



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA COMBINADA
COM USO DE TENSOATIVOS E POLIELETRÓLITOS
PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Breno da Silva Rocha

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal/RN

Abril/2018

Breno da Silva Rocha

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIA COMBINADA COM
USO DE TENSOATIVOS E POLIELETRÓLITOS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN

Abril/2018

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

Rocha, Breno da Silva.

Avaliação de metodologia combinada com uso de tensoativos e polieletrólitos para tratamento de água produzida / Breno da Silva Rocha. - 2018.

95 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

1. Petróleo - Dissertação. 2. Água produzida - Dissertação. 3. Polieletrólito - Dissertação. 4. Tensoativos - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.161.2

ROCHA, Breno da. Silva. – Avaliação de metodologia combinada com uso de tensoativos e polieletrólitos para tratamento de água produzida. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química, Natal/RN, 2018, Brasil.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: O avanço nas tecnologias de fontes energéticas alternativas tem impulsionado a tradicional indústria do petróleo a otimizar seus custos mantendo o foco em saúde, meio ambiente e segurança. Devido as altas produções de água produzida nos campos maduros *onshore*, a redução de produtos químicos usados nesses tratamentos tem trazido grandes oportunidades financeiras para a indústria petroleira. Este estudo visa avaliar a sinergia entre um tratamento convencional realizado com polieletrólito a base de taninos associado a um tensoativo, propiciando o aproveitamento de uma matéria-prima local, para o tratamento de água produzida. Devido à instabilidade do efluente gerado, inicialmente foi desenvolvido um método para geração de uma emulsão óleo em água estável, com aproximadamente 50 mg/L de óleos e graxas. As análises das amostras foram realizadas baseado na metodologia de espectrometria de absorção molecular na região do visível, para isto, foi construída uma curva padrão usando solvente e petróleo. O teste de eficiência dos produtos químicos foi realizado através de *jar-test* com agitação controlada. Os testes utilizando polieletrólitos apresentaram resultados compatíveis com a literatura, onde um tratamento com 40 mg/L do tensoativo conseguiu extrair 81% e 85% do óleo dissolvido no efluente, conseguindo um atendimento pleno a legislação vigente. Para os testes realizados com o tensoativo, os resultados somente conseguiram chegar a este patamar de tratamento com 200 mg/L de matéria ativa, atingindo 86% de eficiência. Já para os testes combinando os dois produtos, foi observado que com apenas 20 mg/L do polieletrólito e 100 mg/L de tensoativo, os resultados já foram superiores aos resultados ótimos dos produtos isolados, apresentando uma eficiência de 92%. Durante os testes com os tensoativos foi observado uma maior formação de flocos e maior captura do óleo disperso. Foi verificada a dependência entre as variáveis testadas (concentração e eficiência) utilizando uma análise de variância (teste-F) com 95% de confiança. Com isso pode-se concluir que há uma sinergia no uso dos dois produtos e que, se aplicado, poderá trazer ganhos financeiros e ambientais para o processo devido à redução de matéria-prima vinda de outros estados em detrimento dos tensoativos de baixo custo fabricados na indústria local.

Palavras-chave: petróleo, água produzida, polieletrólito, tensoativos.

Breno da Silva Rocha

Avaliação de metodologia combinada com uso de tensoativos e polieletrólitos para tratamento de água produzida

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em: 02 / 04 / 2018



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Orientador – UFRN



Prof. (a) Dr. (a) Leda Maria Oliveira de Lima

Membro externo – UFERSA

Prof. Dr. Damilson Ferreira dos Santos

Membro externo – UFERSA

ABSTRACT

ROCHA, Breno da Silva – Evaluation of a combined surfactants and polyelectrolytes methodology for produced water treatment. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química, Natal/RN, 2018, Brazil.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto

Abstract: The ever-greater development of alternative energy sources in substitution to petroleum-derived fuels has forced this industry to optimize its costs, while keeping health, insurance and environment focus. Due to the high produced water rates in mature onshore fields, the reduction of chemicals while treating this residue provides important financial savings perspective to oil industry. The present study aims to evaluate the synergistic effect of the combined use of a conventional tanine based polyelectrolyte in association with a coconut oil derived surfactant, to better use locally available resources for produced water treatment. Due to produced water intrinsic instability, a method for producing stable oil in water emulsion (with ~50 mg/L of grease and oil content) was developed. Samples were subject molecular absorption analysis in visible region and compared to a standard built with solvent and oil. Chemical treatment's efficiency were evaluated on jar-tests with controlled stirring basis'. Treatment with only polyelectrolyte presented results in good agreement with literature, where 40 mg/L were able to withdraw 81 and 85% of the oil content of the produced water residue, fully meeting law requirements. Treatment using only the coconut oil surfactant was able to achieve this level of treatment only with 200 mg/L of active matter, providing 86% efficiency. Combined polyelectrolyte and surfactant treatment managed to produce greater efficiency than isolated methods (92%) by using 20 mg/L of the polyelectrolyte and 100 mg/L of the surfactant. It was verified the dependency between tested variables (concentration and efficiency) by the use of deviation analysis (F-test) with 95% confidence. Therefore, it was possible to observe that the combined use of both products could lead to financial savings in produced water treatment while maintaining process sustainability and providing economic use for locally available low cost surfactants.

Key-words: petroleum, produced water, polyelectrolyte, surfactants.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, preciso agradecer à Deus e meus anjos da guarda por sempre me encaminharem para as melhores trilhas e na companhia das melhores pessoas. Abaixo estão algumas dessas pessoas que foram colocados em meu caminho.

Quero agradecer especialmente a minha esposa, Camila Pacelly, pois sem ela, que conheci justamente nesse curso de mestrado, eu jamais conseguiria alcançar esse título. Foi quem sempre me cobrou, ajudou e apoiou em todas as minhas decisões.

Também preciso agradecer, e muito, ao meu orientador Prof. Eduardo Lins. Sem seus conselhos pessoais e profissionais eu jamais teria conseguido ir até o final dessa jornada. Quero também agradecer aos técnicos do NUPEG, