e graxas da APO tratada e da eficiência de extração de óleo em função da razão C/T para os SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo.



(■) TOG da APO tratada: SME1 contendo Dissolvan®; (▲) TOG da APO: SME2 contendo Lipesa®; (□) %E_R: SME1 contendo Dissolvan®; (△) %E_R: SME2 contendo Lipesa®.

Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 45 - Comportamento do teor de óleo e graxas (TOG) da APO tratada e da eficiência de extração de óleo (E_R) em função da razão C/T para os SMEs contendo 1-butanol como cotensoativo.



(■) TOG da APO tratada: SME contendo Dissolvan®; (▲) TOG da APO: SME contendo Lipesa®; (□) % E_R : SME contendo Dissolvan®; (△) % E_R : SME contendo Lipesa®.

Fonte: Próprio Autor (2021).

Para os sistemas contendo álcool isoamílico (Figura 44), o sistema contendo Lipesa® apresentou maior remoção de óleo em comparação com o sistema contendo Dissolvan®, uma vez que este último apresenta um forte caráter hidrofílico, e por isso, parte dos tensoativos continuam presentes na fase aquosa do sistema, formando aglomerado em torno das gotículas de óleo. Esse fenômeno não acontece com intensidade no sistema contendo Lipesa®. Por ser um tensoativo de baixo caráter hidrofílico, o mesmo tem maior quantidade presente na fase microemulsionada e, portanto, grande parte do óleo capturado por seus agregados é extraído junto com a microemulsão.

Comportamento semelhante pode ser observado nos sistemas contendo 1-butanol (Figura 45) em que novamente o Dissolvan® apresentou menor capacidade de remoção de óleo devido sua hidroflicidade. Porém, em ensaios de $C/T > 4$, a E_R para o Dissolvan® apresentou-se melhor com o 1-butanol do que com o álcool isoamílico. Isso acontece porque, uma vez que o álcool isoamílico possui uma ligação de carbono a mais devido sua ramificação, a molécula

desse álcool torna-se mais apolar em comparação ao 1-butanol. Com isso, as micelas compostas por álcool isoamílico não possuem a mesma solubilidade na fase aquosa para remover o óleo emulsionado do que as micelas compostas por 1-butanol. Portanto, uma extração de óleo mais eficiente é observada com microemulsões com cotensoativo 1-butanol, principalmente no ensaio A que possui maior composição de fase aquosa. Já o sistema contendo Lipesa[®] e 1-butanol apresentou bons resultados em todas as faixas de C/T estudadas, uma vez que o álcool hidrofílico permitia uma solubilidade da micela na APO, capturando as gotículas de óleo, enquanto o tensoativo hidrofóbico estabilizava o acúmulo das micelas na fase microemulsionada na parte superior do sistema.

No geral, a razão C/T = 9 apresenta-se como a melhor razão de matéria ativa para extração máxima de óleo dos dois sistemas, resultado condizente com outros estudos (CASTRO DANTAS et al., 2001).

5.2.2.2 Capacidade de carga da microemulsão

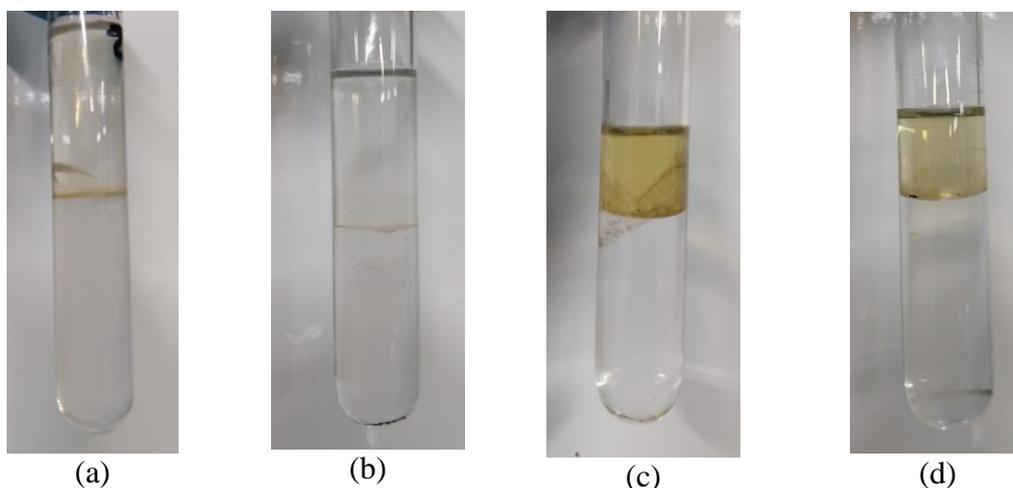
De acordo com a Tabela 21, há pouca variação nos resultados para as 10 extrações com a mesma microemulsão contendo álcool isoamílico, obtendo-se boas remoções quantitativas de óleo ($E_R > 95\%$) para os sistemas. Entretanto, o volume da microemulsão diminuiu continuamente a cada extração, conforme mostra a Figura 46a e 46b para a primeira e última extração do sistema com Dissolvan[®] e a Figuras 46c e 46d para a primeira e última extração do sistema com Lipesa[®]. Isso aconteceu devido o transporte de moléculas de água da microemulsão para a fase aquosa em detrimento das moléculas de óleo que vão da fase aquosa para a fase microemulsionada, ocorrendo uma troca de matéria entre as fases. Além disso, a adição de novos volumes de água produzida traz consigo um aumento da salinidade, a qual proporciona um deslocamento maior das moléculas de água para a fase refinada, de modo a hidratar as moléculas de sal presente na mesma. Assim, a fase extrato fica mais desidratada a cada extração.

Tabela 21: Teor de óleo e graxas (TOG) e eficiência de remoção de óleo (E_R) dos ensaios de capacidade de carga utilizando os SMEs contendo álcool isoamílico como cotensoativo.

Extração	SME 1			SME 2		
	TOG (mg/L)	E_R (%)	σ	TOG (mg/L)	E_R (%)	σ
1	1,130	99,246	0,001	3,934	97,376	2,203
2	1,338	99,107	0,001	1,213	99,190	0,088
3	1,649	98,900	0,001	1,421	99,052	0,000
4	1,857	98,761	0,001	1,141	99,239	0,044
5	3,934	97,376	0,002	2,106	98,595	0,146
6	1,234	99,177	0,001	1,566	98,955	0,029
7	1,857	98,761	0,001	0,569	99,620	0,205
8	0,922	99,384	0,001	2,190	98,539	0,176
9	5,573	96,284	0,003	5,596	96,268	0,058
10	1,857	98,761	0,001	5,181	96,545	1,321

*Média das duplicatas. SME 1: sistema microemulsionado contendo Dissolvan[®]; SME 2: sistema microemulsionado contendo Lipesa[®]; TOG: teor de óleo e graxas, E_R : eficiência de remoção de óleo, e σ : desvio padrão. Fonte: Próprio autor (2021).

Figura 46 - (a) Primeira e (b) última extração do sistema com Dissolvan[®] e (c) primeira e (d) última extração do sistema com Lipesa[®] (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).

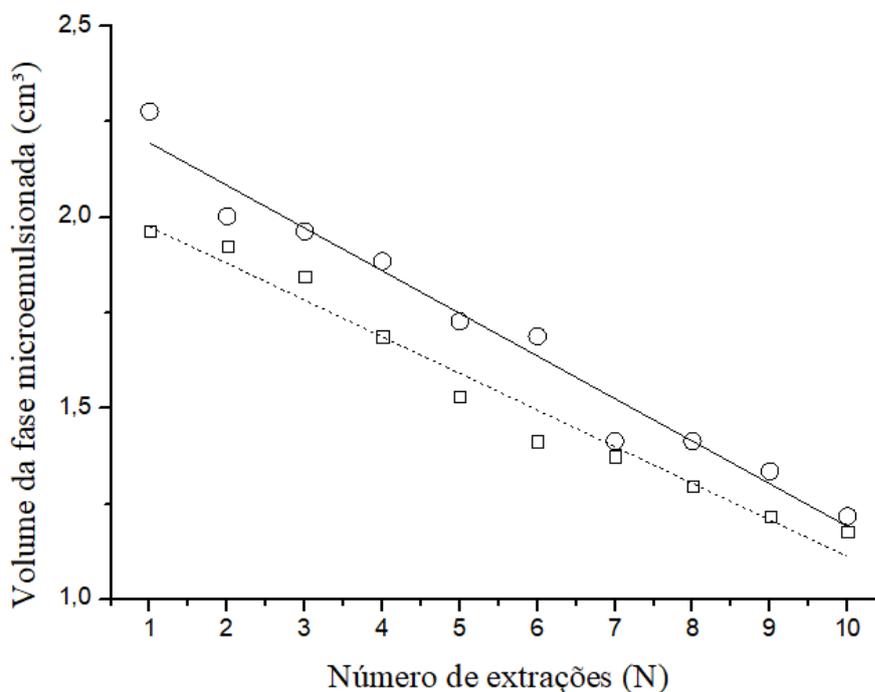


Fonte: Próprio autor (2021).

De modo a realizar uma previsão da quantidade máxima de extrações que podem ser realizadas pela fase microemulsionada dos dois sistemas, foi realizada uma regressão linear que relacionou número de extrações (N) vs volume da fase microemulsionada (V) (cm^3), conforme mostra a Figura 47. A partir dessa regressão, foi possível obter as Equações 41 e 42 para os sistemas contendo Dissolvan[®] e Lipesa[®], respectivamente.

O coeficiente de determinação dos dois modelos foi de $R^2 = 0,97$, o que mostra um bom ajuste dos dados experimentais. De acordo com estes modelos, o número máximo de extrações de ambos os sistemas é em torno de 22 vezes ($V \sim 0,001 \text{ cm}^3$) utilizando a mesma microemulsão continuamente em volumes diferentes de APO na proporção 1 g de microemulsão para 2 g de APO.

Figura 47 - Comportamento da variação de volume de microemulsão pelo número de extração realizada (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).



(○) Ensaio contendo Dissolvan®; (□) Ensaio contendo Lipesa®; (—) Regressão linear para os ensaios contendo Dissolvan®; (---) Regressão linear para os ensaios contendo Lipesa®.

Fonte: Próprio autor (2021).

$$V = -0,1116N + 2,3065 \quad (41)$$

$$V = -0,0959N + 2,0708 \quad (42)$$

Já na Tabela 22, é possível observar que os ensaios de capacidade de carga foram realizados apenas com uma extração utilizando SME 3 e três extrações utilizando SME 4. Isso acontece porque a molécula de álcool isoamílico possui uma ramificação em sua cadeia, o que favorece uma melhor estabilidade da molécula de óleo capturada no centro do agregado, em

comparação com a molécula de 1-butanol, conforme Figura 48. Com isso, micelas contendo álcool isoamílico como cotesoativo possuem uma maior estabilidade na microemulsão, o que permite que diferentes volumes de APO sejam tratados sem haver quebra da interface. O sistema contendo Lipesa® teve ainda uma maior quantidade de extração devido ao caráter hidrofóbico desse tensoativo ser maior que o do Dissolvan®, permitindo que a fase microemulsionada resistisse a maior adição de APO no sistema.

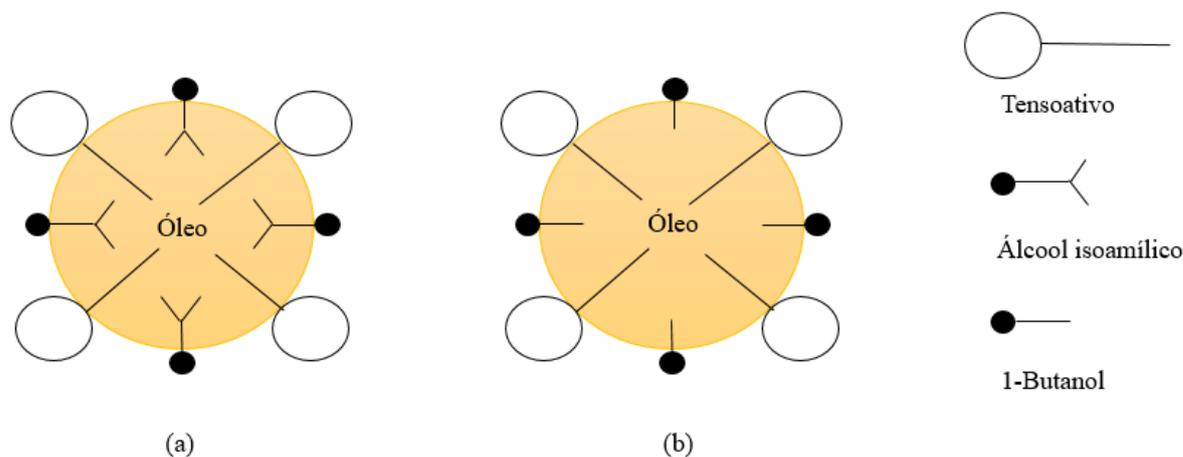
Tabela 22: Teor de óleo e graxas (TOG) e Eficiência de remoção de óleo (E_R) dos ensaios após tratamento da APO seguindo a rede de Scheffé utilizando os SMEs contendo n-Butanol como cotensoativo.

Extração	SME 3			SME 4		
	TOG (mg/L)	E_R (%)	σ	TOG (mg/L)	E_R (%)	σ
1	11,621	92,252	2,203	1,961	97,999	1,468
2	-	-	-	40,910	72,726	1,028
3	-	-	-	39,664	72,933	1,321
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-

*Média das duplicatas. SME 3: sistema microemulsionado contendo Dissolvan®; SME 4: sistema microemulsionado contendo Lipesa®; TOG: teor de óleo e graxas, E_R : eficiência de remoção de óleo, e σ : desvio padrão.

Fonte: Próprio autor (2021).

Figura 48 - Esquema ilustrativo dos agregados contendo (a) Álcool isoamílico e (b) 1-Butanol como cotensoativos.



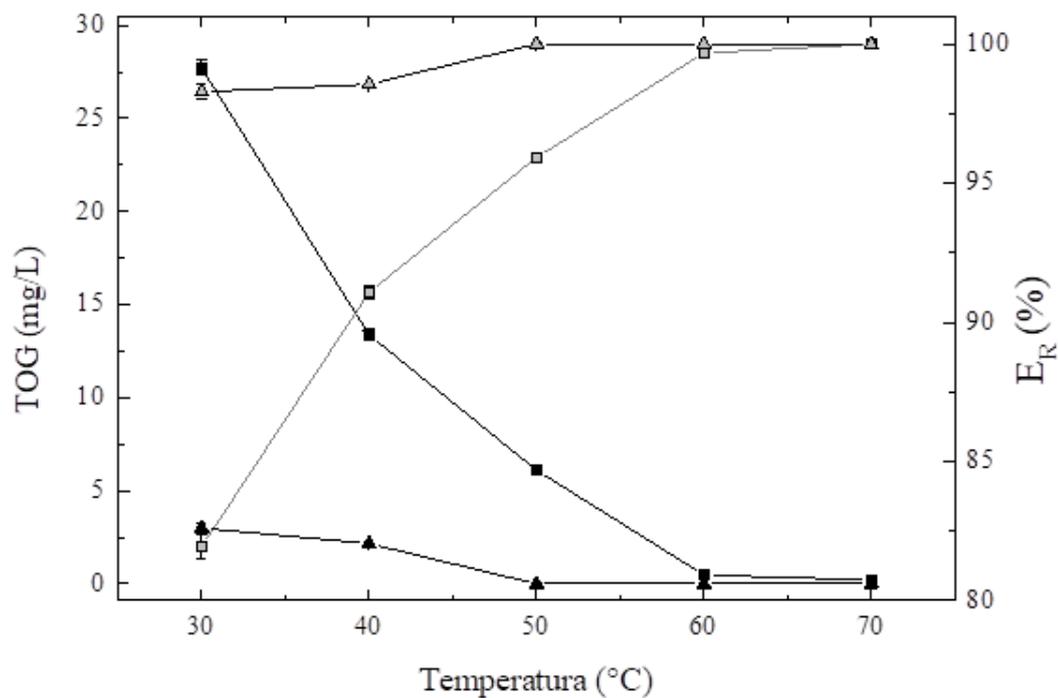
Fonte: Próprio Autor (2021).

Uma vez que dentro das 10 extrações foi encontrado o limite de extração que as microemulsões contendo 1-butanol podiam chegar, não foi necessário estimar uma regressão linear para encontrar a quantidade máxima de extrações.

5.2.2.3 Efeito da Temperatura

De acordo com as Figura 49 e 50, é possível notar que o aumento da temperatura favorece a extração do óleo, obtendo-se inclusive ensaios com $E_R = 100\%$. Esse tipo de comportamento é esperado para microemulsões contendo tensoativos não-iônicos, em que o aumento da temperatura provoca redução da hidrofília com conseqüente dessolubilização da água e solubilização do óleo (ARAMAKI; OZAWA; KUNIEDA, 1997; BELLOCQ et al., 1984). O sistema contendo Lipesa[®] conseguiu obter $E_R = 100\%$ em temperaturas menores (a partir de 50 °C com o álcool isoamílico e 40 °C com o 1-butanol) do que o sistema contendo Dissolvan[®] (a partir de 60 °C com o álcool isoamílico e 1-butanol). Isso acontece porque o Dissolvan possui uma característica hidrofílica maior do que o Lipesa[®], necessitando então de temperaturas maiores que possam superar sua hidrofília e fornecer uma característica lipofílica para o mesmo.

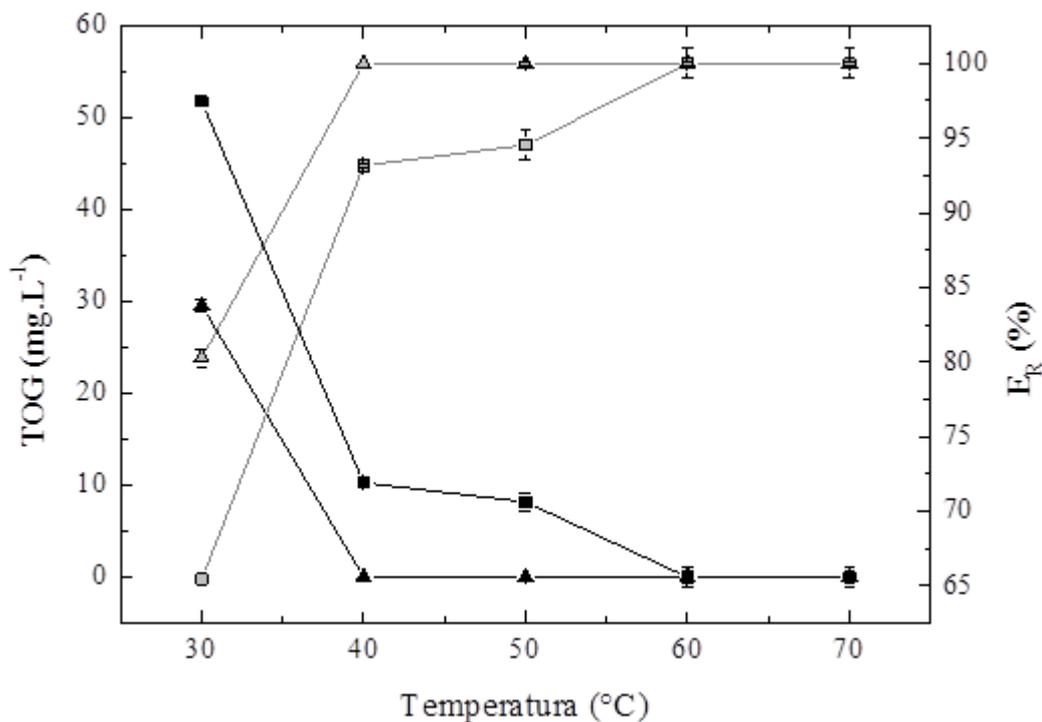
Figura 49 - Comportamento do Teor de óleos e graxas (TOG) da fase aquosa tratada e da Eficiência de remoção de óleo (E_R) em função da temperatura (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).



(■) TOG da APO tratada: SME contendo Dissolvan®; (▲) TOG da APO: SME contendo Lipesa®; (□) % E_R : SME contendo Dissolvan®; (△) % E_R : SME contendo Lipesa®.

Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 50 - Comportamento do Teor de óleos e graxas (TOG) da APO tratada e da Eficiência de remoção de óleo (E_R) em função da temperatura (SMEs contendo 1-butanol como cotenosoativo).



(■) TOG da APO tratada: SME contendo Dissolvan®; (▲) TOG da APO: SME contendo Lipesa®; (□) % E_R : SME contendo Dissolvan®; (△) % E_R : SME contendo Lipesa®.

Fonte: Próprio Autor (2021).

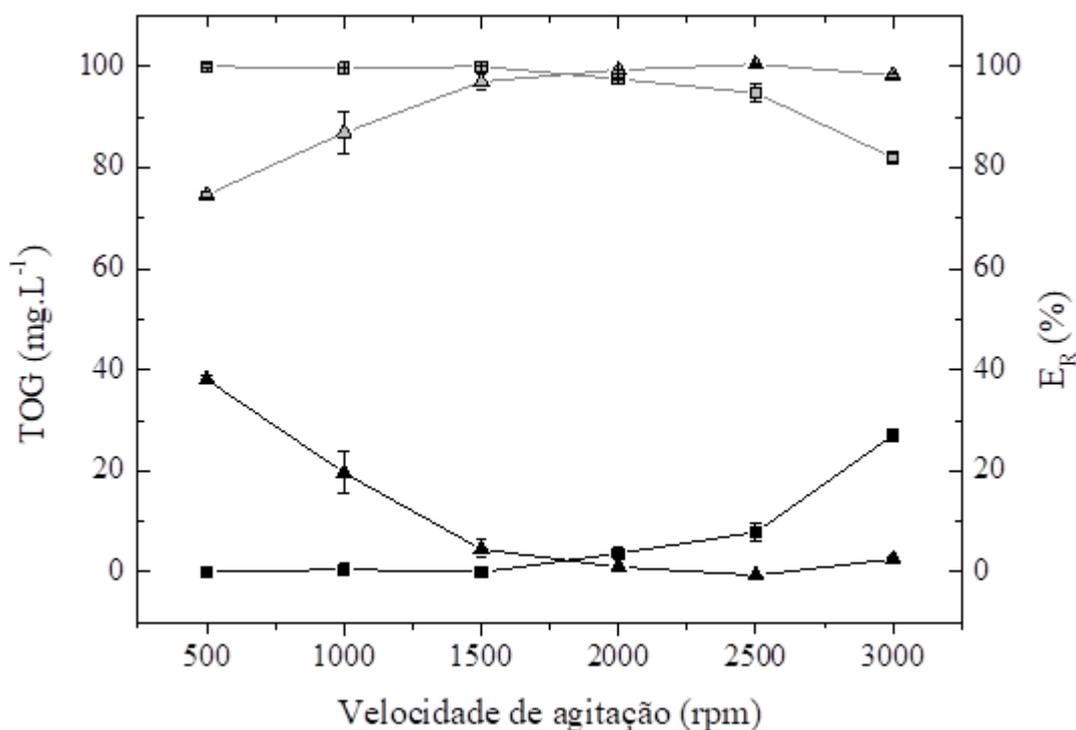
5.2.2.4 Efeito da velocidade de separação de fases

As Figuras 51 e 52 mostram o comportamento da extração do óleo por meio da velocidade de centrifugação dos sistemas contendo álcool isoamílico e 1-butanol, respectivamente. É possível observar para o sistema contendo Dissolvan® que em velocidades até 1500 rpm ocorre $E_R = 100\%$, porém, com o aumento dessa velocidade, a extração começa a cair rapidamente para valores de $E_R < 90\%$. Isso acontece porque o aumento da velocidade de rotação desequilibra a fase microemulsionada fazendo com que o óleo retido nesta fase retorne para a fase aquosa da APO.

Comportamento diferente pode ser notado no sistema contendo Lipesa®. O aumento da velocidade de centrifugação favorece a separação das fases e, conseqüentemente, a extração do óleo do sistema aumenta com o aumento da velocidade até 2500 rpm no sistema contendo álcool isoamílico e 2000 rpm no sistema contendo 1-butanol. Nessa velocidade, a $E_R = 100\%$.

Porém, aumentando a velocidade, o desequilíbrio da fase microemulsionada começa a acontecer, fazendo com que o óleo retorne a fase aquosa. Com isso, para o sistema contendo Dissolvan[®], velocidades maiores que 1500 rpm não são recomendadas, enquanto para o sistema contendo Lipesa[®], é ideal utilizar velocidades na faixa de 2000-2500 rpm. Esses valores estão condizentes com a estabilidade de sistemas microemulsionados, uma vez que na literatura encontra-se faixas de velocidade menores que 3000 rpm (BELKACEM et al., 1995; SABRY et al., 2007; YANG et al., 2018).

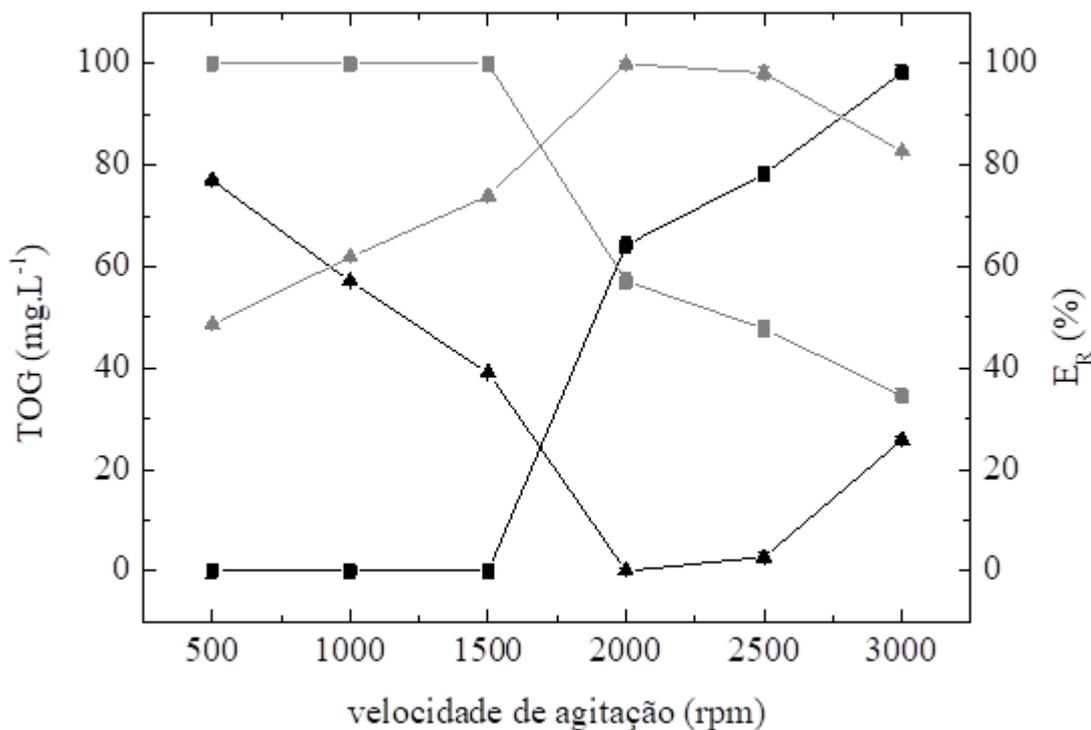
Figura 51 - Comportamento do TOG da APO tratada e da E_R de óleo em função da velocidade de separação de fases (SMEs contendo Álcool Isoamílico como cotensoativo).



(■) TOG da APO tratada: SME contendo Dissolvan[®]; (▲) TOG da APO: SME contendo Lipesa[®]; (□) %E_R: SME contendo Dissolvan[®]; (△) %E_R: SME contendo Lipesa[®].

Fonte: Próprio Autor (2021).

Figura 52 - Comportamento do TOG da APO tratada e da E_R de óleo em função da velocidade de separação de fases (SMEs contendo 1-butanol como cotensoativo).



(■) TOG da APO tratada: SME contendo Dissolvan®; (▲) TOG da APO: SME contendo Lipesa®; (□) %E_R: SME contendo Dissolvan®; (△) %E_R: SME contendo Lipesa®.

Fonte: Próprio Autor (2021).

5.2.2.5 Parâmetros de extração líquido-líquido

Na Tabela 5.11, encontram-se os valores de coeficiente de distribuição (m), razões S/F mínima $\left(\frac{S}{F}\right)_{\min}$ e máxima $\left(\frac{S}{F}\right)_{\max}$, e seletividade (β) para os quatro pontos ótimos.

Tabela 23: Coeficiente de distribuição (m), fator de extração (F_E), razões S/F mínima e máxima e seletividade (β) para os pontos ótimos.

Sistema	m	F_E	$\left(\frac{S}{F}\right)_{\min}$	$\left(\frac{S}{F}\right)_{\max}$	β
SME1	0,532	1,016	0,442	2,537	1,354
SME2	1,580	2,159	0,046	1,537	1,553
SME3	1,900	2,689	0,709	4,145	1,725
SME4	2,185	2,761	0,594	3,469	2,815

Fonte: Próprio Autor (2021).

De acordo com a Tabela 24, é possível observar que os sistemas contendo Lipesa (SME2 e SME4) possuíram maiores valores de coeficiente de distribuição e fator de extração, mostrando uma maior capacidade das microemulsões contendo esse tensoativo de extrair e manter o petróleo na fase de extrato. Além disso, também foi o tensoativo cujos sistemas tiveram os mais baixos valores de razão S/F, tanto mínima quanto máxima, o que enaltece a economia desses sistemas para uso em extrações de petróleo da água produzida.

No caso da seletividade, para que um processo de ELL seja considerado viável, o solvente precisa ter seletividade ao soluto maior que 1. Para os sistemas estudados, uma boa seletividade será alcançada com uma máxima transferência de petróleo para a microemulsão e uma mínima transferência de água produzida para a microemulsão, ainda que a mesma seja necessária para formá-la. Todos os sistemas apresentam seletividade acima de 1, o que demonstra uma boa preferência em solubilizar o soluto na fase extrato. Convém destacar que, quanto mais baixo o valor da seletividade, maior será o equipamento requerido, tendo também mais estágios. Com isso, pode-se afirmar que os SME contendo Dissolvan (SME1 e SME3) podem requerer operacionalmente mais custos que os SME contendo Lipesa (SME2 e SME4), utilizando os dois desemulsificantes como parâmetros.

5.3 Conclusões

Os resultados obtidos permitiram chegar as seguintes conclusões:

1. A caracterização da água produzida coletada em meio industrial de uma estação de tratamento de efluentes no estado do Rio Grande do Norte indicou que a água produzida oleosa apresentava baixa concentração de metais ($< 0,001\%$).

2. As extrações com SME mostraram que boas porcentagens de extração de óleo foram obtidas para todos os sistemas, apresentando faixas de remoção de óleo de 24-99% nos sistemas com álcool isoamílico como cotensoativo e 34-100% nos sistemas com 1-butanol como cotensoativo.
3. Ensaio contendo Lipesa[®] apresentaram melhores resultados de remoção de óleo de modo a respeitar a legislação da CONAMA em comparação com os ensaios contendo Dissolvan[®].
4. Valores de remoção de óleo de 80-95% foram encontrados em sistemas com maior quantidade de água produzida oleosa em sua composição (60% X_A nos sistemas utilizando álcool isoamílico, 75% X_A no sistema Dissolvan[®] + 1-butanol e 70% X_A no sistema Lipesa[®] + 1-butanol).
5. Os parâmetros de ELL calculados permitiram evidenciar bons resultados operacionais de extração para todos os sistemas, principalmente os que continham Lipesa[®] como tensoativo.
6. O aumento da razão C/T permitiu um aumento da eficiência de remoção de óleo para todos os sistemas utilizando C/T = 9. Agregados contendo 1-butanol são mais solúveis em meio aquoso do que os agregados contendo álcool isoamílico, o que permite uma maior captura e extração de gotículas de óleo da APO comparando as extrações por diferença de cotensoativo.
7. O estudo da capacidade de extração dos SME utilizando a mesma fase microemulsionada contendo álcool isoamílico mostrou-se com capacidade de extrair mais de 95% do óleo presente em cada novo volume de água produzida, e foram utilizadas até 10 extrações. Por outro lado, as fases microemulsionadas contendo 1-butanol não ultrapassaram duas extrações, com percentual de extração de 97-72%.
8. Os sistemas microemulsionados contendo 1-butanol possuem maior capacidade de remoção de óleo, conforme visto no estudo de razão C/T, mas sistemas microemulsionados contendo álcool isoamílico possuem uma maior estabilidade dos agregados, permitindo várias extrações.
9. O sistema contendo Lipesa[®] obteve extração máxima de óleo em temperaturas a partir de 50 °C para o álcool isoamílico e 40 °C para 1-butanol, enquanto o que o sistema contendo Dissolvan[®] apresentou extração máxima a partir de 60 °C para os dois cotensoativos.
10. Para o sistema contendo Dissolvan[®], velocidade de centrifugação em até 1500 rpm permite uma extração de óleo de 100% para os dois cotensoativos, enquanto para o sistema contendo Lipesa[®], o aumento da velocidade de centrifugação favoreceu a separação das fases até ser obtido uma eficiência de extração de óleo de 100% a 2500 rpm para o álcool isoamílico e 2000 rpm para o 1-butanol.

11. A metodologia de tratamento de água produzida por sistemas microemulsionados apresenta-se como uma nova possibilidade para o tratamento utilizando reagentes comerciais e se trata de uma técnica simples e rápida.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES FINAIS E REFERÊNCIAS

6 CONCLUSÕES FINAIS

- Este trabalho investigou diferentes métodos para a remoção de óleo de água produzida visando a aplicação de tensoativos e sistemas microemulsionados como agentes de tratamento.
- O método de floculação iônica utilizando tensoativo iônico, óleo de coco babaçu saponificado (OCBS), trouxe uma alternativa inovadora para a remoção de óleo de água produzida, como parte da captura de óleo por solubilização micelar, seguida por floculação iônica por íons Ca^{2+} , obtendo-se eficiência de remoção de óleo de 64,90-88,44%. Testes de flotação tanto com tensoativo quanto com microemulsão foram realizados, obtendo-se altos valores de remoção de óleo.
- O método de extração de óleo utilizando sistemas microemulsionados empregando sistemas compostos pela água produzida como fase aquosa, querosene como fase de oleosa, álcool isoamílico ou n-butanol como cotensoativos, e Dissolvan[®] ou Lipesa[®] como tensoativos, apresentou-se como uma alternativa viável fornecendo eficiências de remoção de óleo (% E_R) entre 24-100%.
- O método de floculação iônica apresentou-se viável para tratar a água produzida uma vez que proporciona o uso apenas de tensoativo o que torna o processo mais simples. do que usando microemulsões como solventes de extração. Apesar da simplicidade deste método, a extração com microemulsão proporciona remoção de óleo total da água sem necessariamente requerer mudança de parâmetros externos como temperatura e pH.
- Os métodos de tratamento de água produzida propostos nesse trabalho são eficientes e promissores de modo a contribuir para o cenário ambiental ligado a indústria de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACMITE MARKET INTELLIGENCE. **Global Surfactant MarketMarket Report**. Disponível em: <<https://www.acmite.com/market-reports/chemicals/global-surfactant-market>>. Acesso em: 29 ago. 2018.
- AL-GHOUTI, M. A.; AL-KAABI, M. A.; ASHFAQ, M. Y.; DA'NA, D. A. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222-239, 2019.
- ALI, A.; QUIST-JENSEN, C. A.; DRIOLI, E.; MACEDONIO, F. Evaluation of integrated microfiltration and membrane distillation/crystallization processes for produced water treatment. **Desalination**, v. 434, p. 161–168, 2018.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. New York. 541p.
- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 12, p. 2186–2195, 2012.
- AMMAR, S. H.; AKBAR, A. S. Oilfield produced water treatment in internal-loop airlift reactor using electrocoagulation/flotation technique. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 4, p. 879–885, 2018.
- ARAMAKI, K.; OZAWA, K.; KUNIEDA, H. Effect of Temperature on the Phase Behavior of Ionic–Nonionic Microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 74–78, 1997.
- ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactant Systems**. Chapman & Hall: Londres, 1983. 794p.
- BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, v. 208, n. 1–3, p. 159–168, 2007.
- BAGHERI, M.; ROSHANDEL, R.; SHAYEGAN, J. Optimal selection of an integrated produced water treatment system in the upstream of oil industry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 67–81, 2018.
- BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira. Relatório 4-Tensoativos**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br>>. Acesso em: 29 ago. 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
- BARROS NETO, E. L. **Extração de cobre utilizando microemulsões: Otimização e modelagem**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BAXAMUSA, S.; EHRMANN, P.; ONG, J. Acoustic activation of water-in-oil microemulsions for controlled salt dissolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 366–374, 2018.

BELKACEM, M.; MATAMOROS, H.; CABASSUD, C.; AURELLE, Y.; COTTERET, J. New results in metal working wastewater treatment using membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 106, n. 3, p. 195–205, 1995.

BELLOCQ, A. M.; BIAIS, J.; BOTHOREL, P.; CLIN, B.; FOURCHE, G.; LALANNE, P.; LEMAIRE, B.; LEMANCEAU, B.; ROUX, D. Microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 3–4, p. 167–272, 1984.

BENITO, I.; GARCÍA, M. A.; MONGE, C.; SAZ, J. M. & MARINA, M. L. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 125, p. 221–224, 1997.

BENSADOK, K.; BELKACEM, M.; NEZZAL, G. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. **Desalination**, v. 206, n. 1–3, p. 440–448, 2007.

BERNARDO, L. DI; BRANDÃO, C. C. S.; HELLER, L. PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. **Tratamento de Águas de Abastecimento por Filtração em Múltiplas Etapas**, p. 114, 1999.

BERTHOD, A. Structures physico-chimiques des milieux disperses, micelles émulsions et microémulsions. **Journal de Chimie Physique**, v. 80, p. 407–424, 1983.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building**. Wiley: Nova Jersey, 1978. 653p.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *In*: **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**. Wiley/Royal Statistical Society, v. 13. 270–310, 1951.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BROWN, W. & ZHAO, J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on polystyrene latex particles using dynamic light scattering and zeta potential measurements. **Macromolecules**, v. 26, n. 11, p. 2711–2715, 1993.

CALADO, V. & MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o**

Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 1 ed., 2003. 260p.

CAMPOS, J. C. **Aplicação de Processos Combinados (membrana e biológico) aplicados ao Tratamento de Água de Produção de Petróleo**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

CARVALHO, P. C. A. P.; FOLETTO, E. L.; BARROS NETO, E. L.; CHIAVONE-FILHO, O. Oil Removal From Oilfield Produced Water By Sand Filter. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 10, n. 3, p. 161–170, 2016.

CARVALHO, P. C. de A. P. de. **Tratamento combinado: filtração, adsorção e foto-Fenton da água produzida do petróleo**. 2016. 186f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CARVALHO, R. T. R.; OLIVEIRA, P. F.; PALERMO, L. C. M.; FERREIRA, A. A. G.; MANSUR, C. R. E. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs. **Fuel**, v. 238, p. 75–85, 2019.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. & MOURA, E. F. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, n. 2–4, p. 145–149, 2001.

CASTRO DANTAS, T. N.; NASCIMENTO, Y. Í. F. DO; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. DE A.; MARANHÃO, T. DE A. Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals. **Desalination and Water Treatment (Print)**, v. 111, p. 329–337, 2018.

CAVALCANTE, P. R. M.; MELO, R. P. F.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A. Removal of phenol from aqueous medium using micellar solubilization followed by ionic flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2778–2784, 2018.

CEGLIE, A.; DAS, K. P.; LINDMAN, B. Microemulsion structure in four-component systems for different surfactants. **Colloids and Surfaces**, v. 28, p. 29–40, 1987.

CHAGAS, D. A. **Relação entre concentração de sólidos suspensos e turbidez da água medida com sensor de retroespalhamento óptico**. 2015. 78p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex standard for named vegetable oils**. CODEX STAND 210 (Amended 2003), Roma, Itália, 2003.

COLLINS, A. G. **Geochemistry of oilfield waters**. Nova York: Elsevier, v. 13, 1975. 503p.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). **Resolução n. 392, de 25 de junho**

de 2007. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=6991>>. Acesso em: 18 de setembro de 2018.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). **Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 18 de setembro de 2018.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures-Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 219p.

CORNELL, J. A. Mixture designs. **Data Handling in Science and Technology**, v. 20, p. 739-769, 1998.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C. de & MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: Experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1116–1122, 2005.

COSTA, P. R. F. DA; SILVA, D. R. DA; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; GARCIA-SEGURA, S. Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p. 97–103, 2016.

COSTINE, A.; COX, J.; TRAVAGLINI, S.; LUBANSKY, A.; FAWELL, P.; MISLITZ, H. Variations in the molecular weight response of anionic polyacrylamides under different flocculation conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 176, p. 127–138, 2018.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. 2a ed. São Paulo: Blucher, 2014. 423p.

CURBELO GARNICA, A. I.; CURBELO, F. D. da SILVA; ARAÚJO, D. A. & BRAGA, R. M. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. **Holos**, v. 8, p. 12-31, 2017.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedade e aplicações**. Blucher: São Paulo. 2012. 327p.

DAVIES, J. T. & RIDEAL, E. K. **Interfacial Phenomena**, 2ed. London: Academic Press, 1963.

DEGLON, D. A. The effect of agitation on the flotation of platinum ores. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 8, p. 839–844, 2005.

DEMISSIE, H.; DURAISAMY, R. Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of Sodium dodecyl sulphate surfactant solution. **Journal of Scientific and Innovative Research**, v. 5, n. 6, p. 208–214, 2016.

DESTRÉE, C.; NAGY, J.; JEUNIEAU, L. & NAGY, J. B. Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions. **Advances in Colloid and**

Interface Science, v. 123–126, p. 353–367, 2006.

DING, C.; ZHANG, X.; XIONG, S.; SHEN, L.; YI, M.; LIU, B.; WANG, Y. Organophosphonate draw solution for produced water treatment with effectively mitigated membrane fouling via forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 593, p. 117429, 2020.

DONG, Z.; LU, M.; HUANG, W.; XU, X. Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. **Journal of hazardous materials**, v. 196, p. 123–30, 2011.

DU, X.; ZHANG, Z.; CARLSON, K. H.; LEE, J.; TONG, T. Membrane fouling and reusability in membrane distillation of shale oil and gas produced water: Effects of membrane surface wettability. **Journal of Membrane Science**, v. 567, p. 199–208, 2018.

DURELL, G.; RØE UTVIK, T.; JOHNSEN, S.; FROST, T. & NEFF, J. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the dream model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Marine Environmental Research**, v. 62, n. 3, p. 194–223, 2006.

EATON, A.; RICE, E. & BAIRD, R. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Disponível em https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_4000-6000.pdf > Acesso em: 18 set. 2018.

EBRAHIMI, P. & VILCÁEZ, J. Petroleum produced water disposal: Mobility and transport of barium in sandstone and dolomite rocks. **Science of The Total Environment**, v. 634, p. 1054–1063, 2018.

EKINS, P.; VANNER, R. & FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 13–14, p. 1302–1315, 2007.

ESCUADERO, F. J. O. **Extraction de cations métalliques avec des microémulsions: diagramas de Ppases, modélisation des équilibres, simulation du procédé**. Thèse (Docteur Ingenieur), INP, Toulouse: França, 1987.

EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. **The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet**. 2nd edição. United Kingdom: Wiley VCH, 1999. 672p.

FAKHARIAN, H.; GANJI, H.; NADERIFAR, A. Saline produced water treatment using gas hydrates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4269–4273, 2017.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.

FANUN, M. **Microemulsions: properties and applications**. New York: CRC Press, 2009. 560p.

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

FROST, S. **Analysis of the Brazilian and Argentinian Surfactants Market**, 2013. Disponível em: < <http://www.frost.com/sublib/display-report.do?id=NCA4-01-00-00-00>>. Acesso em: 18 set. 2018.

FUERSTENAU, D. W.; METZGER, P. H.; SEELE, G. D. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. **Engineering and Mining Journal**, v. 158, n. 3, 93–95, 1957.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. 261f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GOMES, A. P. P. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria De Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais**. 2014. 128f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GOMES, F. E. S. **Obtenção de sistemas microemulsionados e estudo de simulação por dinâmica molecular de sistemas micelares objetivando a veiculação de produtos naturais bioativos**. 2010. 174f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GRADZIELSKI, M. Recent developments in the characterisation of microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 13, n. 4, p. 263–269, 2008.

GRIFFIN, W. C. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 5, p. 249-256, 1954.

GRIFFIN, W. C. Classification of surface-active agents by “HLB”. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 1, p. 311-326, 1949.

GRIZOTTO, R. K.; BRUNS, R. E.; AGUIRRE, J. M. de & BATISTA, G. Otimização via metodologia de superfície de respostas dos parâmetros tecnológicos para produção de fruta estruturada e desidratada a partir de polpa concentrada de mamão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 1, p. 158–164, 2005.

GUO, F.; LI, H.; ZHANG, Z.; MENG, S.; LI, D. Reversed micelle formation in a model liquid–liquid extraction system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 2, p. 605–610, 2008.

HADANE, A.; KHAMAR, L.; BENJELLOUN, S.; NOUNAH, A. Hydrodynamic study

of a phosphate flotation cell by CFD approach. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 135, p. 190–203, 2019.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium–Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 768 p.

HENRIQUE, J. M. de M. **Composição e tratamento da água produzida de petróleo no desempenho de sementes de alface e gergelim**. 2017. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

HERNANDEZ, H. W.; EHLERT, W.; TRABELSI, S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions. **Fuel**, v. 237, p. 398–404, 2019.

HINZE, W. L. Use of Surfactant and Micellar Systems in Analytical Chemistry. *In: Solution Chemistry of Surfactants*. Boston: Springer New York, 1979. p. 79–127.

HOAR, T. P. & SCHULMAN, J. H. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. **Nature**, v. 152, n. 3847, p. 102–103, 1943.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2002.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157–177, 2014.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J. & NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 72, p. 1525, 1976.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018.

JÓDAR-REYES, A. B.; MARTÍN-RODRÍGUEZ, A.; ORTEGA-VINUESA, J. L. Effect of the ionic surfactant concentration on the stabilization/destabilization of polystyrene colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 248–257, 2006.

JUDD, S.; QIBLAWAY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A.; BACH, S. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241–246, 2014.

KAHLWEIT, M.; STREY, R. & BUSSE, G. Microemulsions: A qualitative thermodynamic approach. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 3881–3894, 1990.

KEMPPAINEN, K.; SUOPAJÄRVI, T.; LAITINEN, O.; ÄMMÄLÄ, A.; LIIMATAINEN, H.; ILLIKAINEN, M. Flocculation of fine hematite and quartz suspensions with anionic cellulose nanofibers. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 256–266, jul. 2016.

- KRAFFT, F. & WINGLOW, H. Ueber das Verhalten der fettsauren Alkalien und der Seifen in Gegenwart von Wasser III. Die Seifen als Krystalloide. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 28, p. 2566-2573, 1985.
- KUMAR, B.; TIKARIHA, D.; GHOSH, K. K. Effects of Electrolytes on Micellar and Surface Properties of Some Monomeric Surfactants. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 265–271, 2012.
- LAWRENCE, M. J. & REES, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems Advanced Drug Delivery Reviews. **Advanced Drug Delivery Review**, v. 45, n. 1, p. 89-121, 2000.
- LEUNG, R. & SHAH, D. O. Solubilization and phase equilibria of water-in-oil microemulsions. II. Effects of alcohols, oils, and salinity on single-chain surfactant systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 120, n. 2, p. 330–344, 1987.
- LI, G.; BAI, B.; CARLSON, K. H. Characterization of solids in produced water from wells fractured with recycled and fresh water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 144, p. 91–98, 2016.
- LOFTHUS, S.; ALMÁS, I. K.; EVANS, P.; PELZ, O.; BRAKSTAD, O. G. Biodegradation in seawater of PAH and alkylphenols from produced water of a North Sea platform. **Chemosphere**, v. 206, p. 465–473, 2018.
- LU, H.; LIU, Y. QIAN; CAI, J. BO; XU, X.; XIE, L. SHENG; YANG, Q.; LI, Y. XI; ZHU, K. Treatment of offshore oily produced water: Research and application of a novel fibrous coalescence technique. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 178, p. 602–608, 2019.
- MAIA, L. C. C.; JAMBO, H. C. M.; GOMES, J. A. da C. P.; MAIA, L. C. C.; JAMBO, H. C. M. & GOMES, J. A. da C. P. Tratamento eletroquímico de efluentes industriais - alternativa para a remoção de contaminantes e potencial aproveitamento de H₂. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, p. 1-10, 2018.
- MARQUIS, P. Turbidity and Suspended as Measures of Water Quality. **Streamline Watershed Management Bulletin**, v. 9, p. 21-23, 2005.
- MARTI, M. J.; RICO, I.; ADER, J. C.; SAVIGNAC, A. de & LATTES, A. Synthèse d'azotures d'alkyles a longues chaines et etude de leur agregation en solution dans le formamide. **Tetrahedron Letters**, v. 30, n. 10, p. 1245–1248, 1989.
- MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, S. K. S.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. **Separation and Purification Technology**, v. 191, p. 161–166, 2018.
- MENDONÇA, E. T. R.; ARAUJO, C. M. B. de; FILHO, O. C. & SOBRINHO, M. A. da M. Evaluation of Produced Water Treatment Using Advanced Oxidation Processes and Sodium Ferrate (VI). **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 11, n. 2, p. 135–140, 2017.

MENESES, C. G. R. **Evolução da biodegradabilidade da matéria orgânica em um sistema de lagoas de estabilização**. 2006. 127f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MENESES, Y. M. S. **Remoção de HPA em água produzida utilizando sistema microemulsionado**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MENESES, Z. I. **Extração de boro de água produzida sintética por sistema microemulsionado**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOHAJERI, E. & NOUDEH, G. D. Effect of temperature on the critical micelle concentration and micellization thermodynamic of nonionic surfactants: Polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 2268–2274, 2012.

MONDAL, S. & WICKRAMASINGHE, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 322, n. 1, p. 162–170, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. 2 ed. ed. Rio de Janeiro, 1998. 150p.

MOTA, A. L. N.; NETO, L. G. L.; FOLETTTO, E. L.; CHIAVONE-FILHO, O. & NASCIMENTO, C. A. O. do. Analysis of solar and artificial UVA irradiations on the photo-Fenton treatment of phenolic effluent and oilfield produced water. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–10, 2018.

MOTTA, A. R. P. DA; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M. & BRANCO, L. DA P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15–26, 2013.

MOURA, M. C. P. A.; DANTAS NETO, A. A.; PERES, A. E. C.; NEITZKE, P. R. M. C.; CASTRO DANTAS, T. N. Microemulsion and nanoemulsion applied to iron ore flotation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2978-2986, 2019.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids**. Nova York: John Wiley & Sons, 1999. 393p.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, C. D.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Nova Jersey: Wiley, 2002. 856p.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. **Produced Water**. New York: Springer New York, 2011. p. 3–54.

- NEPOMUCENA, T. M. **Análise da crista em experimentos de misturas com restrição na variância de predição**. 2013. 151f. Tese (Doutor em Estatística e Experimentação Agropecuária) - Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- NUNES, S. K. S.; CASTRO DANTAS, T. N.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; GRIMALDI, M. C. & MOURA, M. C. P. A. Treatment of Oilfield Produced Water: a Cleaner Process for Producing Sodium Carbonate (Soda Ash). **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 7, n. 1, p. 31–41, 2013.
- OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 20, n. 2, p. 9–15, jun. 2011.
- OLIVEIRA, R. C. G. & OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar. **Boletim técnico Petrobras**, v. 43, n. 2, 129-136, 2000.
- OVERBEEK, J. T. G. The First Rideal Lecture. Microemulsions, a field at the border between lyophobic and lyophilic colloids. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 65, p. 7-19, 1978.
- OZGUN, H.; ERSAHIN, M. E.; ERDEM, S.; ATAY, B.; KOSE, B.; KAYA, R.; ALTINBAS, M.; SAYILI, S.; HOSHAN, P.; ATAY, D.; EREN, E.; KINACI, C.; KOYUNCU, I. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 8, p. 1576–1583, 2013.
- PATIENCE, G. S. **Experimental Methods and Instrumentation for Chemical Engineers**. Amesterdã: Elsevier, 2013. 416p.
- PATÓN-MORALES, P.; TALENS-ALESSON, F. I. Flocculation of anionic surfactant micelles in the presence of hydrocarbons. **Colloid & Polymer Science**, v. 278, n. 7, p. 697–700, 2000.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. USA: McGraw-Hill, 2008. 8 ed.
- PONTES, J. P. S. D. **Tratamento eletroquímico de água produzida sintética para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2010. 72f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- PREISS, U. P.; EIDEN, P.; ŁUCZAK, J.; JUNGNICHEL, C. Modeling the influence of salts on the critical micelle concentration of ionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 412, p. 13–16, 2013.
- PRINCE, L. M. **Microemulsions Theory and Practice**. New Jersey: Elsevier, 1977. 192p.

- RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de reatores eletroquímicos para remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fenol e BTEX em água produzida**. 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- REIS, M. J. dos. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- RICCARDI, E.; TICHELKAMP, T. Calcium ion effects on the water/oil interface in the presence of anionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 573, p. 246–254, 2019.
- ROBB, I. D. (ED.). **Microemulsions**. Boston: Springer US, 1982. 259p.
- RODRIGUES, R. P. **Utilização da metodologia de superfície de resposta para otimização de modelos de simulação a eventos discretos**. 2015. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.
- ROSANO, H. L.; CLAUSSE, M.; Colloid and surface science symposium (59TH : 1985 : POTSDAM, N. Y.; International conference on surface and colloid science) 5th : 1985: Potsdam, N. Y. **Microemulsion systems**. M. Dekker, 1987.
- ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2nd ed. Nova York: John Wiley & Sons. 1989. 455p.
- ROSSI, C. G. F. T.; CASTRO DANTAS, T. N. de; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para a aplicabilidade industrial. **Revista de Ciências Exatas**, v. 26, n. 1–2, p. 22, 2007.
- RUBIO, J.; SOUZA, M. & SMITH, R. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 3, p. 139–155, 2002.
- SABRY, R.; HAFEZ, A.; KHEDR, M.; EL-HASSANIN, A. Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I. **Desalination**, v. 212, n. 1–3, p. 165–175, 2007.
- SANDLER, S. I. Chemical and engineering thermodynamics. New York: Ed. John Willey. 1989. 2a ed.
- SANTOS, A. S.; MARQUES, A. M. T.; PALERMO, L. C. M.; MANSUR, C. R. E. Influence of molar mass of partially hydrolyzed polyacrylamide on the treatment of produced water from enhanced oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 584, p. 124042, 2020.
- SANTOS, I. C. V. M.; MARTELLOTTI, R. R.; OLIVEIRA, P. F.; MANSUR, C. R. E. Development of microemulsions to reduce the viscosity of crude oil emulsions. **Fuel**, v. 210, p. 684–694, 2017.

SCHEFFE, H. Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 21, n. 1, p. 344-360, 1958.

SCHEFFE, H. **The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures** **Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)**.

Wiley Royal Statistical Society, 1963. Disponível em:

<<https://www.jstor.org/stable/2984294>>. Acesso em: 7 set. 2018.

SCHICK, M. J. Effect of temperature on the critical micelle concentration of nonionic detergents. Thermodynamics of micelle formation 1. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 9, p. 1796–1799, 1963.

SCHOTT, H. Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 189, n. 1, p. 117–122, 1997.

SCHULMAN, J. H. & MONTAGUE, J. M. Trans Faraday Soc. In: SCRIVEN, L. E. **Micellization, solubilization and microemulsions**. New York: Plenum Press, vol. II, n. 42B, p. 165, 1977.

SEDDON, J. M., SQUIRES, A. M., CONN, C. E., CES, O., HERON, A. J., MULET, X., SHEARMAN, G. C., TEMPLER, R. H. Pressure-jump X-ray studies of liquid crystal transitions in lipids. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 364, n. 1847, p. 2635-2655, 2006.

SILVA, D. C. da. **Tratamento por sistemas microemulsionados da borra gerada na flotação de água oleosa de petróleo**. 2018. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, D. C.; LOPES, I. A.; SILVA, L. J. S.; LIMA, M. F.; BARROS FILHO, A. K. D.; VILLA-VÉLEZ, H. A.; SANTANA, A. A. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 419–428, 2019a.

SILVA, D. C.; SANTOS LUCAS, C. R.; MORAES JUVINIANO, H. B.; ALENCAR MOURA, M. C. P.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102934, 2019b.

SILVA, S. S. da. **Integração dos Processos de Flotação e Foto-Fenton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo**. 2013. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, S. S. da; CHIAVONE-FILHO, O.; BARROS NETO, E. L. de & FOLETTTO, E. L. Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 257–263, 2015a.

SILVA, S. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; BARROS NETO, E. L. DE; FOLETTO, E. L. Oil removal of oilfield-produced water by induced air flotation using nonionic surfactants. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 7, p. 1802–1808, 2015b.

SISKA, J. Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps, **Hydrometallurgy**, v. 76, p. 155-172, 2005.

SOSA-FERNANDEZ, P. A.; POST, J. W.; BRUNING, H.; LEERMAKERS, F. A. M.; RIJNAARTS, H. H. M. Electrodialysis-based desalination and reuse of sea and brackish polymer-flooding produced water. **Desalination**, v. 447, p. 120–132, 2018.

STEWART, M. & ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual**. Amesterdã: Elsevier, 1ed. 2011. 244p.

STOKES, R. J. & EVANS, D. F. **Fundamentals of interfacial engineering**. United Kingsom: Wiley – VCH Inc. 1997. 736p.

SUDMALIS, D.; SILVA, P. DA; TEMMINK, H.; BIJMANS, M. M.; PEREIRA, M. A. Biological treatment of produced water coupled with recovery of neutral lipids. **Water Research**, v. 147, p. 33–42, 2018.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. United Kingdom: Wiley-VHC. 2005. 646 p.

TAKEUCHI, K.; KITAZAWA, H.; FUJISHIGE, M.; AKUZAWA, N.; ORTIZ-MEDINA, J.; MORELOS-GOMEZ, A.; CRUZ-SILVA, R.; ARAKI, T.; HAYASHI, T. & ENDO, M. Oil removing properties of exfoliated graphite in actual produced water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 226–231, 2017.

TALENS, F. I.; PATÓN, P.; GAYA, S. Micelar Flocculation of Anionic Surfactants. **Langmuir**, v. 14, n. 18, p. 5046–5050, 1998.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 455–470, 2002.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2001. 272p.

THOMKE, S.; HIPPEL, E. VON & FRANKE, R. Modes of experimentation: An innovation process - And competitive - Variable. **Research Policy**, v. 27, n. 3, p. 315–332, 1998.

TREYBAL, R. E. **Liquid Extraction**. 1 ed. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1951.

VALE, T. Y. F. **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para recuperação de petróleo**. 2009. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

VANJARA, A. K. & DIXIT, S. G. Formation of Mixed Aggregates at the Alumina-Aqueous Surfactant Solution Interface. **Langmuir**, v. 11, n. 7, p. 2504–2507, jul. 1995.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 154–163, 2011.

VEIL, J. A. Produced Water Management Options and Technologies. *In: **Produced Water***. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 537–571.

VIANA, F. F.; CASTRO DANTAS, T. N.; ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS NETO, A. A. & SILVA, M. S. Aged oil sludge solubilization using new microemulsion systems: Design of experiments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 44–50, 2015.

WINSOR, P. A. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions. **Chemical Reviews**, v. 68, n. 1, p. 1–40, 1968.

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 376, 1948.

XU, J.; SRIVATSA BETTAHALI, N. M.; CHISCA, S.; KHALID, M. K.; GHAFFOUR, N.; VILAGINES, R.; NUNES, S. P. Polyoxadiazole hollow fibers for produced water treatment by direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 432, p. 32–39, 2018.

XU, J.; SRIVATSA BETTAHALI, N. M.; CHISCA, S.; KHALID, M. K.; GHAFFOUR, N.; VILAGINES, R.; NUNES, S. P. Polyoxadiazole hollow fibers for produced water treatment by direct contact membrane distillation. **Desalination**, v. 432, p. 32–39, 2018.

YAN, L.; WANG, Y.; LI, J.; MA, H.; LIU, H.; LI, T. & ZHANG, Y. Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. **Desalination**, v. 341, p. 87–93, 2014.

YANG, Y.; RAZA, A.; BANAT, F.; WANG, K. The separation of oil in water (O/W) emulsions using polyether sulfone & nitrocellulose microfiltration membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 113–117, 2018.

YAO, M.; NAN, J. & CHEN, T. Effect of particle size distribution on turbidity under various water quality levels during flocculation processes. **Desalination**, v. 354, p. 116–124, 2014.

YOST, E. E.; STANEK, J.; DEWOSKIN, R. S. & BURGOON, L. D. Overview of Chronic Oral Toxicity Values for Chemicals Present in Hydraulic Fracturing Fluids, Flowback, and Produced Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 9, p. 4788–4797, 2016.

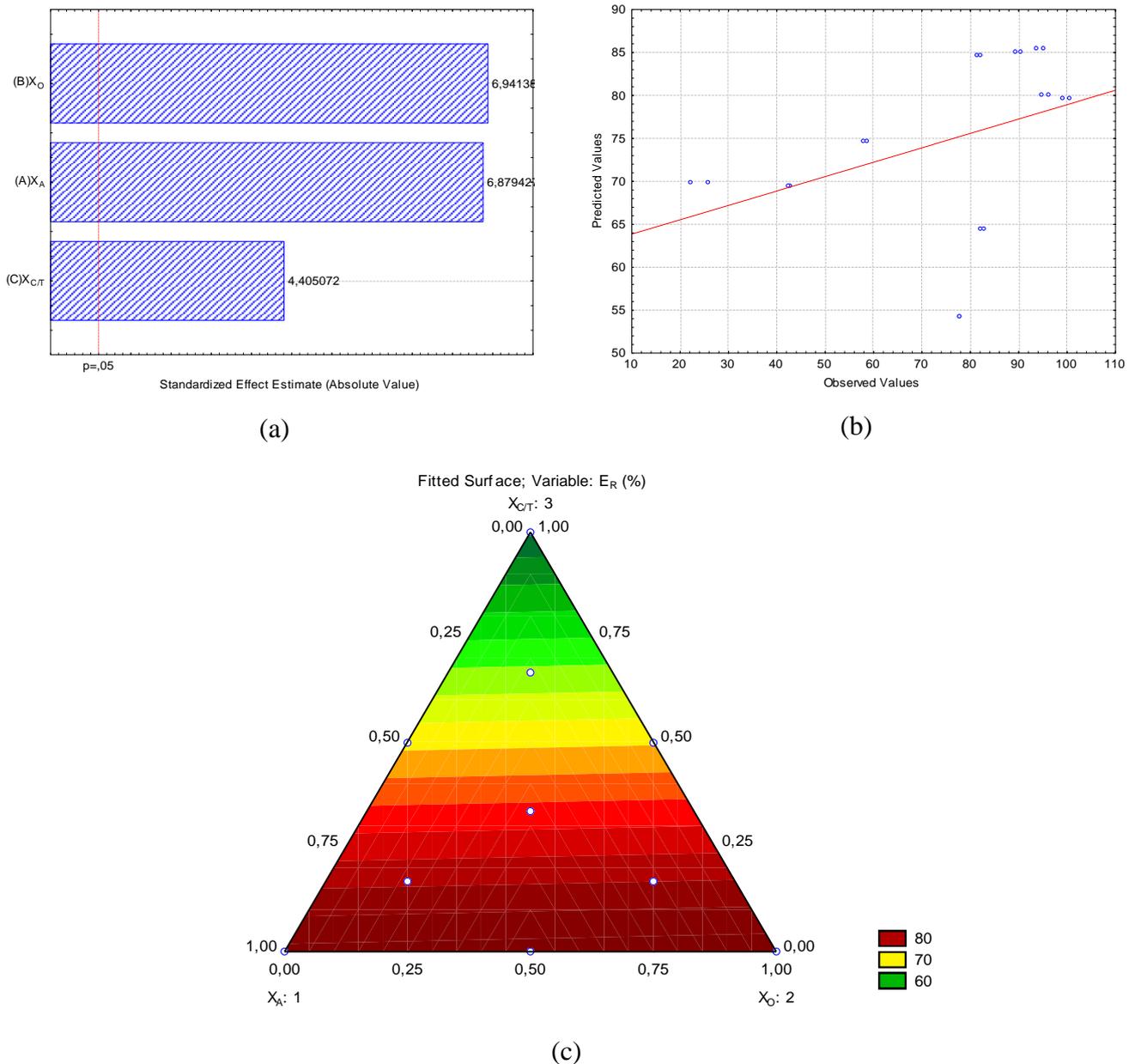
ZHU, R.; YANG, C.; ZHOU, M. & WANG, J. Industrial park wastewater deeply treated and reused by a novel electrochemical oxidation reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 427–433, 2015.

ZSIRAI, T.; QIBLAWEY, H.; BUZATU, P.; AL-MARRI, M.; JUDD, S. J. Cleaning of ceramic membranes for produced water filtration. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 166, p. 283–289, 2018.

APÊNDICES

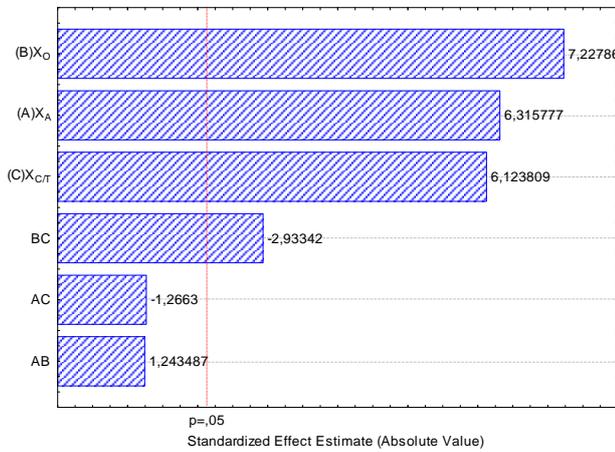
APÊNDICE A

Figura A.1 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo linear) para a eficiência de extração de óleo (%E_R) para o sistema contendo Dissolvan + Álcool Isoamílico + QAV + APO.

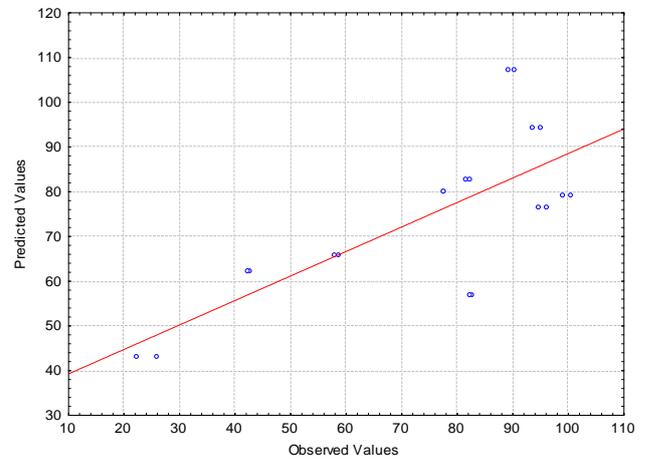


Fonte: Próprio autor (2021).

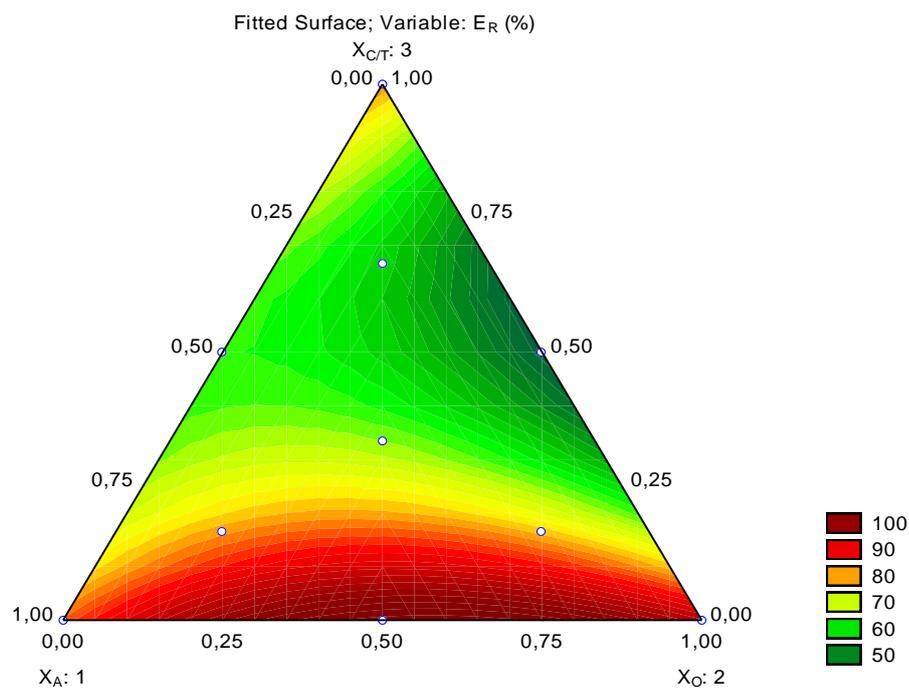
Figura A.2 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo quadrático) para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para o sistema contendo Dissolvan + Álcool Isoamílico + QAV + APO.



(a)



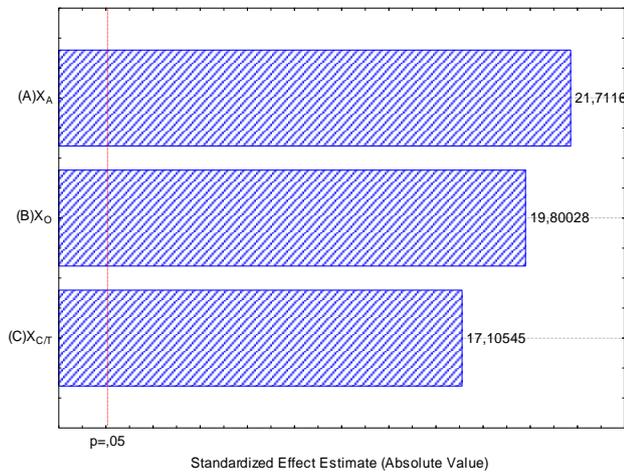
(b)



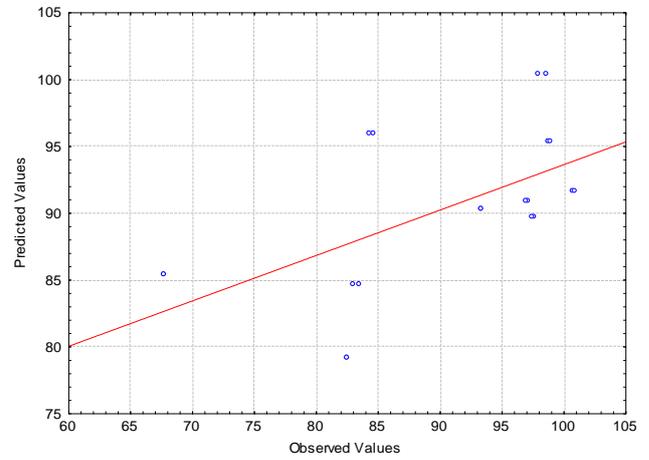
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

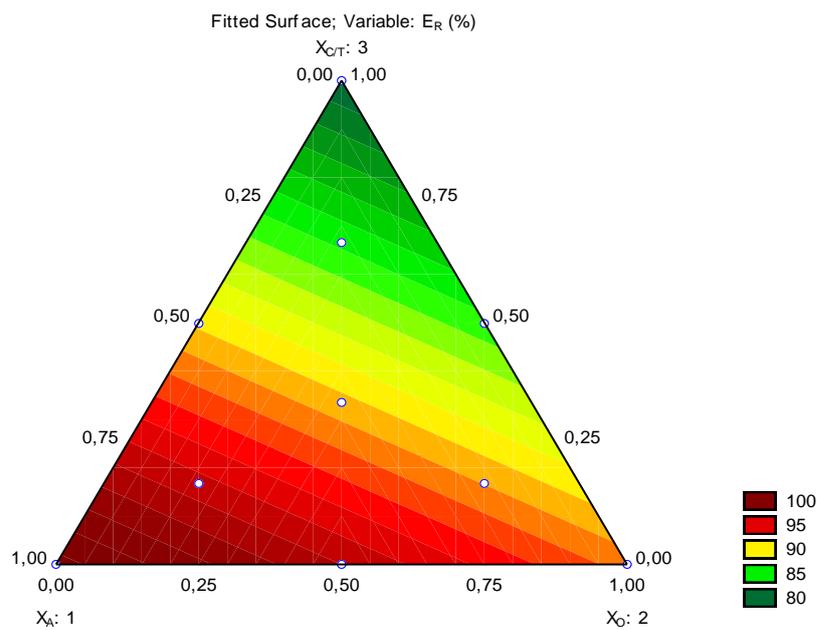
Figura A.3 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo linear) para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para o sistema contendo Lipesa + Álcool Isoamílico + QAV + APO.



(a)



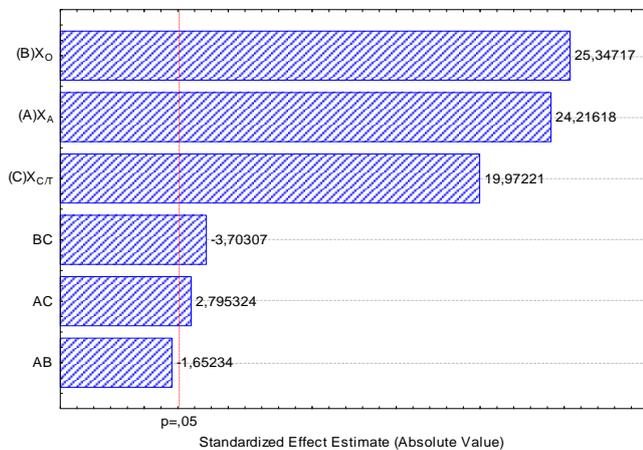
(b)



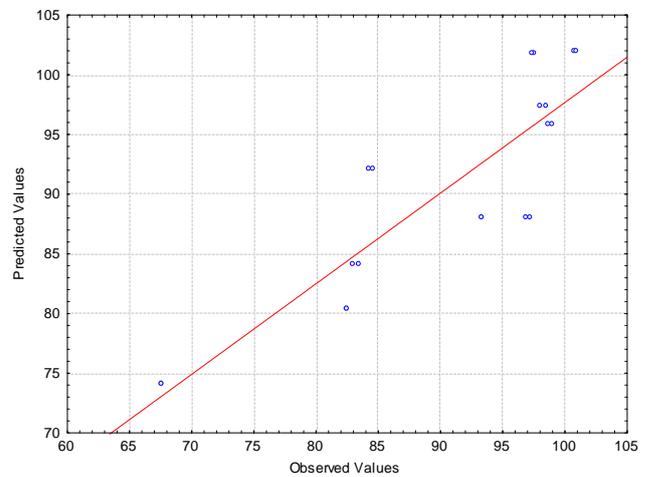
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

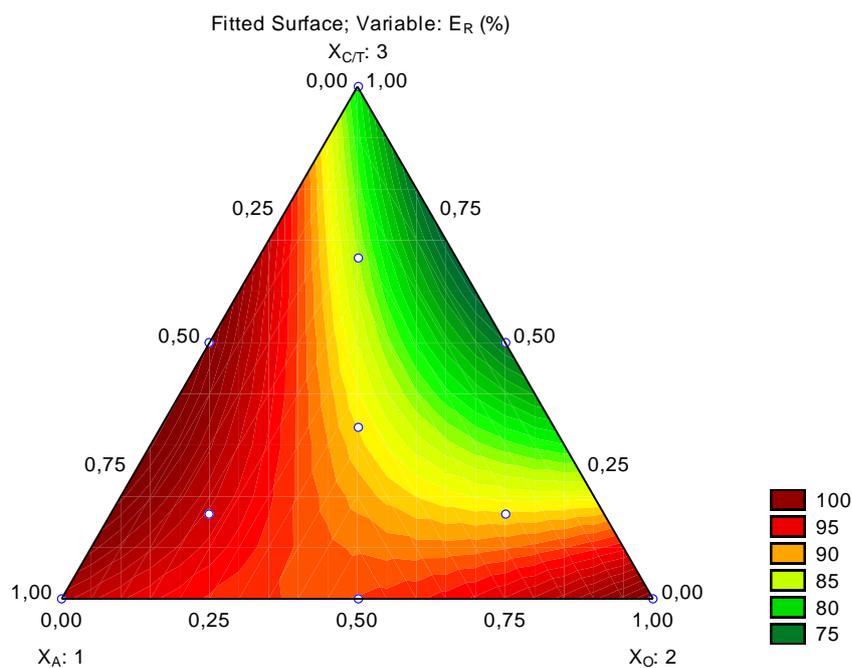
Figura A.4 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo quadrático) para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para o sistema contendo Lipesa + Álcool Isoamílico + QAV + APO.



(a)



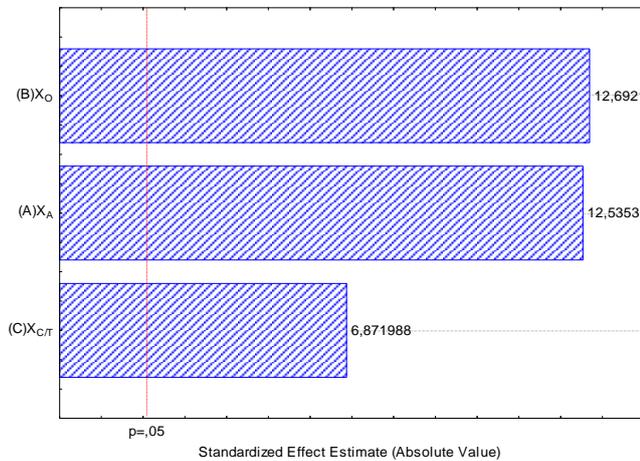
(b)



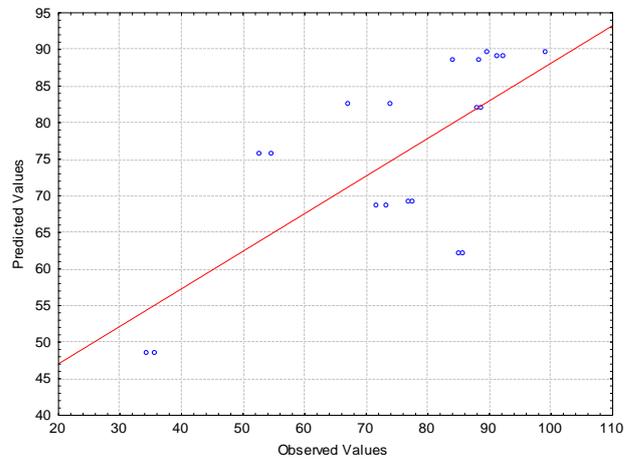
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

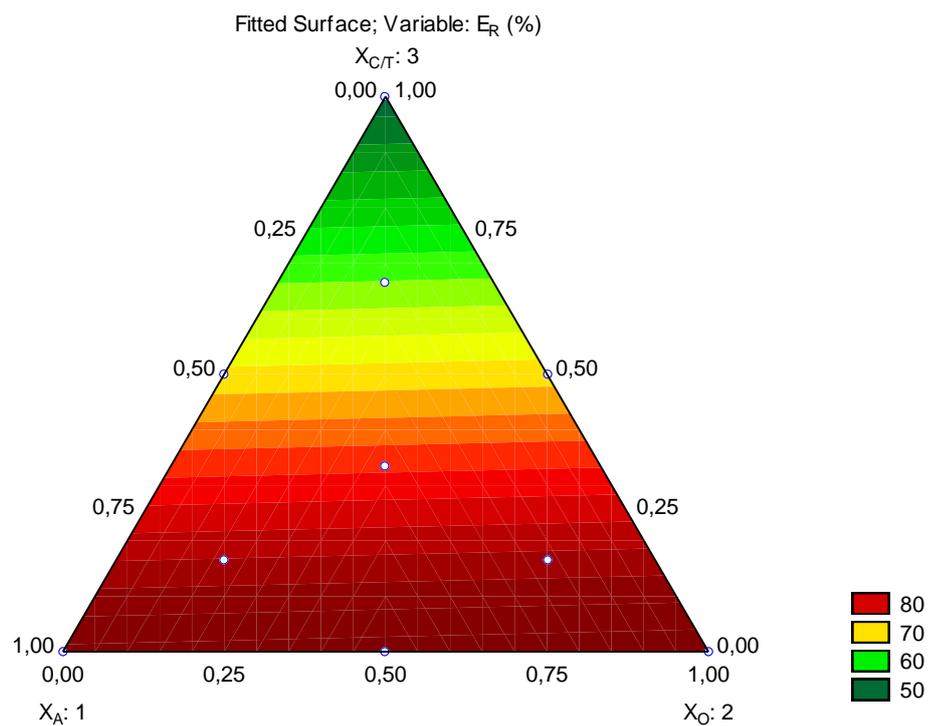
Figura A.5 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo linear) para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para o sistema contendo Dissolvan + 1-Butanol + QAV + APO.



(a)



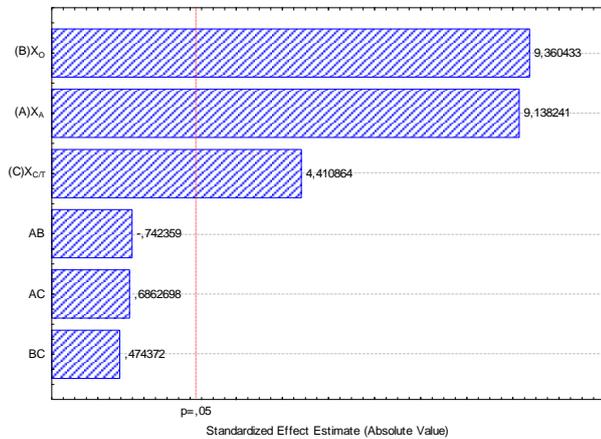
(b)



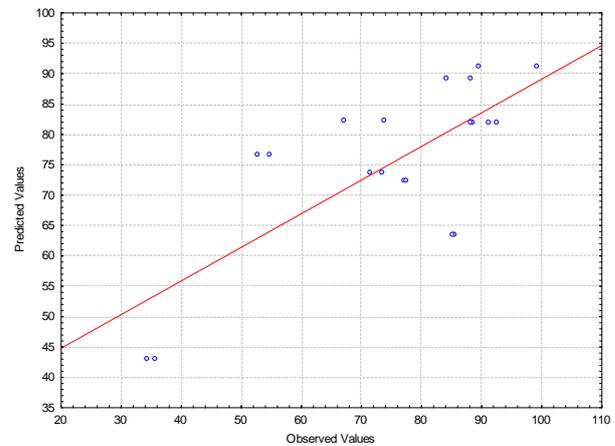
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

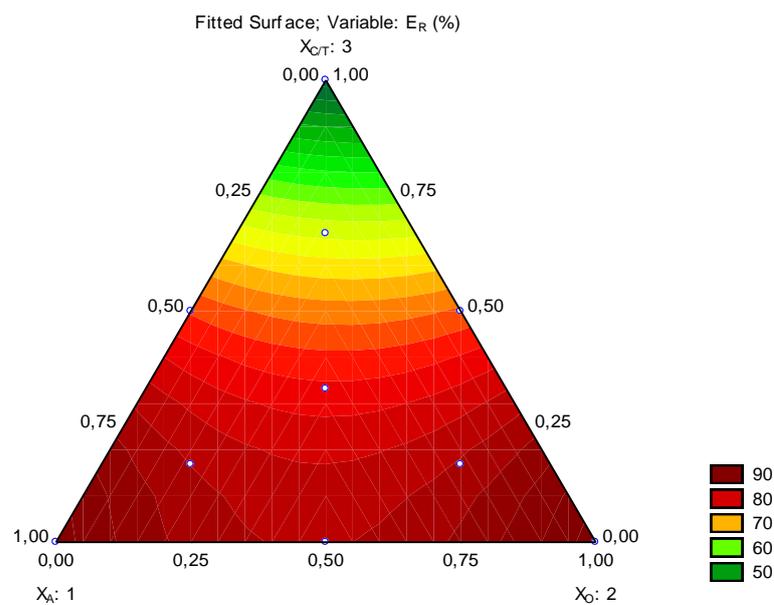
Figura A.6 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo quadrático) para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para o sistema contendo Dissolvan + 1-Butanol + QAV + APO.



(a)



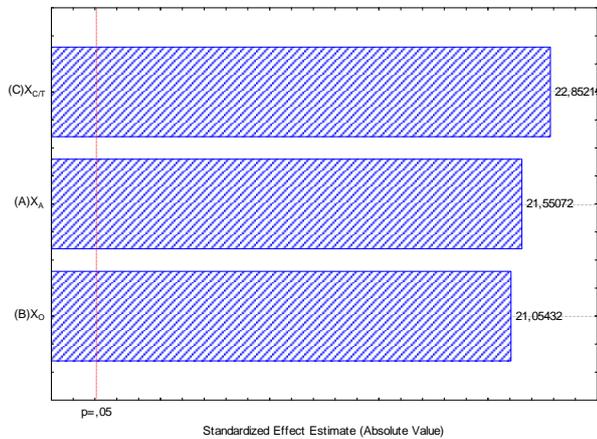
(b)



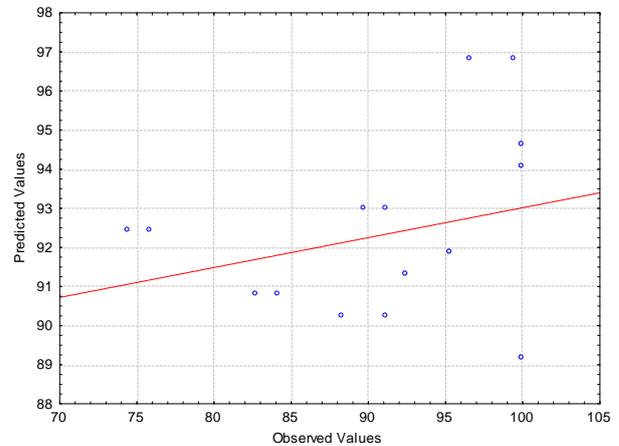
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

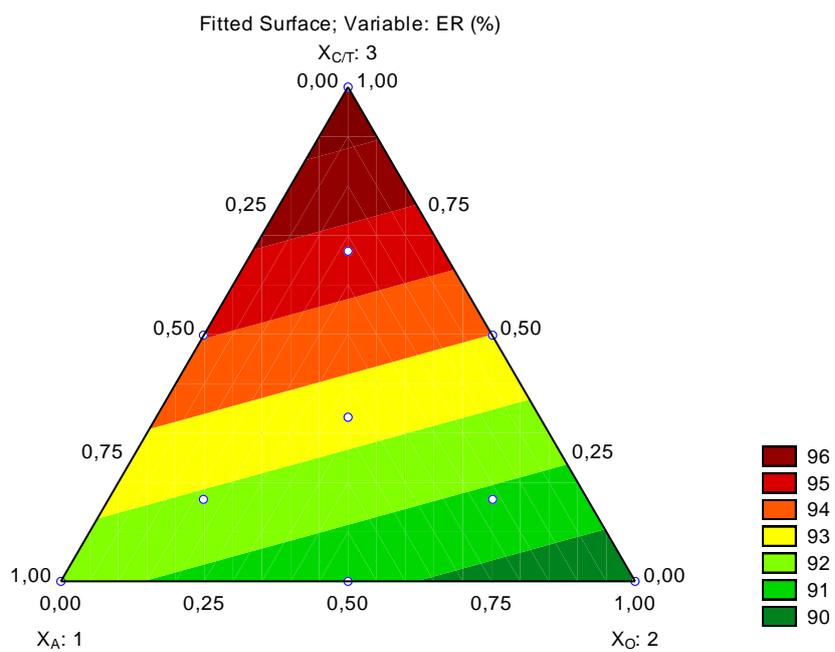
Figura A.7 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo linear) para a eficiência de extração de óleo (%ER) para o sistema contendo Lipesa + 1-Butanol + QAV + APO.



(a)



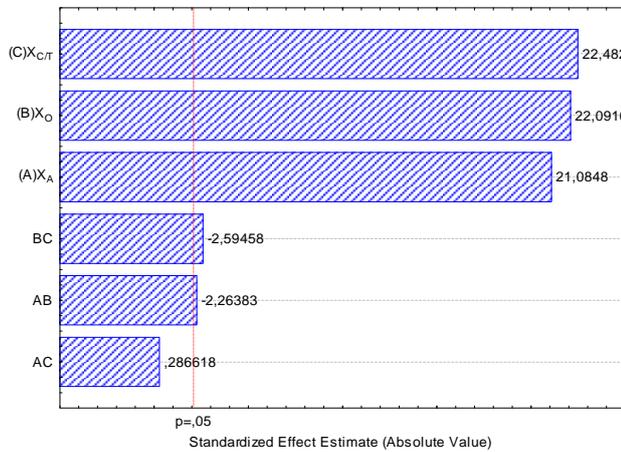
(b)



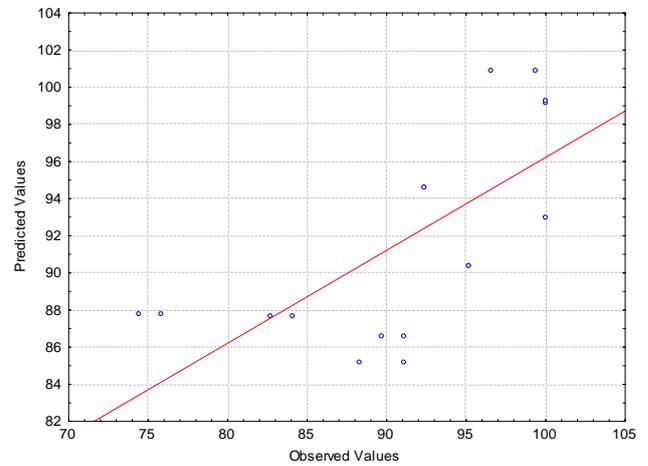
(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

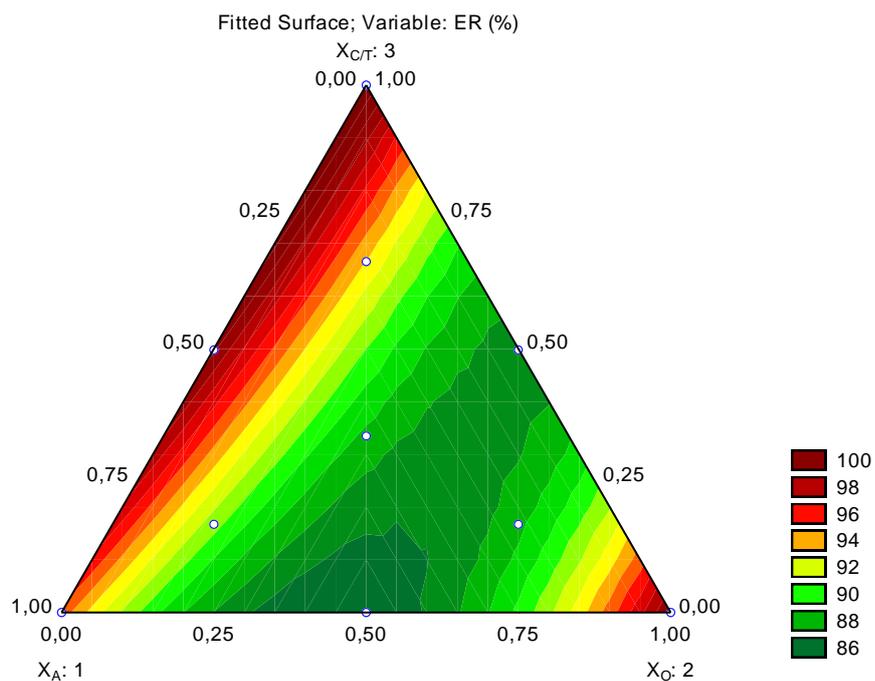
Figura A.8 - (a) Diagrama de Pareto, (b) Valores experimentais vs valores calculados e, (c) superfície de resposta representando as áreas de domínio da rede Scheffe (modelo quadrático) para a eficiência de extração de óleo (%ER) para o sistema contendo Lipesa + 1-Butanol + QAV + APO.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor (2021).

Available online at www.sciencedirect.com

jmr&t
Journal of Materials Research and Technology
www.jmrt.com.br



Original Article

Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil

Dennys Correia da Silva^a, Alcides de Oliveira Wanderley Neto^b,
Antônio Eduardo Clark Peres^{c,*}, Afonso Avelino Dantas Neto^a,
Tereza Neuma Castro Dantas^a

^a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Graduate Program in Chemical Engineering, Senador Salgado Filho Ave, Campus Universitário Lagoa Nova, 59.072-970, Natal/RN, Brazil

^b Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Chemistry Institute, Senador Salgado Filho Ave, Campus Universitário Lagoa Nova, 59.072-970, Natal/RN, Brazil

^c Universidade Federal de Minas Gerais, 6627 Antônio Carlos Ave, 31270-901, Pampulha, Belo Horizonte/MG, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 October 2019

Accepted 20 February 2020

Available online 9 March 2020

Keywords:

Oily produced water

Babassu coconut oil

Oil recovery

Wastewater treatment

Surfactants

ABSTRACT

Oil and gas productions yield a by-product designated as produced water (PW). The high oil content of this effluent prevents its disposal or reuse. This study presents a novel alternative for the removal of oil from produced water using saponified babassu coconut oil (SBCO), as the ionic surfactant part which captures the oil by micellar solubilization, followed by ionic flocculation with Ca^{2+} ions. A factorial experimental design was applied to optimize the oil removal (RE) process. The experiments investigated the influence of SBCO + CaCl_2 concentration, temperature (T), and stirring speed (ω). Extraction Percentages (RE) in the range from 64.901% to 88.444% were achieved. Subsequently, the influence of pH, CaCl_2 /surfactant ratio and oil removal kinetics in the highest RE% system were evaluated, whereby for $\text{pH} > 7$, (calcium chloride/surfactant) ratio of 1:1, and 15 min of stirring, the RE obtained was 100%. The same maximum removal result was obtained using a microemulsion containing SBCO. Thus, it can be affirmed that the application of ionic flocculation using SBCO is an efficient technique in the treatment of PW.

© 2020 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. Introduction

The activities performed by oil industries, besides being responsible for the production of hydrocarbons (oil and gas), can generate environmentally harmful effluents such as pro-

duced water (PW) [1]. Produced water is an effluent with high salinity and content of organic compounds. The composition of the produced water depends on the natural geological formation where water has accumulated (connate water) and the amount of water that is often injected into wells to increase oil recovery, becoming contaminated in the process [2,3]. Usually,

* Corresponding author.

E-mails: dennys.silva19@gmail.com (D.C. Silva), alcideswanderley@hotmail.com (A.O. Wanderley Neto), aecperes@demet.ufmg.br (A.E. Peres), aadantas@nupeg.ufrn.br (A.A. Dantas Neto), tereza@eq.ufrn.br (T.N. Castro Dantas).

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.075>

2238-7854/© 2020 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

large amounts of PW are generated during oil and gas production. The volume of produced water generated is three times greater than the volume of oil and natural gas obtained [4,5].

Being an effluent that can be harmful to the environment and human health, great emphasis has been given in recent years to the treatment of produced water for proper disposal or reuse [6]. Methods such as photo catalysis, membrane technology and microbial cells [7–9] have been promising in this scenario, but the use of flotation and coagulation/flocculation is still widely used due to its low operating cost and high oil removal rate [10–12].

Coagulation is a physicochemical process that decreases the repulsive potential of the electrical double layer of colloids, allowing colloidal microparticles to develop and agglomerate into larger particles [13]. Thus, these particles collide with each other forming larger structures [14]. This process usually occurs with the addition of chemicals known as coagulants and flocculants, which are water soluble and classified in terms of charge as cationic, anionic or non-ionic [15,16]. These substances upon contact with bivalent or trivalent metal ions form a complex insoluble in water [17]. Cations such as Ba^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} have a strong tendency to bind to the polar part of surfactant, while oil present in the medium is captured by the nonpolar part of the surfactant, precipitated together with insoluble complex and removed out of the medium by filtration [18]. Thus, the higher the amount of oil present in the medium, the greater will be the demand of the amount of surfactants and cations present for the removal of non polar organic substances [19]. Some studies suggest carboxylic acid salts for the removal of metals and oil [20–22], but there is no information in the literature on the use of saponified babassu coconut oil (SBCO) for this purpose.

The babassu coconut (*Attalea speciosa*) belongs to one of the most abundant palm trees in northern and northeastern Brazil, producing up to 15.6 tons of fruits per hectare/year [23]. The oil contains natural oxidants such as carotenoids and tocopherol, being composed in greater quantity by oleic acid (c9-18; 75.7%) [24,25]. The oil represents 7% of the fruit total weight and is currently being used for various research purposes as a source of energy production and in the food and cosmetics industry [26–28]. In addition, coconut mesocarp is a material also used in the production of ethanol [29] and bioactive film coating [30], which shows a wide variety of utility of such fruit.

Microemulsions are systems of high stability and low interfacial tension at low surfactant concentrations, and stand out for their ability to combine large amounts of two immiscible liquids into a single macroscopically homogeneous phase and exhibit a large interfacial area between the micro heterogeneous phases, being able to solubilize polar and non-polar substances. They are formed by two immiscible fluids, usually oil and water, stabilized by surfactant molecules, either pure or in combination with a co-surfactant that can be a short-chain alcohol [31,32]. Moreover, they are thermodynamically stable systems with 10–300 nm droplet diameter [33].

This paper presents a new study for removal of oil from produced water using soap obtained from saponified babassu coconut oil (SBCO), which will be used in its pure form and in a microemulsion formulation, being aided by calcium chloride in the flocculation process.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The industrially produced water was collected from a three-phase separator from the effluent treatment refinery in Guamaré, RN/Brazil, which presents the most abundant Na^+ ion (1510 mgL^{-1}) and small quantities of Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , K^+ and Mg^{2+} ions ($< 0.001 \text{ mgL}^{-1}$), while the oil and greases content (OGC) was in the range $100\text{--}150 \text{ mgL}^{-1}$. Synthetic oily produced water (OPW) with 1510 mgL^{-1} sodium chloride (NaCl – 99%, Vetec) and 150 mgL^{-1} crude oil (PETROBRAS) was used. The other metals were not used, because they were present in low concentrations. After preparation, the synthetic water had a pH of 7.4.

The soap (SBCO) was obtained by mixing babassu coconut oil, ethyl alcohol (Synth, 99.5%) and sodium hydroxide (Synth, 100%), as suggested by Moretto and Fett [34]. Sodium hydroxide (dissolved in water) and ethyl alcohol were added to the babassu oil. After two hours of refluxing, the mixture was transferred to a beaker, where heating was continued until the volatile fractions (ethyl alcohol and water) evaporated.

SBCO was used as surfactant, iso-amyl alcohol (3-methyl-1-butanol) ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ – 98.5%, Vetec) as co-surfactant, aviation kerosene (PETROBRAS) as oil phase (OP) and distilled water or OPW as aqueous phase (AP) were used to obtain the microemulsions. The co-surfactant/surfactant ratio (iso-amyl alcohol/SBCO) was 1 (C/S=1), since this was the minimum ratio found for the entire SBCO to be fully solubilized in the system.

2.2. Methods

2.2.1. Critical micellar concentration of SBCO in different aqueous phases

On adding surfactant to the aqueous phase, the monomers solubilize within the solution and migrate to the liquid-gas interface with increasing concentration. After reaching saturation at the interface, the surfactants self-organize and return to the solution in form of micellar aggregates [35]. The amount of surfactant for micelle formation is called critical micellar concentration (CMC).

The CMC of SBCO was determined in distilled water, NaCl saline water at 1510 mgL^{-1} and in produced water (OPW) containing 1510 mgL^{-1} of NaCl and 150 mgL^{-1} of oil. The QC6000 equipment (SensaDyne Instruments) was used for surface tension determination by the maximum bubble pressure method. The CMC values were determined at the inflection point of the curve in the graph of the surface tension as function of the concentration, at the temperature of $27 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.2.2. Flocculation system

After the addition of soap to the oily produced water (OPW), anhydrous calcium chloride for analysis (CaCl_2 , 96% – Hexis Científica) was added under stirring to obtain flakes, which were separated by filtration (1–2 μm paper, $\varnothing = 11 \text{ cm}$). The next steps were collecting 2 g of the filtrate, adding 1 g of n-

Table 1 – Levels assumed by the parameters of influence in the flocculation system.

Variable	Level		
	–1	0	+1
SBCO + CaCl ₂ (mg. L ⁻¹)	15	225	435
T (°C)	40	60	80
ω (rpm)	700	1100	1500

hexane (C₆H₁₄, 100% – Synth) and stirring for 2 min. The next steps were collecting 2 g of the filtrate, adding 1 g of n-hexane (C₆H₁₄, 100% – Synth) to extract and quantify only the oil remaining in the produced water and stirring for 2 min. After mixing, the aqueous and organic phases were obtained, from which 2 ml were collected and a considerable amount of anhydrous sodium sulfate (Na₂SO₄, 99–100% – Vetec) was added to completely remove all traces of water [36].

The oil removal efficiency (RE) present in produced water (OPW) is determined from Eq. (1) [37].

$$RE (\%) = \left(1 - \frac{[OGC]}{[OGC]_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where [OGC] is the oil and grease content of the treated produced water and [OGC]₀ is the oil and grease content of the initial produced water (OPW).

2.2.3. Experimental design

In order to study the efficiency of the flocculation phenomenon, the following variables were selected: surfactant (SBCO) + CaCl₂ concentration (SBCO + CaCl₂, g), temperature (T, °C) and stirring speed (ω, rpm). To investigate the effects of these variables and optimize the process, a factorial experimental design 2³ was performed with three replications at the central point. The response variable was oil removal efficiency (RE%) from the OPW. Table 1 shows the levels of each factor.

Aiming to maintain the stoichiometric relationship in forming the complex and its subsequent flocculation, the amounts of soap and calcium chloride in a ratio of 2 (SBCO):1 (CaCl₂) were used. The water-insoluble complex is formed via reaction of carboxylate group from the soap with calcium ion from calcium chloride, as represented in Eq. (2) [38,39].



As for the statistical experimental design, surfactant concentration equal to the concentration of oil and grease (150 mgL⁻¹) of the produced water (OPW) was used as central point (0). The minimum level (–1) was 15 mgL⁻¹ of surfactant, the minimum flocculant concentration used by the OPW industry [40]. The maximum level (+1) was 435 mgL⁻¹ of surfactant, which represents a symmetrical distance from the minimum level to the center point.

The chosen temperature levels were 40 °C (minimum level), as it represents the operating unit float temperature [40], and 80 °C (maximum level), the highest possible working temperature without operating limitations and without mass loss

by the process of evaporation. Agitation velocity levels were chosen based on previously published results [41,42], with 700 rpm as the minimum level and 1500 rpm as the maximum level.

All experiments were performed in triplicate. The effect of each factor was analyzed by generating response surfaces with the STATISTICA 7.0 program.

2.2.4. Study of the best oil removal system

After the results found by the statistical experimental design, the best oil removal system (called optimum point) was chosen further to study other effects such as pH, CaCl₂/surfactant ratio and desorption kinetics.

In order to evaluate flocculants behavior as a function of pH, the produced water had its pH adjusted to values of 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, as suggested in studies using anionic flocculants [43,44]. For pH control, 1M hydrochloric acid solution (HCl – 37%, Synth) and 1M sodium hydroxide solution (NaOH – 100%, Synth) were used.

Aiming to evaluate CaCl₂/surfactant ratio, the mass ratios were varied as follows: 1 g/2 g (0.5), 1.2 g/2 g (0.6), 1.4 g/2 g (0.7), 1.6 g/2 g (0.8), 1.8 g/2 g (0.9) and 2 g/2 g (1).

Oil removal tests were performed as a function of the stirring time in order to evaluate the desorption kinetics. Five samples of produced water were prepared, from which aliquots were collected every five minutes until completing 25 min.

The results obtained were adjusted in zero-order, Lagergren's pseudo-first-order, and pseudo-second-order models [45,46], shown in Eqs. (3)–(5), respectively.

$$OGC_0 - OGC = k_0 t \quad (3)$$

$$\ln OGC_0 - \ln OGC = k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{1}{OGC_0} - \frac{1}{OGC} = -k_2 t \quad (5)$$

where k₀ is the desorption rate constant for the model (g g⁻¹ min⁻¹); k₁ is the desorption rate for the pseudo first order model (min⁻¹); k₂ is the velocity constant of the pseudo-second order of desorption (g g⁻¹ min⁻¹) and t is the time (min).

2.2.5. Use of microemulsions

After establishing the optimum point for the removal of oil present in the produced water, a microemulsion formulation was evaluated in order to compare the efficiency of soap and calcium chloride in the two different systems. The amount of soap and experimental conditions were the same in both studies.

The microemulsion formulation was chosen after determining the Winsor regions in the pseudoternary diagram, which was obtained from the mass titration methodology of the constituents. Combinations of active matter (C/S) and oil phase were weighed and the aqueous phase was titrated, observing the change in appearance between clear and cloudy. In a cloudy situation the mixture is taken to a centrifuge, where the phases are separated and the system is characterized according to Winsor classification [47].

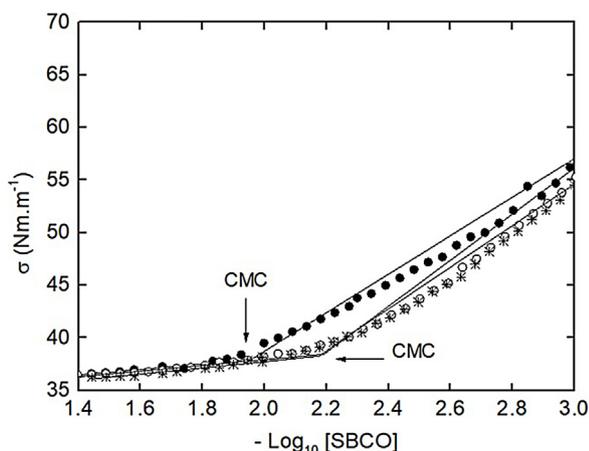


Fig. 1 – Surface tension graphs (σ) versus negative logarithm of concentration ($-\log_{10}[\text{SBCO}]$). (●) SBCO; (○) SBCO + $1510 \text{ mg L}^{-1} [\text{NaCl}]$; (*) OCBS + OPW.

3. Results and discussions

3.1. Critical micellar concentration of SBCO in different aqueous phases

Fig. 1 presents the critical micellar concentration (CMC) of SBCO in distilled water, saline ($[\text{NaCl}] = 1510 \text{ mg L}^{-1}$) and produced water ($[\text{NaCl}] = 1510 \text{ mg L}^{-1} + 150 \text{ mg L}^{-1}$ crude oil). The CMC for SBCO in distilled water presented a higher value (11.01 mg L^{-1} , $\sigma = 37,966 \text{ Nm m}^{-1}$) when compared to SBCO in saline solution 6423 mg L^{-1} ; $\sigma = 38,454 \text{ Nm m}^{-1}$ and OPW 6732 ppm ; $\sigma = 38,040 \text{ Nm m}^{-1}$). The higher CMC value for the soap in distilled water is due to the repulsion phenomenon between the anionic surfactant heads when adsorbing at the liquid-gas interface. This repulsion promotes the migration of the molecule into the solution. Thus, for interface saturation and subsequent micelle formation [32], it is necessary to add larger amounts of surfactant, which indicates a higher concentration of surfactant.

The presence of inorganic salts in the medium decreases the repulsion between the polar heads of the surfactant when they are at the liquid-gas interface. Thus, interface saturation is achieved at the lowest surfactant concentration resulting in lower surfactant concentration values to form micelles (CMC) [48,49].

The oily produced water (OPW) contains dissolved salts and suspended oil droplets, ensuring the existence of two interfaces: liquid-gas and liquid-liquid. At first, saturation will occur at the liquid-liquid interface, then at the liquid-gas interface. Thus, a slight increase in surfactant concentration in the medium is necessary to saturate both interfaces, resulting in higher CMC.

3.2. Experimental design

Table 2 presents conditions and experimental results of oil removal from produced water (OPW) expressed as oil and grease content (OGC) of treated water and oil removal efficiency (RE%). The results of the tests presented

removal percentages (RE%) between $64.901 \pm 0.226\%$ and $88.444 \pm 0.235\%$, proving that the removal of the oil present in the produced water is directly related to selected variables ($[\text{SBCO} + \text{CaCl}_2]$, T and ω). The increase in the concentration ($\text{SBCO} + \text{CaCl}_2$) was the most influential, explained by the greater formation of $\text{Ca}^+(\text{R}-\text{COO})_2$ complex, responsible for the oil droplet flocculation phenomenon.

By adding surfactants to the produced water, lipophilic tails capture the oil droplets dispersed in the medium, forming micellar agglomerates. By adding CaCl_2 , the Ca^{+2} ion is released and ionically interacts with the carboxylate group present in the surfactant, forming $\text{Ca}^+(\text{R}-\text{COO})_2$ complex and consequently causing micelle rupture. Once free, the complexes migrate out of the aqueous solution, taking with them the adsorbed oil droplets on their tails.

These experimental results were modeled by linear regression, obtaining a first order polynomial model (95% confidence interval). The estimated main effects and interactions (up to 3-way) are shown in Table 3.

It can be observed that only the interactions $[(\text{SBCO} + \text{CaCl}_2)(\omega)]$ and $[(T)(\omega)]$ were not significant. Moreover, $(\text{SBCO} + \text{CaCl}_2)$ and (ω) influence positively the system, but start to have a negative effect when interacting with other variables in binary form, which shows how sensitive these two variables may be to the action of other factors. The temperature (T) shows a constant pattern of negative influence and in binary interactions, which demonstrates strong negative influence of this variable in the system. However, it is noted that interaction between the three variables acquires a positive value, which allows to evaluate that the studied variables complement each other in order to achieve better removal efficiencies (RE%).

Variance analysis (ANOVA) and F test were performed in order to validate the proposed model as significant and/or predictive. The results are presented in Table 4, where the calculated value of F_1 (30.813) is greater than $F_{7,3}$ (3.466) and the calculated value of F_2 (3.449) is less than $F_{1,2}$ (0.186). Thus, the proposed model is considered predictive and significant, and it is possible to predict results within the domain of the factors without performing new experiments.

Fig. 2 illustrates the response surfaces for oil removal efficiency (RE%) relative to: $\text{SCBO} + \text{CaCl}_2$ vs. T, $\text{SCBO} + \text{CaCl}_2$ vs. ω and T vs. ω . By analyzing the response surface given by Fig. 2(a), it is confirmed that the relationship between $\text{SCBO} + \text{CaCl}_2$ and temperature are inversely related, since better RE% are achieved at higher values $\text{SCBO} + \text{CaCl}_2$ (1.0 encoding) and low T values (-1.0 encoding). In Fig. 2(b), it is possible to observe that if $\text{SCBO} + \text{CaCl}_2$ concentration remains at high values (close to 1.0 coding), the stirring speed (ω) will not be a risk factor in decreasing the efficiency of the process. The rate of destabilization of chemical structures will be lower when compared to the formation rate of structures at low speeds. In Fig. 2(c), it is observed that a high stirring speed (ω) (coding greater than 0) will not negatively affect the system as long as the temperature (T) remains low (coding below 0).

The removal efficiency of oil present in the produced water was increased by increasing the stirring speed. Such behavior can be explained by the decrease of droplet volume and

Table 2 – Test conditions and results of experimental design for OGC (mg. L⁻¹) and RE (%).

Assay	SBCO + CaCl ₂ (g)	T (°C)	ω (rpm)	OGC (mg. L ⁻¹)	RE (%)
1	15	40	700	52.647 ± 0.226	64.901 ± 0.226
2	435	40	700	23.265 ± 0.452	84.490 ± 0.452
3	15	80	700	44.961 ± 0.407	70.025 ± 0.407
4	435	80	700	43.299 ± 1.774	71.133 ± 1.774
5	15	40	1500	23.565 ± 0.195	84.289 ± 0.195
6	435	40	1500	17.333 ± 0.235	88.444 ± 0.235
7	15	80	1500	41.845 ± 0.345	72.102 ± 0.345
8	435	80	1500	22.111 ± 0.534	85.259 ± 0.534
9	225	60	1100	32.082 ± 0.172	78.611 ± 0.172
10	225	60	1100	28.966 ± 0.518	80.689 ± 0.518
11	225	60	1100	28.343 ± 0.113	81.104 ± 0.113

Mean of triplicates ± standard deviation. SBCO (surfactant concentration) + CaCl₂ (CaCl₂ concentration); T: temperature; ω: Stirring speed; OGC: oil and greases content; RE: oil removal efficiency.

Table 3 – Estimated effects of key factors and their interactions on OPW oil removal efficiency. The variables in bold are statistically significant results.

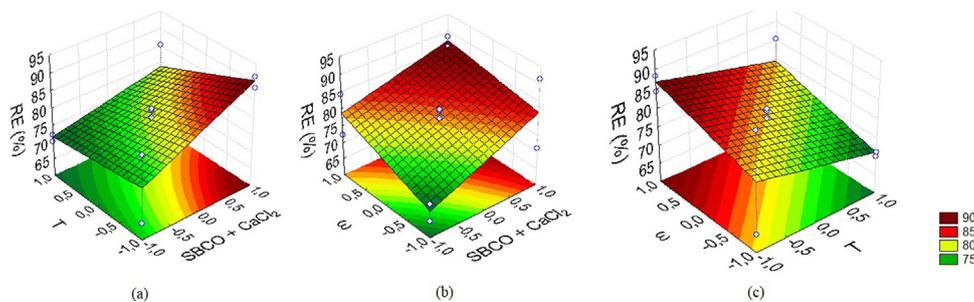
Parameters	Effect	Coefficient	Std. error coefficient	p-value
Average	78.277	78.277	0.402	0.000026
[SBCO + CaCl ₂]	9.501	4.750	0.472	0.009734
[T]	-5.901	-2.950	0.472	0.024666
[ω]	9.886	4.943	0.472	0.009001
[(SBCO + CaCl ₂)(T)]	-2.369	-1,184	0.472	0.128824
[(SBCO + CaCl ₂)(ω)]	-0.846	-0,423	0.472	0.464700
[(T)(ω)]	-1.784	-0,892	0.472	0.199325
[(SBCO + CaCl ₂)(T)(ω)]	6.870	3,435	0.472	0.018373

Table 4 – ANOVA for oil removal efficiency (% RE).

Source	Sum of squares (SS)	Degree of freedom (df)	Mean square (MS)	F-value
Model	559.138	7	79.876	F ₁
Residual	17.802	3	5.934	13.460
Lack of fit	14.234	1	14.234	F ₂
Pure error	3.567	2	1.783	7.980
Total SS	576.940			

F table (95% confidence interval)

F table	F cal/F table	Model
F _{7,3} = 8.89	1.514	Significant
F _{1,2} = 18.51	0.431	Predictive

**Fig. 2 – Response surfaces for oil removal efficiency (% RE). (a) SBCO + CaCl₂ vs. T, (b) SBCO + CaCl₂ vs. ω and (c) T vs. ω.**

the increase of its quantity in the medium, which results in a larger surface area of the droplet and, consequently, facilitating the formation of the oil in water micelles. The effect of stirring velocity is more significant than the temperature, showing that ionic attraction between the Ca²⁺ ions

and the surfactant make the system resistant to the turbulence.

Thus, the highest percentage of oil removal occurred in test 6, reaching 88.444 ± 0.235 for the conditions: [SBCO + CaCl₂] = 435 g mL⁻¹, T = 40 °C and ω = 1500 rpm.

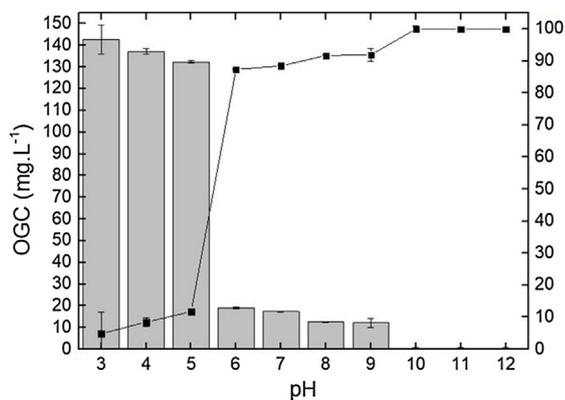


Fig. 3 – Oil and greases content (OGC) (■) of the treated sample and oil removal efficiency (RE) (—■—) according to the pH Variation of the experiment. ([SBCO + CaCl₂] = 435 g mL⁻¹; CaCl₂/SBCO = 0.5; T = 40 °C and ω = 1500 rpm).

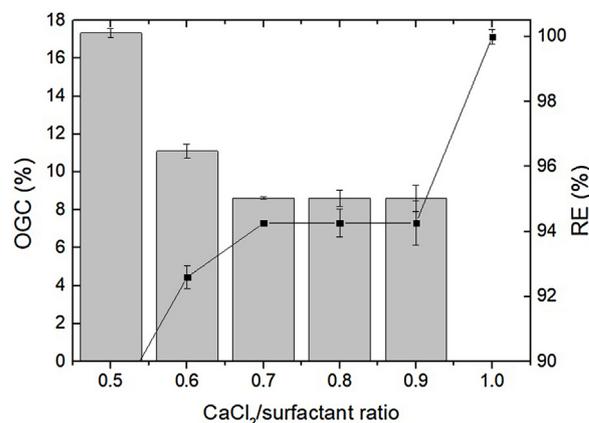


Fig. 4 – Oil and greases content (OGC) (■) of the treated sample and oil removal efficiency (RE) (—■—) according to the variation of CaCl₂/SBCO of the experiment. Tests without error bar indicate low deviations between duplicates (< ± 0.1). ([SBCO + CaCl₂] = 435 g mL⁻¹; T = 40 °C; pH = 8 and ω = 1500 rpm).

3.3. Study of the best oil removal system

Fig. 3 shows results of oil removal as a function of the pH of the produced water. For pH values below 7 (pH < 7), removal efficiency is low. In this pH range the soap regenerates to its fatty acid due to H⁺ attack on the carboxylate group. Thus, the amount of surfactant in the medium will be reduced, and there will be a reduction in the amount of complex formed by adding calcium chloride [17]. On the other hand, from pH 10, there is a reaction between sodium hydroxide and fatty acids present in the oil producing in-situ soap, which forms oil/water micelles (emulsion) and helps the removal of larger amounts of oil by the process of flocculation or by breaking the emulsion itself. Despite these results, the authors do not recommend an excess of basicity in the medium since at pH=7 a significant oil removal result is already achieved (RE = 88.444 ± 0.235).

Fig. 4 shows oil removal results as a function of CaCl₂/SBCO ratio. The efficiency of oil removal from the produced water is lower when CaCl₂/surfactant ratio is lower. Even though the lowest ratio (CaCl₂/SBCO = 0.5) guarantees the minimum stoichiometry required to convert all surfactant to complex, it was not possible to kinetically arrange all reagents in the structure of the product, and it was necessary an excess of calcium ions to ensure complete conversion of surfactants into complexes. Thus, as the amount of calcium chloride (ratio increase) relative to the surfactant increases, larger amounts of molecules are converted to complexes, resulting in higher percentages of oil removal, reaching maximum peak when at a ratio of 1:1 (calcium chloride/surfactant), as observed elsewhere [22,50].

Fig. 5 shows results of oil removal as a function of time. It is observed that the OGC value of produced water (OPW) reaches values close to zero after 15 min. Table 5 shows the values of the constants and the correlation coefficients of the kinetic models studied. The best model fit for the experimental data is that of pseudo-first-order. Thus, the desorption rate is proportional to the amount of oil removed by the flocculation process, a result consistent with other studies [22].

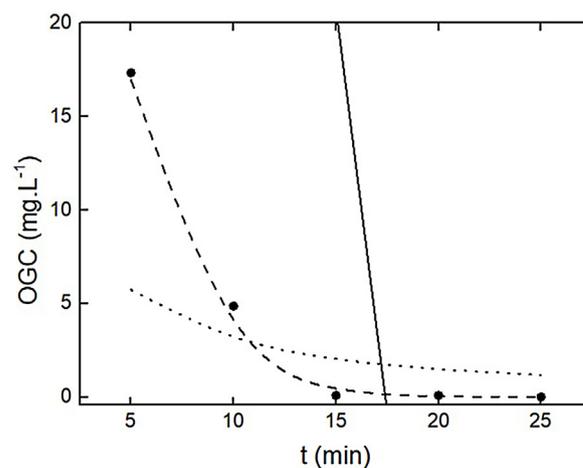


Fig. 5 – Removal of oil and greases content (OGC) as a function of the contact time (min) ([SBCO + CaCl₂] = 435 g mL⁻¹; CaCl₂/SBCO = 0.5; pH = 8; T = 40 °C and ω = 1500 rpm).

Table 5 – Constants and correlation coefficients (R²) obtained for the desorption models of Zero Order (zero), pseudo order (1°) and pseudo order (2°) modified.

Model	Constant	R ²
Order zero (zero)	k ₀ = 8.617	0.853
Pseudo-first order (1°)	k ₁ = 0.436	0.925
Pseudo-second order (2°)	k ₂ = 0.033	0.804

3.4. Use of microemulsions

Fig. 6 presents two pseudoternary diagrams. They differ only in the aqueous phase (AP), in which distilled water and produced water were used, with aviation kerosene as oil phase (OP), SBCO as surfactant (S), iso-amyl alcohol as co-surfactant (C) and ratio C/S = 1. In the pseudo-ternary diagrams, the region

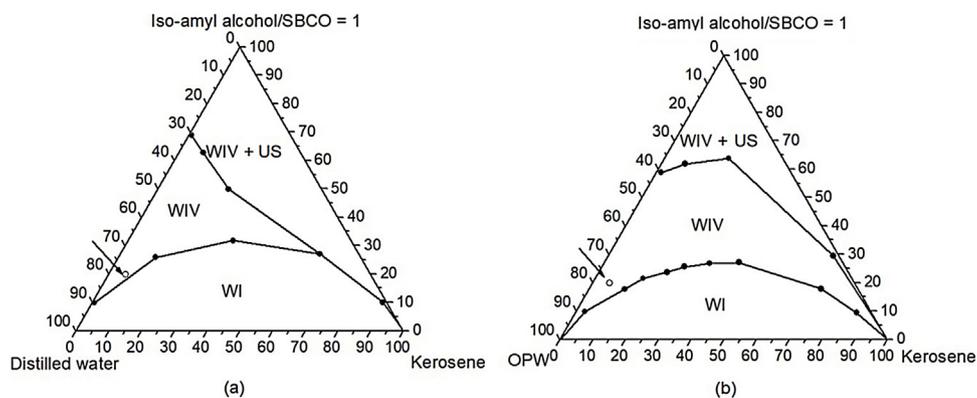


Fig. 6 – Pseudoternary diagrams of systems composed by Iso-amyl alcohol/SBCO = 1 and kerosene at different aqueous phase. (a) Distilled water (b) OPW.

Table 6 – Oil removal efficiency of water produced through pure soap and soap in microemulsified form.

System	SBCO	Microemulsions	
		Distilled water	OPW
Aqueous phase	–	Distilled water	OPW
OGC ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	17.333 ± 0.235	0.000 ± 0.367	0.000 ± 0.274
RE (%)	88.444 ± 0.235	100 ± 0.367	100 ± 0.274

OGC: oil and greases content of the treated sample; RE: oil removal efficiency.

of Winsor WIV+unsolubilized surfactant (WIV + US) corresponds to the formation of a microemulsion phase with the precipitated surfactant. This is because the amount of oil or water present in this region is not sufficient for the complete solubilization of the surfactant. The Winsor I (WI) region corresponds to the formation of two phases: a microemulsion phase and a second phase with excess oil. In this work, we chose to use the Winsor WIV (WIV) region, which corresponds to the formation of only one microemulsion phase, as it has a greater quantity of direct micelles compared to the other regions formed. The compositions for the flocculation study were chosen at a point that contains a large amount of aqueous phase and small amounts of oil phase and active matter (C/S). The two compositions used were: 75% AP, 5% OP and 20% C/S (C + S = 10% SBCO and 10% iso-amyl alcohol).

For comparative effect on the oil removal efficiency of the produced water, the microemulsion formulation was studied under the same conditions as the pure soap. Thus, the microemulsions were added in a concentration of 290 mg/L^{-1} of OPW, followed by the addition of 145 mg of CaCl_2 ($\text{CaCl}_2/\text{microemulsion} = 0.5$ and $[\text{microemulsion} + \text{CaCl}_2] = 435 \text{ mg/L}^{-1}$). Other conditions were: 40°C , 1500 rpm, pH = 7 and 5 min stirring.

Oil removal efficiency results from the water produced by the addition of pure soap and the two microemulsion systems are shown in Table 6. OGC was used to quantify the oil content before and after treatment. It is clear that microemulsion formulations have greater efficiency in removing oil from the water produced (100%) than pure soap does ($88.444 \pm 0.235\%$). This is because, by adding microemulsion formulations, the direct micelle oil nuclei captures the oil

droplets dispersed in the aqueous medium, while on soap addition their molecules capture the oil and form the micelles. Thus, micelles present faster diffusion than pure soap in the aqueous medium, which ensures enhanced capture of oil droplets when using microemulsions. Then, with the addition of calcium chloride and subsequent formation of the complex, larger amounts of oil are removed from the produced water by soap in microemulsion form.

Another advantage of using microemulsion is its ability to treat larger amounts of produced water when compared to pure soap. The microemulsion formulation has the same amount of soap used in the process that uses pure soap, but the direct micelles also present in their composition butanol and kerosene, substances that easily solubilize the oil present in the produced water [40]. Thus, by breaking the micelle due to the formation of the complex (flocculant) after the addition of calcium chloride, iso-amyl alcohol and kerosene help to remove larger amounts of oil.

4. Conclusions

The experiments using saponified babassu coconut oil for the treatment of produced water allowed the following results:

- The low CMC value for SBCO in produced water (6.732 mg/L^{-1}) represents an advantage as micelles are formed with small amounts of soap.
- The highest percentage of oil removal from produced water occurred at 435 mg/L^{-1} (SBCO + CaCl_2), 40°C and 1500 rpm; 1:1 ratio (calcium chloride/surfactant); 15 min of stirring, with 100% removal from a pH 10.
- Microemulsions showed higher efficiency in removing oil from the produced water (100%) than pure soap (88.444%).
- The application of soap to remove oil from the produced water stands out for not generating residues in the flocculation process.

Conflicts of interest

The authors declare no conflicts of interest.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), in particular the Graduate Program in Chemical Engineering, the Laboratory of Surfactant Technology (LTT/Chemistry Institute/UFRN) and CAPES and CNPq for the financial assistance received for the realization of research.

REFERENCES

- [1] Nguyen VT, Prandle D. The dispersion of produced water. In: SPE Heal. Saf. Environ. Oil Gas Explor. Prod. Conf., Society of Petroleum Engineers. 1991., <http://dx.doi.org/10.2118/23314-MS>.
- [2] Venkatesan A, Wankat PC. Produced water desalination: an exploratory study. *Desalination* 2017;404:328-40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.013>.
- [3] Xu J, Srivatsa Bettahalli NM, Chisca S, Khalid MK, Ghaffour N, Vilagines R, et al. Polyoxadiazole hollow fibers for produced water treatment by direct contact membrane distillation. *Desalination* 2018;432:32-9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.014>.
- [4] Dickhout JM, Moreno J, Biesheuvel PM, Boels L, Lammertink RGH, de Vos WM. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective. *J Colloid Interface Sci* 2017;487:523-34, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.10.013>.
- [5] Kusworo TD, Aryanti N, Qudratun, Utomo DP. Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. *Chem Eng J* 2018;347:462-71, <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.04.136>.
- [6] Bagheri M, Roshandel R, Shayegan J. Optimal selection of an integrated produced water treatment system in the upstream of oil industry. *Process Saf Environ Prot* 2018;117:67-81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.010>.
- [7] Stoll ZA, Forrestal C, Ren ZJ, Xu P. Shale gas produced water treatment using innovative microbial capacitive desalination cell. *J Hazard Mater* 2015;283:847-55, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.10.015>.
- [8] Munirasu S, Haija MA, Banat F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—a review. *Process Saf Environ Prot* 2016;100:183-202, <http://dx.doi.org/10.1016/J.PSEP.2016.01.010>.
- [9] Andreozzi M, Álvarez MG, Contreras S, Medina F, Clarizia L, Vitiello G, et al. Treatment of saline produced water through photocatalysis using rGO-TiO₂ nanocomposites. *Catal Today* 2018;315:194-204, <http://dx.doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.04.048>.
- [10] Van Le T, Imai T, Higuchi T, Yamamoto K, Sekine M, Doi R, et al. Performance of tiny microbubbles enhanced with “normal cyclone bubbles” in separation of fine oil-in-water emulsions. *Chem Eng Sci* 2013;94:1-6, <http://dx.doi.org/10.1016/J.CES.2013.02.044>.
- [11] da Silva SS, Chivovone-Filho O, de Barros Neto EL, Foletto EL. Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *J Environ Manage* 2015;147:257-63, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.021>.
- [12] Yenial Ü, Bulut G. Examination of flotation behavior of metal ions for process water remediation. *J Mol Liq* 2017;241:130-5, <http://dx.doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.06.011>.
- [13] Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: a comprehensive review. *Chemosphere* 2018;190:54-71, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>.
- [14] Matilainen A, Vepsäläinen M, Sillanpää M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2010;159:189-97, <http://dx.doi.org/10.1016/J.CIS.2010.06.007>.
- [15] Bolto B, Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res* 2007;41:2301-24, <http://dx.doi.org/10.1016/J.WATRES.2007.03.012>.
- [16] Santos AS, Oliveira LFS, Marques AMT, Silva DCA, Mansur CRE. Evaluation of the efficiency of polyethylenimine as flocculants in the removal of oil present in produced water. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2018;558:200-10, <http://dx.doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2018.08.085>.
- [17] Melo RPF, Barros Neto EL, Nunes SKS, Castro Dantas TN, Dantas Neto AA. Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. *Sep Purif Technol* 2018;191:161-6, <http://dx.doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.09.029>.
- [18] Šiška J. Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps. *Hydrometallurgy* 2005;76:155-72, <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.001>.
- [19] Talens FI, Patón P, Gaya S. Micellar flocculation of anionic surfactants. *Langmuir* 1998;14:5046-50, <http://dx.doi.org/10.1021/la971130x>.
- [20] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage* 2011;92:407-18, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- [21] Mauchauffée S, Meux E. Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater. *Chemosphere* 2007;69:763-8, <http://dx.doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2007.05.006>.
- [22] Cavalcante PRM, Melo RPF, Castro Dantas TN, Dantas Neto AA, Barros Neto EL, Moura MCPA. Removal of phenol from aqueous medium using micellar solubilization followed by ionic flocculation. *J Environ Chem Eng* 2018;6:2778-84, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JECE.2018.04.025>.
- [23] Ghosh A, da Silva Santos AM, Cunha JR, Dasgupta A, Fujisawa K, Ferreira OP, et al. CO₂ Sensing by in-situ Raman spectroscopy using activated carbon generated from mesocarp of babassu coconut. *Vib Spectrosc* 2018;98:111-8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.07.014>.
- [24] Milanez JT, Neves LC, Colomb RC, Shahab M, Roberto SR. Bioactive compounds and antioxidant activity of buriti fruits, during the postharvest, harvested at different ripening stages. *Sci Hortic* 2018;227:10-21, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scienta.2017.08.045>.
- [25] Parente MOM, Rocha KS, Bessa RJB, Parente HN, Zanine AM, Machado NAF, et al. Effects of the dietary inclusion of babassu oil or buriti oil on lamb performance, meat quality and fatty acid composition. *Meat Sci* 2020:107971, <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2019.107971>.
- [26] Vinhal JO, Lima CF, Barbosa LCA. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;107:73-81, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.02.005>.
- [27] Maniglia BC, Tessaro L, Lucas AA, Tapia-Blácido DR. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. *Food Hydrocoll* 2017;70:383-91, <http://dx.doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2017.04.022>.
- [28] Paiva EJM, da Silva MLCP, Barboza JCS, de Oliveira PC, de Castro HF, Giordani DS. Non-edible babassu oil as a new source for energy production—a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. *Ultrason Sonochem* 2013;20:833-8, <http://dx.doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2012.11.003>.

- [29] Cinelli BA, López JA, Castilho LR, Freire DMG, Castro AM. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: a bioprocess within the context of biorefinery. *Fuel* 2014;124:41–8, <http://dx.doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.01.076>.
- [30] Da Silva DC, Lopes IA, Da Silva LJS, Lima MF, Barros Filho AKD, Villa-Vélez HA, et al. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. *Int J Biol Macromol* 2019;130:419–28, <http://dx.doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.02.151>.
- [31] Fanun M. *Microemulsions: properties and applications*. CRC Press; 2009.
- [32] Tadros TF. *Applied surfactants: principles and applications*. Wiley-VCH; 2005.
- [33] Dispersions, emulsions, and foams. In: *Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids*; 2015. p. 741–74, <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803734-8.00021-7>.
- [34] Moretto E, Fett R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. 2th ed São Paulo: Varela; 1998.
- [35] Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2002, <http://dx.doi.org/10.1002/0470856424>.
- [36] da Costa PRF, da Silva DR, Martínez-Huitle CA, Garcia-Segura S. Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. *J Electroanal Chem (Lausanne)* 2016;763:97–103, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2015.12.038>.
- [37] da Silva SS, Chiavone-Filho O, de Barros Neto EL, Foletto EL. Oil removal of oilfield-produced water by induced air flotation using nonionic surfactants. *Desalin Water Treat* 2015;56:1802–8, <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.958103>.
- [38] Jódar-Reyes AB, Martín-Rodríguez A, Ortega-Vinuesa JL. Effect of the ionic surfactant concentration on the stabilization/destabilization of polystyrene colloidal particles. *J Colloid Interface Sci* 2006;298:248–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.035>.
- [39] Patón-Morales P, Talens-Alession FI. Flocculation of anionic surfactant micelles in the presence of hydrocarbons. *Colloid Polym Sci* 2000;278:697–700, <http://dx.doi.org/10.1007/s003960050015>.
- [40] da Silva DC, dos Santos Lucas CR, de Moraes Juvinião HB, de Alencar Moura MCP, de Castro Dantas TN, Dantas Neto AA. Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit. *J Environ Chem Eng* 2019;7:102934, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JECE.2019.102934>.
- [41] Deglon DA. The effect of agitation on the flotation of platinum ores. *Miner Eng* 2005;18:839–44, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.01.024>.
- [42] Hadane A, Khamar L, Benjelloun S, Nounah A. Hydrodynamic study of a phosphate flotation cell by CFD approach. *Chem Eng Process Process Intensif* 2019;135:190–203, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.012>.
- [43] Kemppainen K, Suopajarvi T, Laitinen O, Ämmälä A, Liimatainen H, Illikainen M. Flocculation of fine hematite and quartz suspensions with anionic cellulose nanofibers. *Chem Eng Sci* 2016;148:256–66, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.014>.
- [44] Costine A, Cox J, Travaglini S, Lubansky A, Fawell P, Misslitz H. Variations in the molecular weight response of anionic polyacrylamides under different flocculation conditions. *Chem Eng Sci* 2018;176:127–38, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.031>.
- [45] Simonin J-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem Eng J* 2016;300:254–63, <http://dx.doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.04.079>.
- [46] Njikam E, Schiewer S. Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: a process for biosorbent regeneration. *J Hazard Mater* 2012;213–214:242–8, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2012.01.084>.
- [47] Winsor PA. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Trans Faraday Soc* 1948;44:376, <http://dx.doi.org/10.1039/tf9484400376>.
- [48] Demissie H, Duraisamy R. Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of sodium dodecyl sulphate surfactant solution. *J Sci Innov Res* 2016;5:208–14.
- [49] Preiss UP, Eiden P, Łuczak J, Jungnickel C. Modeling the influence of salts on the critical micelle concentration of ionic surfactants. *J Colloid Interface Sci* 2013;412:13–6, <http://dx.doi.org/10.1016/J.JCIS.2013.09.003>.
- [50] Riccardi E, Tichelkamp T. Calcium ion effects on the water/oil interface in the presence of anionic surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2019;573:246–54, <http://dx.doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2019.04.001>.



Novel produced water treatment using microemulsion systems to remove oil contents

Dennys Correia da Silva^a, Cláudio Regis dos Santos Lucas^b,
Henrique Borges de Moraes Juvinião^c, Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura^a,
Afonso Avelino Dantas Neto^a, Tereza Neuma de Castro Dantas^{d,*}

^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil

^b College of Petroleum Engineering, Federal University of Pará, Salinópolis, PA, Brazil

^c Graduate Program in Petroleum Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil

^d Chemistry Institute, Federal University of Rio Grande do Norte, Central University Campus, 59072-970, Natal, RN, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Petroleum
Produced water
Surfactant
Microemulsion
Oil removal

ABSTRACT

Produced water (PW) is one of the main sources of oil pollution and it represents the most important environmental concern associated to the oil industry. In this work, microemulsion systems were used to remove dispersed oil from PW. The systems used in the experiments were composed by PW as aqueous phase; kerosene as oil phase; isoamyl alcohol as co-surfactant; and Dissolvan® or Lipesa® as surfactant. An experimental design was applied for process optimization. Experiments were performed according to Scheffé net and showed oil removal efficiencies (%RE) between 24–99%. The microemulsion extraction point used for the process optimization was composed by 60 wt% PW, 5 wt% kerosene, and 35 wt% co-surfactant/surfactant ratio (C/S ratio = 9). The effects of C/S ratio, microemulsion load capacity, oil removal kinetics, temperature, and speed of phase separation were evaluated. From these tests, it was possible to achieve 100% oil removal using C/S = 9, t = 25 min, T = 50–60 °C, demonstrating the feasibility of the systems evaluated.

1. Introduction

During petroleum extraction from the reservoir, an aqueous effluent, produced water (PW), is created. Its volume exceeds hydrocarbon production and comprises connate water, chemicals, and injected water [1–4].

The chemical composition of the PW varies according to a broad range of factors and it depends mainly on the geological characteristics of the reservoir [5]. It may contain solid particles, dissolved organic materials, and inorganic substances. The presence of a high content of harmful substances in PW can hinder its disposal, reuse, and injection [6–8].

After treatment, approximately 90% of the PW volume is re-injected into the reservoir or disposed into water bodies. However, injection in deep reservoirs becomes costly and may lead to seismic events [9–11]. Therefore, the treatment of this effluent has a significant value for the gas, oil, and water market due to the growth of environmental concerns and presence of rigid legislations on the PW disposal, along with the fact that this water has the potential of becoming a source of freshwater

for some countries [12,13].

Although the PW treatment is technically promising and feasible, state of the art technologies have high operating costs or limited capability to remove dispersed elements [14–18]. Currently, the flotation has been the technique used for the treatment of this type of effluent, but it can generate hazardous wastes to the environment, such as the oily sludge from flotation [19]. In recent decades, the petroleum industry has given great emphasis to the study of surfactants and microemulsion systems (MES), especially regarding its use in petroleum production and treatment of solid and liquid wastes [19–21].

Microemulsions are thermodynamically stable systems with high interfacial area and the ability to solubilize both polar and nonpolar substances. They are formed by two immiscible fluids, usually oil and water, stabilized by surfactant molecules, in combination or not with a co-surfactant that can be a short-chain alcohol [22]. Winsor [24] proposed a classification that comprises four types of microemulsion systems: Winsor I (WI) is characterized by a lower oil-in-water (O/W) microemulsion phase in equilibrium with excess of oil. Winsor II (WII) is formed by an upper water-in-oil (W/O) microemulsion phase in

* Corresponding author.

E-mail address: tereza@eq.ufrn.br (T.N. de Castro Dantas).

equilibrium with excess of water. Winsor III (WIII) comprises an intermediate bicontinuous microemulsion in equilibrium with an upper oil phase and a lower water phase. At last, Winsor IV (WIV) is formed by only a microemulsion phase.

In a previous work [23] the authors investigated the use of microemulsions for the simultaneous removal of metals from produced water. In this research, new microemulsion systems (MES) were developed as an alternative method to remove dispersed oil from produced water (PW). Their main advantage when compared with the flotation method is the absence of solid waste generation. The surfactants used in the systems were nonionic commercial demulsifiers employed common in the oil industry. For process optimization, some operational parameters were evaluated, such as: co-surfactant (C)/surfactant (S) ratio, microemulsion load capacity, oil removal kinetics, and speed of phase separation. A Scheffé mixture model was used to perform the experiments in different mass proportions.

2. Materials and methods

2.1. Real produced water

This study used a synthetic produced water made based on samples of real effluent collected after a three-phase separation process in a wastewater treatment plant of a refinery (Rio Grande do Norte/Brazil). The real produced water presented high concentration of sodium and low concentrations of other metals (Ni^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^{+} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} , $\text{Mg}^{+2} < 0.001 \text{ mg/L}$). Oil and grease content (OGC) was 150 mg/L, being named as oily produced water (OPW). To reproduce the synthetic sample accurately, some physical and chemical properties of OPW were obtained, including pH, conductivity, turbidity, dissolved metals, and OGC. All methods used to determine the parameters followed the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [24].

Oil removal experiments were carried out using synthetic OPW, since the real OPW sample had its composition modified due the storage time. To avoid this problem with the synthetic sample, it was prepared on the same day of the analyses.

2.2. Oil removal experiments

Two MES were used in this study and were formulated with the following components: aqueous phase (X_{AP}): synthetic oily produced water (OPW); oil phase (X_{OP}): aviation kerosene; and active matter phase ($X_{C/S}$) in a constant relationship of C/S = 9, chosen based on previous work [25]. The authors used two commercial demulsifiers: Dissolvan 970® (Clariant) and Lipesa 1393® (Clariant) as surfactant (S). Iso-amyl alcohol P.A. (2-Pentanol) (Vetec, 98.5%) was used as co-surfactant (C) because it presents a short chain molecule and has the ability to modify surfactant packaging, providing stability to the microemulsions and increasing their solubilization power. Consequently, its use increased the microemulsion area inside the pseudo-ternary phase diagram [26].

The Winsor II region was chosen to remove the oil from the OPW. A volumetric titration methodology was used to obtain Winsor II areas (WII) in the pseudo-ternary phase diagrams [23]. First, the maximum solubility point of active matter (C/S) in the aqueous phase was determined. In a glass vial, the active matter (4 g) was titrated dropwise with the aqueous phase until reaching the transition from cloudy to clear appearance. The vial was weighed and the amount of aqueous solution added to the system was determined. This point was called titration endpoint. Nine mixtures of oil phase - active matter phase (10 to 90 wt%) and nine of aqueous phase - oil phase (10 to 90 wt%) were titrated with this solution. The titration endpoint was determined by the appearing of two phases (cloud to clear and, after, the formation of two phases). The vials containing the systems were weighed and the amount of titrant was determined. The Winsor II area in a pseudo-

Table 1
Physicochemical characterization of the real produced water (OPW) in comparison with results found in literature.

Parameters	Measured values	Literature Values
pH	7.62	6.6 – 9.1 [31]
Turbidity (NTU)	191	180 [32]
Chlorides (mg/L)	955.00	2100 [32]
Total Dissolved solids (mg/L)	3740	100 – 400,000 [33]
Sulfides (mg/L)	< 0.05	0 – 150,000 [17]
Ni^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^{+} , Zn^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} , Mg^{+2} (mg/L)	< 0.001	0 – 4300 [33]
Na^{+2} (mg/L)	3476	0 – 150,000 [33]
Mn^{+2} (mg/L)	0.054	0,004 - 175 [33]
NO_2^- (mg/L)	< 0.01	0.09 [32]
Dissolved oxygen	10.50	> 3.0 [34]
OGC (mg/L)	150	2072 – 4320 [31]
Benzene, toluene and xylene (mg/L)	0.2471 – 0.3330	0.01 – 778.51 [33]

ternary phase diagram was obtained by plotting the amounts (wt%) of aqueous phase, oil phase, and surfactant/co-surfactant phase used in each experiment.

To perform oil removal from a synthetic OPW, 10 points inside the WII area were obtained according to an experimental design (Scheffé mixture model) [27]. The Scheffé net variables evaluated in oil removal efficiency (%RE) were: X_{AP} (g), X_{OP} (g), and $X_{C/S}$ (g). The mass proportion (wt%) of each compound was added to a glass vial and the system was stirred (5 min) and centrifuged (3000 rpm, 5 min) to separate the microemulsion loaded with oil from the treated OPW. The oil removal experiments were performed at 27 °C (room temperature) and had a pH = 8.40. The change in pH value of produced water (7.62) is related to the presence of surfactant in the middle, responsible for alkalization of the system. After each experimental run, the microemulsion phase was withdrawn with the aid of a syringe. To quantify the OGC present in the aqueous phase (treated OPW), 2 g of aqueous samples were mixed with 1 g of n-hexane (Synth, 100%). The samples were manually stirred during 2 min. Thus, an upper organic phase comprising the n-hexane and the remaining oil present in OPW was formed. This organic phase was withdrawn using a syringe and anhydrous sodium sulfate (Sigma-Aldrich, ≥ 99.0%) was added to eliminate any water that could be present [28]. The OGC was quantified using an InfraCal Analyzer (Wilks enterprise Corp, model HATR-T2 TOG/TPH). The tests were made in duplicate and oil removal efficiencies (%RE) were calculated using Eq. (1) [29]:

$$\%RE = \frac{[OGC]_{OPW} - [OGC]_{TOPW}}{[OGC]_{OPW}} \cdot 100 \quad (1)$$

Where: $[OGC]_{TOPW}$ is the OGC of the treated aqueous phase and $[OGC]_{OPW}$ is the OGC of the initial OPW sample ($[OGC]_{OPW} = 150 \text{ mg/L}$).

The StatSoft STATISTICA® 7.0 software was used for the calculation of estimated effects, analysis of variance, and determination of the response surfaces. The significance of the three variables and their interactions were evaluated by the hypothesis test (P-value) having a confidence level of 95%. The special cubic model was applied for data interpretation. Values of coefficient of determination (R^2) were calculated using Eq. (2).

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (2)$$

Where y represents the experimental values, y^* represents the calculated values, k is the mean of the experimental values, and n is the number of experimental values.

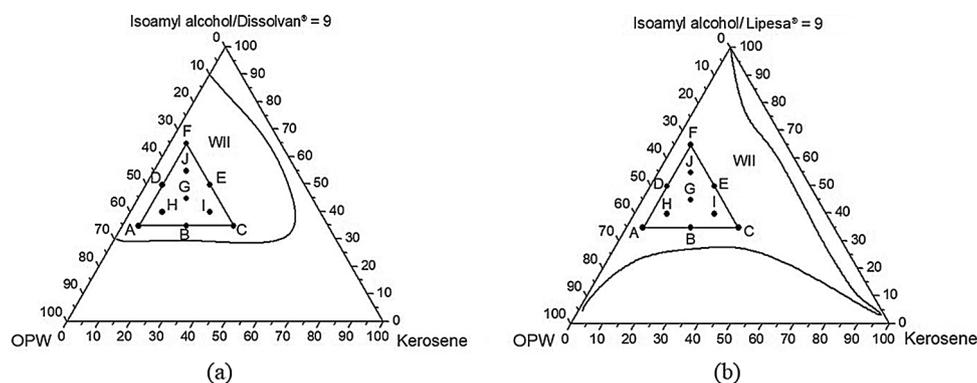


Fig. 1. Pseudo-ternary phase diagrams showing the WII region and the Scheffé net for systems with (a) Dissolvan® and (b) Lipesa® (C/S = 9).

Table 2

Results of OGC of treated aqueous phase and %RE according to the Scheffé net ($t = 5$ min; stirring time = 3000 rpm, $T = 27$ °C).

Assays	X_{AP} (%)	X_{OP} (%)	$X_{C/S}$ (%)	Dissolvan®			Lipesa®		
				OGC* (mg/L)	RE* (%)	σ	OGC* (mg/L)	RE* (%)	σ
A	60	5	35	27.096	81.935	0.587	2.584	98.276	0.391
B	45	20	35	8.297	94.468	1.077	0.001	99.999	0.000
C	30	35	35	33.328	77.780	0.000	26.265	82.489	0.000
D	45	5	50	15.256	89.829	0.783	23.357	84.428	0.195
E	30	20	50	86.092	42.605	0.195	3.727	97.515	0.097
F	30	5	65	113.824	24.117	0.643	48.493	67.671	0.000
G	40	15	45	62.514	58.323	0.489	9.948	93.367	0.029
H	50	10	40	0.299	99.800	0.979	1.753	98.830	0.195
I	35	25	40	6.739	95.507	0.979	4.454	97.030	0.195
J	35	10	55	26.162	82.558	0.489	25.123	83.251	0.293

*Mean of duplicates. X_{AP} : Aqueous phase, X_{OP} : Oil phase, $X_{C/S}$: Active matter [C + S], OGC: oil and grease content in the treated aqueous phase, RE: oil removal efficiency, and σ : standard deviation.

Table 3

ANOVA results for the studied process.

Dissolvan + Isoamyl alcohol + kerosene + OPW				
Source	SS*	DF**	MS***	F-value
Model	8023.93	6	1337.32	5.24
Residual	3313.86	13	254.91	
Lack of fit	3302.32	3	1100.72	
Pure error	11.54	10	1.15	
Total	11337.79	19	$R^2 =$	0.90
Lipesa + Isoamyl alcohol + Kerosene + OPW				
Source	SS	DF	MS	F-value
Model	1874.642	6	312.440	27.338
Residual	148.575	13	11.428	
Lack of fit	148.200	3	49.399	
Pure error	0.375	10	0.037	
Total	2023.216	19	$R^2 =$	0.92

*SS - sum of squares; ** DF - degrees of freedom; ***MS - mean square.

2.3. Determination of the optimal microemulsion system

The optimal point was chosen based on the distribution of compounds in microemulsion composition and the maximum oil removal efficiency. A point with greater amount of OPW (X_{AP}) and lower X_{OP} and $X_{C/S}$ was adopted. The following operational and compositional conditions on the system were evaluated: C/S ratio, MES load capacity, oil removal kinetics, temperature influence, and speed of phase separation.

2.3.1. C/S ratio influence

Since the optimal point used a C/S ratio = 9, based on a previous work [25], different C/S ratios (C/S = 1, 2, and 4) were evaluated to decrease the amount of co-surfactant used. The experiments were performed with 5 min of stirring time (3000 rpm) at 27 °C.

2.3.2. Microemulsion load capacity

Microemulsion phase obtained after the first extraction was stirred with a new OPW sample (5 min, 3000 rpm, and 27 °C). Then, this new microemulsion phase was removed with the aid of a syringe, being added to a new OPW volume to verify its ability to remove oil. In total, 10 extractions were made. The proportions used in each extraction were 33.3% microemulsion to 66.7% OPW.

2.3.3. Kinetic study

A differential model of order p was tested to describe the kinetics of oil removal, as shown in Eq. (3) [30].

$$-\frac{d[OGC]}{dt} = k[OGC]^p \quad (3)$$

Where: [OGC] is the oil and grease content of the aqueous phase after the removal time (mg/L); k is the kinetic constant; t is the removal time (min); p is the order of the kinetic model.

The data observed in this study were correlated with an order p kinetic model, see Eq. (3). Since the p value was not known, the kinetic constant and p order for the treatment systems were estimated.

2.3.4. Temperature effect

The effect of temperature on the microemulsion removal ability was evaluated from room temperature (27 °C) to 70 °C. The systems were manually stirred during 5 min. It is important to point out that the centrifugation step was not used and the samples were capable to separate the aqueous and microemulsion phases spontaneously.

2.3.5. Evaluation of the phase separation speed

The centrifugation speed used to promote phase separation varied from 500, 1000, 1500, 2000, 2500, and 3000 rpm. The experiments were performed using 5 min of stirring time, C/S ratio = 9, and 27 °C.

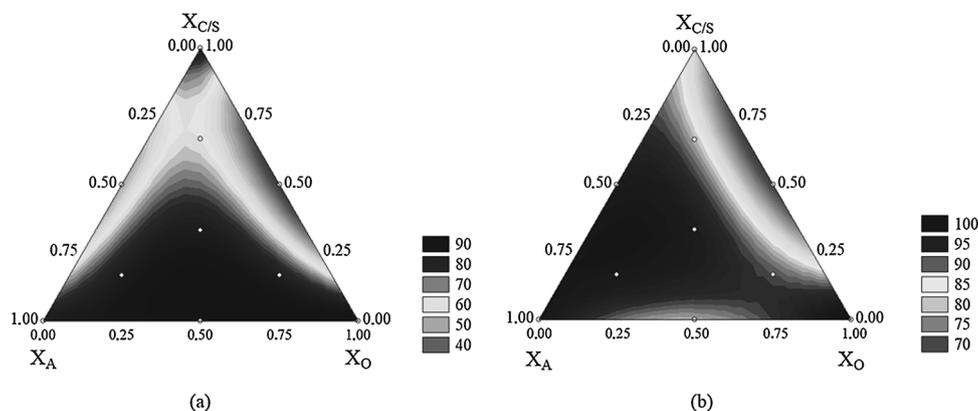


Fig. 2. Surface response plots for oil removal efficiency (%RE) inside the Scheffé net domain: (a) Dissolvan® and (b) Lipesa®.

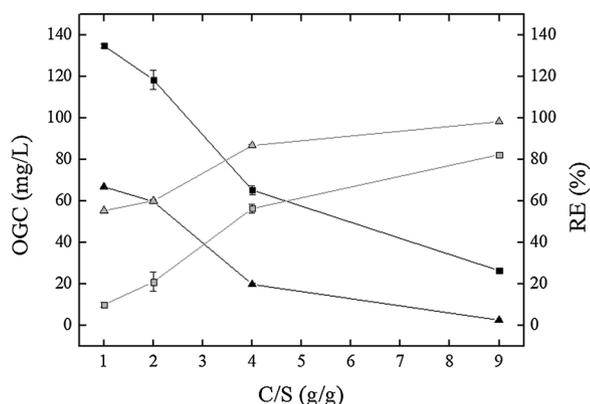


Fig. 3. OGC of treated aqueous phase and %RE as a function of the C/S ratio ($t = 5$ min; stirring time = 3000 rpm, $T = 27$ °C). Results for OGC: (■) Dissolvan® and (▲) Lipesa®. Results for %RE: (□) Dissolvan® and (△) Lipesa®.

Table 4

Results of OGC of treated aqueous phase and %RE considering the ten runs with the same microemulsion phase ($t = 5$ min; stirring time = 3000 rpm, $T = 27$ °C).

Removal number	Dissolvan			Lipesa		
	OGC* (mg/L)	RE*(%)	σ	OGC* (mg/L)	RE*(%)	σ
1	1.130	99.246	0.001	3.934	97.376	2.203
2	1.338	99.107	0.001	1.213	99.190	0.088
3	1.649	98.900	0.001	1.421	99.052	0.000
4	1.857	98.761	0.001	1.141	99.239	0.044
5	3.934	97.376	0.002	2.106	98.595	0.146
6	1.234	99.177	0.001	1.566	98.955	0.029
7	1.857	98.761	0.001	0.569	99.620	0.205
8	0.922	99.384	0.001	2.190	98.539	0.176
9	5.573	96.284	0.003	5.596	96.268	0.058
10	1.857	98.761	0.001	5.181	96.545	1.321

*Mean of duplicates. OGC: oil and greases content of treated aqueous phase, RE: oil removal efficiency, and σ : standard deviation.

3. Results and discussion

3.1. Real OPW characterization

The physicochemical properties of the real OPW are shown in Table 1. One can observe that the percentage of metals and OGC are lower than the values found in an average produced water [17,31–34]. The sample was called as oily produced water due to its low OGC value (150 ppm).

From these data, the synthetic OPW was formulated based on physicochemical parameters such as salinity (NaCl – Vetec, 99%), OGC

(crude oil – Petrobras), and pH. Conductivity and turbidity were measured; however, they were not controlled. Other constituents in low concentrations were not added to the synthetic sample.

3.2. Analysis of oil removal

The WII areas inside the pseudo-ternary phase diagrams are shown in Fig. 1(a) Dissolvan® and (b) Lipesa®. These figures also present the Scheffé net (A–J) that was placed near to the water-rich side of the pseudo-ternary diagram.

Table 2 shows the OGC results for the treated aqueous phase and oil removal efficiency (%RE) of the assays. Point F for both surfactants had the lowest %RE. The surfactants used had a hydrophilic character, which allowed the excess surfactant to migrate to the aqueous phase. In addition, the concentration of surfactant [S] in the composition of point F (15.71 g/L) was above the critical micelle concentration (c.m.c.), 2.8×10^{-2} g/mL for Dissolvan® and 2.5×10^{-2} g/mL for Lipesa®. With the migration of the surfactant to the aqueous phase, the formation of micellar aggregates (direct micelles) occurred, trapping the oil droplets inside and preventing the migration of these droplets to the microemulsion phase. In general, the systems formulated with Lipesa® were more effective than those containing Dissolvan®, since Dissolvan® had a higher hydrophilic character.

Eqs. (4) and (5) were obtained to predict the behavior of oil removal efficiency (%RE) for Dissolvan® and Lipesa®, being the significant variables in bold.

$$\%RE = 84.414X_{AP} + 96.318X_{OP} + 81.909X_{C/S} + 15.165X_{AP}X_{OP} - 135.798X_{AP}X_{C/S} - 236.075X_{OP}X_{C/S} + 966.018X_{AP}X_{OP}X_{C/S} \quad (4)$$

$$\%RE = 98.306X_{AP} + 102.857X_{OP} + 81.224X_{C/S} - 56.422X_{AP}X_{OP} + 26.065X_{AP}X_{C/S} - 94.455X_{OP}X_{C/S} + 417.596X_{AP}X_{OP}X_{C/S} \quad (5)$$

Table 3 shows F values above 1 for both systems, indicating that the models are statistically significant and %RE was correctly predicted by the experimental data. All coefficients selected, except $X_{AP}X_{OP}$ for Dissolvan®, were statistically significant at a 95% confidence level, obtaining values of $R^2 = 0.90$ for Dissolvan® and $R^2 = 0.92$ for the Lipesa®.

Iso-response surfaces for %RE of each model were obtained, as shown in Fig. 2. One can observe that both systems had %RE > 90%. Point A (60 wt% X_{AP} , 5 wt% X_{OP} , and 35 wt% $X_{C/S}$) was chosen as the optimal microemulsion system due to the high content of aqueous phase in its composition.

3.3. Study of oil removal using the optimal system

The optimal microemulsion system was used to evaluate the influences of C/S ratio, microemulsion load capacity, removal kinetics, temperature, and speed of phase separation.

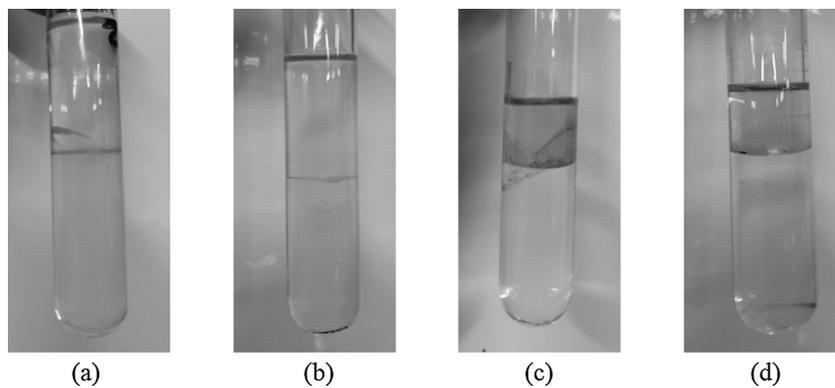


Fig. 4. Images of the (a) first and (c) tenth extraction of the system with Dissolvan®, and (b) first and (d) tenth extraction of the system with Lipesa®.

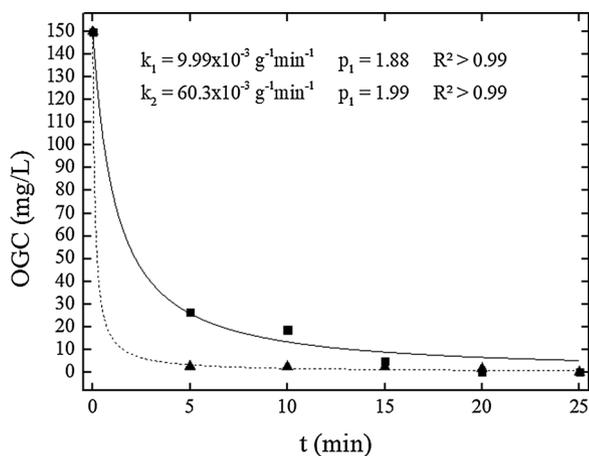


Fig. 5. OGC of treated aqueous phase as a function of separation time (stirring time = 3000 rpm, T = 27 °C). Experimental results: (■) Dissolvan® and (▲) Lipesa®. Kinetic models: (—) Dissolvan® and (---) Lipesa®.

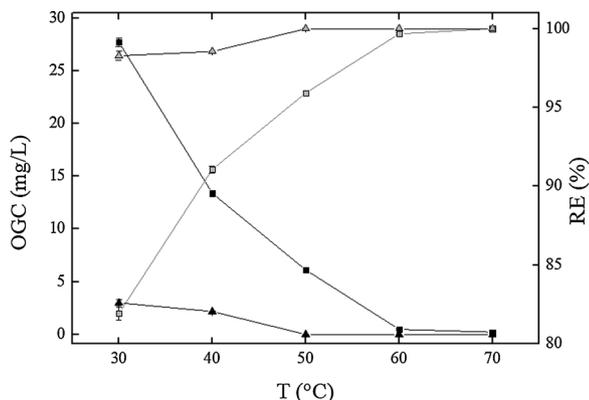


Fig. 6. OGC of treated aqueous phase and %RE as a function of temperature (t = 5 min). Results for OGC: (■) Dissolvan® and (▲) Lipesa®. Results for %RE: (□) Dissolvan® and (△) Lipesa®.

3.3.1. C/S ratio influence

Fig. 3 shows plots for oil and grease contents in the treated aqueous phases (OGC) and oil removal efficiency (%RE) as a function of C/S ratio. One can observe that the increase in co-surfactant content contributes to an increase in oil removal efficiency (increase in C/S ratio). According to the literature, co-surfactants have several roles in microemulsion applications for oil displacement, including reduction of interfacial tension; increase in the mobility of surfactant hydrocarbon tail (allowing greater penetration of the oil phase into this region); and influencing solubility properties of aqueous and oleic phases due to

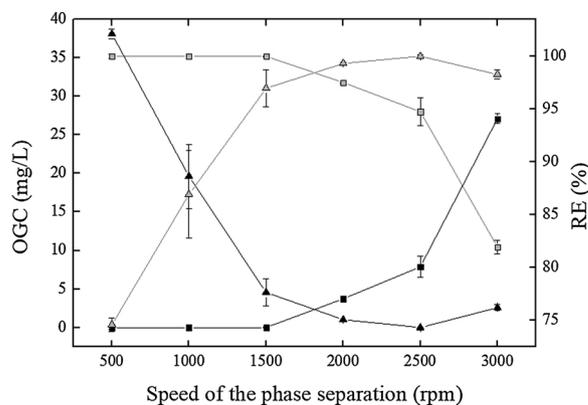


Fig. 7. OGC of treated aqueous phase and %RE as a function of the speed of phase separation (t = 5 min; T = 27 °C). Results for OGC: (■) Dissolvan® and (▲) Lipesa®. Results for %RE: (□) Dissolvan® and (△) Lipesa®.

partitioning between phases [35,36].

Systems with Lipesa® showed greater oil removal efficiency when compared to Dissolvan® ones. Dissolvan® presented a strong hydrophilic character and part of the surfactant remained in the aqueous phase of the system, forming direct micelles around the oil droplets. On the other hand, the Lipesa® had a less hydrophilic character and, as a consequence, the dispersed oil phase was attracted by the surfactant tail group and was dragged to the oil-continuous phase of the microemulsion. The C/S ratio = 9 presented the best results for both systems, a result consistent with other studies [25]. Despite this result, the authors do not recommend the application of the co-surfactant alone, since that the stability of microemulsion can be compromised after some time [37,38]. With that, the surfactant would act as a stabilizer in the interface, preventing its breakdown.

3.3.2. Microemulsion load capacity

According to Table 4, there are small variations in the results of % RE for the 10 extractions performed with the same microemulsion, obtaining oil removals above 95% for both systems. However, the microemulsion volume decreased continuously after each extraction, as shown in Fig. 4(a) and (c), which depict first and last extraction of the system with Dissolvan®. For system formulated with Lipesa®, the reduction in volume is observed in Fig. 4(b) and (d). This fact can be associated to the transport of water molecules from the microemulsion to the aqueous phase, as opposed to the behavior of oil droplets that are displaced to the microemulsion phase. This phenomenon occurs due to the increase in salt content at each removal test, as new volumes of OPW are added. As a result, the surfactants become more hydrophobic. Although the effect of salts in nonionic surfactants is less pronounced, this may be related to the release of the hydration water of the polar head groups of the nonionic surfactant. It is expected that the NaCl in

the W/O microemulsion is dispersed in the core of W/O structures, and the addition of more salt leads to a decrease on the hydration of surfactant molecules, resulting in water release (salting-out effect) [39–42].

3.3.3. Kinetic study

Fig. 5 shows the kinetic curves for both microemulsion systems. High values of coefficient of determination ($R^2 > 0.99$) were found, demonstrating that the model orders were close to 2, a value compatible with the results found by other authors in kinetic studies for oil removal by using different treatment methods [43,44]. Values at 25 min presented an OGC higher than the assays in previous times. This can be associated to a longer centrifugation time that can unbalance the microemulsion phase, releasing part of the oil phase to the aqueous phase. Therefore, the maximum centrifugation time used was 25 min.

3.3.4. Temperature effect

Fig. 6 shows how the increase in temperature enhanced the oil removal, obtaining %RE = 100%. An increase in temperature leads to a reduction in surfactant hydrophilicity, releasing the aqueous phase from the microemulsion. In addition, an increase in oil removal efficiency is observed due to the increase in affinity of the surfactant by the oil droplets. It is also important to consider the effect of salt, once Cl^- ions dehydrate the ether oxygen of the surfactant (ethylene oxide), making the surfactant less hydrophilic (salting-out effect) [45,46]. System containing Lipesa® obtained %RE = 100% at lower temperatures (50 °C), since Dissolvan® is more hydrophilic and required higher temperatures (60 °C) to display more lipophilic characteristics.

3.3.5. Evaluation of the phase separation speed

Fig. 7 shows the behavior of oil extraction versus phase separation speed. It is possible to observe that for the system formulated with Dissolvan®, a speed up to 1500 rpm resulted in a 100% oil removal. However, above this speed, the extraction started to drop out quickly, reaching oil removal values < 90%. The increase in speed imbalances the microemulsion phase, resulting in oil release to the aqueous phase.

A different behavior was observed in the system containing Lipesa®. The increase in the speed favored the separation of phases and, consequently, the oil removal was increased with a speed up to 2500 rpm, reaching a 100% oil removal. Considering the optimal centrifugation speeds, values below 1500 rpm are recommended for Dissolvan® system and between 2000–2500 rpm for Lipesa®. These values are in accordance with the ones recommended for microemulsion system stability, since literature presents values below 3000 rpm [47–49].

4. Conclusions

Experiments using microemulsion systems for the treatment of oily produced water allow the following conclusions:

- 1 Real produced water presented high concentration of sodium and low concentrations of other metals (Ni^{+2} , Fe^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ag^+ , Zn^{+2} , Ca^{+2} , K^+ , $\text{Mg}^{+2} < 0.001 \text{ mg/L}$);
- 2 Optimal microemulsion point comprised 60% aqueous phase, 5% oil phase, and 35% co-surfactant/surfactant (C/S) phase;
- 3 Increasing C/S ratio favored the removal of the dispersed oil;
- 4 The same microemulsion phase could be used 10 times and was capable of extracting more than 95% of the oil present in each experimental run;
- 5 The best process conditions used 25 min of stirring time, $T = 50^\circ\text{C}$ and 60°C for Lipesa® and Dissolvan®, respectively, and centrifugation speed $\leq 3000 \text{ rpm}$;
- 6 The microemulsion treatment methodology (MES) developed in this work is a promising technology for the treatment of petroleum waste, since it does not generate solid waste.
- 7 The recovery of the oil phase from the liquid residue is possible by

using a Winsor I system. By reducing the temperature, the oil phase of the oil-rich microemulsion is released forming an oil phase in excess. This is a later stage of our study.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgments

The authors thank the instrumental support provided by Petrobras, and the financial support from the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES).

References

- [1] J. Neff, K. Lee, E.M. DeBlois, Produced Water: overview of composition, fates, and effects, in: J. Neff, K. Lee, E.M. DeBlois (Eds.), Produced Water, Springer, New York, NY, 2011, pp. 3–54, https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1.
- [2] S. Lofthus, I.K. Almás, P. Evans, O. Pelz, O.G. Brakstad, Biodegradation in seawater of PAH and alkylphenols from produced water of a North Sea platform, Chemosphere 206 (2018) 465–473, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.006>.
- [3] S. Amini, D. Mowla, M. Golkar, F. Esmaeilzadeh, Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS), Chem. Eng. Res. Des. 90 (2012) 2186–2195, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.05.007>.
- [4] A. Ali, C.A. Quist-Jensen, E. Drioli, F. Macedonio, Evaluation of integrated micro-filtration and membrane distillation/crystallization processes for produced water treatment, Desalination 434 (2018) 161–168, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.035>.
- [5] P.A. Sosa-Fernandez, J.W. Post, H. Bruning, F.A.M. Leermakers, H.H.M. Rijnaarts, Electrodialysis-based desalination and reuse of sea and brackish polymer-flooding produced water, Desalination 447 (2018) 120–132, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.09.012>.
- [6] J. Xu, N.M. Srivatsa Bettahalli, S. Chisca, M.K. Khalid, N. Ghaffour, R. Vilagines, S.P. Nunes, Polyoxadiazole hollow fibers for produced water treatment by direct contact membrane distillation, Desalination 432 (2018) 32–39, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.014>.
- [7] M. Bagheri, R. Roshandel, J. Shayegan, Optimal selection of an integrated produced water treatment system in the upstream of oil industry, Process Saf. Environ. Prot. 117 (2018) 67–81, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.010>.
- [8] G.T. Tellez, N. Nirmalakhandan, J.L. Gardea-Torresdey, Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water, Adv. Environ. Res. 6 (2002) 455–470, [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00073-9](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00073-9).
- [9] H. Fakharian, H. Ganji, A. Naderifar, Saline produced water treatment using gas hydrates, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 4269–4273, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.008>.
- [10] S. Judd, H. Qiblawey, M. Al-Marri, C. Clarkin, S. Watson, A. Ahmed, S. Bach, The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for re-injection, Sep. Purif. Technol. 134 (2014) 241–246, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.037>.
- [11] X. Du, Z. Zhang, K.H. Carlson, J. Lee, T. Tong, Membrane fouling and reusability in membrane distillation of shale oil and gas produced water: effects of membrane surface wettability, J. Memb. Sci. 567 (2018) 199–208, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.036>.
- [12] E.T. Ignumu, G.Z. Chen, Produced water treatment technologies, Int. J. Low Carbon Technol. 9 (2014) 157–177, <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>.
- [13] T. Zsirai, H. Qiblawey, P. Buzatu, M. Al-Marri, S.J. Judd, Cleaning of ceramic membranes for produced water filtration, J. Pet. Sci. Eng. 166 (2018) 283–289, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.036>.
- [14] A. Fakhru'l-Razi, A. Pendashteh, L.C. Abdullah, D.R.A. Biak, S.S. Madaeni, Z.Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, J. Hazard. Mater. 170 (2009) 530–551, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>.
- [15] H. Ozgun, M.E. Ersahin, S. Erdem, B. Atay, B. Kose, R. Kaya, M. Altinbas, S. Sayili, P. Hoshan, D. Atay, E. Eren, C. Kinaci, I. Koyuncu, Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes, J. Chem. Technol. Biotechnol. 88 (2013) 1576–1583, <https://doi.org/10.1002/jctb.4007>.
- [16] Z. Dong, M. Lu, W. Huang, X. Xu, Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 123–130, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.001>.
- [17] S. Jiménez, M.M. Micó, M. Arnaldos, F. Medina, S. Contreras, State of the art of produced water treatment, Chemosphere 192 (2018) 186–208, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139>.
- [18] D. Sudmalis, P. Da Silva, H. Temmink, M.M. Bijmans, M.A. Pereira, Biological treatment of produced water coupled with recovery of neutral lipids, Water Res. 147 (2018) 33–42, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.050>.
- [19] R.T.R. Carvalho, P.F. Oliveira, L.C.M. Palermo, A.A.G. Ferreira, C.R.E. Mansur, Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum

- reservoirs, *Fuel* 238 (2019) 75–85, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.003>.
- [20] H.W. Hernandez, W. Ehlert, S. Trabelsi, Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions, *Fuel* 237 (2019) 398–404, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.035>.
- [21] I.C.V.M. Santos, R.R. Martellotti, P.F. Oliveira, C.R.E. Mansur, Development of microemulsions to reduce the viscosity of crude oil emulsions, *Fuel* 210 (2017) 684–694, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.088>.
- [22] H.L. Rosano, M. Clause, *Microemulsion Systems. Surfactant Science Series Vol. 24* Marcel Dekker, New York, 1987.
- [23] T.N.C. Dantas, Y.F. Nascimento, A.A. Dantas Neto, M.C.P.A. Moura, T.A. Maranhão, M.C.P.A. Moura, Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals, *Deswater* 111 (2018) 329–337, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22245>.
- [24] American Public Health Association (APHA), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., (2003) New York, https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_1000-3000.pdf (accessed October 20, 2018).
- [25] T.C. Castro Dantas, A.A. Dantas Neto, E.F. Moura, Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions, *J. Pet. Sci. Eng.* 32 (2001) 145–149, [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00156-5](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00156-5).
- [26] M.L. Curri, A. Agostiano, L. Manna, M. Della Monica, M. Catalano, L. Chiavarone, V. Spagnolo, M. Lugarà, Synthesis and characterization of CdS nanoclusters in a quaternary microemulsion: the role of the cosurfactant, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8391–8397, <https://doi.org/10.1021/jp0007639>.
- [27] H. Scheffé, The simplex-centroid design for experiments with mixtures, *J. R. Stat. Soc. Ser. B.* 25 (1963) 235–263, <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1963.tb00506.x>.
- [28] P.R.F. Costa, D.R. Silva, C.A. Martínez-Huitle, S. Garcia-Segura, Fuel station effluent treatment by electrochemical technology, *J. Electroanal. Chem.* 763 (2016) 97–103, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.038>.
- [29] S.S. Silva, O. Chiavone-Filho, E.L. de Barros Neto, E.L. Foletto, Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes, *J. Environ. Manage.* 147 (2015) 257–263, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.08.021>.
- [30] F.C.P.R. Silva, N.M.P.R. Silva, I.A. Silva, P.P. Ferreira Brasileiro, J.M. Luna, R.D. Rufino, V.A. Santos, L.A. Sarubbo, Oil removal efficiency forecast of a Dissolved Air Flotation (DAF) reduced scale prototype using the dimensionless number of Damköhler, *J. Water Process Eng.* 23 (2018) 45–49, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.019>.
- [31] G. Li, B. Bai, K.H. Carlson, Characterization of solids in produced water from wells fractured with recycled and fresh water, *J. Pet. Sci. Eng.* 144 (2016) 91–98, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.011>.
- [32] E.T.R. Mendonça, C.M.B. Araujo, O. Chiavone Filho, M.A. Motta Sobrinho, Evaluation of produced water treatment using advanced oxidation processes and sodium ferrate (VI), *Int. J. Chem. Mol. Eng.* 11 (2017) 135–140.
- [33] M.A. Al-Ghouti, M.A. Al-Kaabi, M.Y. Ashfaq, D.A. Da'na, Produced water characteristics, treatment and reuse: a review, *J. Water Process Eng.* 28 (2019) 222–239, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>.
- [34] B. Nesbitt, Properties of fluids, in: B. Nesbitt (Ed.), *Handbook of Valves and Actuators: Valves Manual International*, Elsevier, 2007, pp. 43–79, <https://doi.org/10.1016/B978-185617494-7/50031-6>.
- [35] A. Bera, A. Mandal, Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review, *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 5 (2015) 255–268, <https://doi.org/10.1007/s13202-014-0139-5>.
- [36] A.A. Dantas Neto, T.N. Castro Dantas, M.C.P.A. Moura, E.L. Barros Neto, A. Gurgel, Microemulsions as potential interfacial chemical systems applied in the petroleum industry, in: M. Fanun (Ed.), *Microemulsions Prop. Appl.* 1st ed, CRC Press, New York, USA, 2008, pp. 411–449.
- [37] W. Hou, J. Xu, Surfactant-free microemulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 25 (2016) 67–74, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.013>.
- [38] T. Sakai, Surfactant-free emulsions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13 (2008) 228–235, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.11.013>.
- [39] B. Bedwell, E. Gulari, Electrolyte-moderated interactions in water/oil microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 102 (1984) 88–100, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(84\)90202-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(84)90202-9).
- [40] C. Holtzschler, F. Candau, Salt effect on solutions of nonionic surfactants and its influence on the stability of polymerized microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 125 (1988) 97–110, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90058-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90058-6).
- [41] D. Langevin, Micelles and microemulsions, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (2002) 341–369, <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.43.1.341>.
- [42] J. Parikh, J. Rathore, D. Bhatt, M. Desai, Clouding behavior and thermodynamic study of nonionic surfactants in presence of additives, *J. Dispers. Sci. Technol.* 34 (2013) 1392–1398, <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.749183>.
- [43] A. Diraki, H. Mackey, G. McKay, A.A. Abdala, Removal of oil from oil–water emulsions using thermally reduced graphene and graphene nanoplatelets, *Chem. Eng. Res. Des.* 137 (2018) 47–59, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.03.030>.
- [44] A. Diraki, H.R. Mackey, G. McKay, A. Abdala, Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103106, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103106>.
- [45] E. Leontidis, Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 81–91, [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00010-9).
- [46] P. Szumala, H. Szeląg, Water solubilization using nonionic surfactants from renewable sources in microemulsion systems, *J. Surfactants Deterg.* 15 (2012) 485–494, <https://doi.org/10.1007/s11743-011-1323-y>.
- [47] M. Belkacem, H. Matamoros, C. Cabassud, Y. Aurelle, J. Cotteret, New results in metal working wastewater treatment using membrane technology, *J. Memb. Sci.* 106 (1995) 195–205, [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00093-R](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00093-R).
- [48] Y. Yang, A. Raza, F. Banat, K. Wang, The separation of oil in water (O/W) emulsions using polyether sulfone & nitrocellulose microfiltration membranes, *J. Water Process Eng.* 25 (2018) 113–117, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.07.007>.
- [49] R. Sabry, A. Hafez, M. Khedr, A. El-Hassanin, Removal of lead by an emulsion liquid membrane: part I, *Desalination* 212 (2007) 165–175, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.11.006>.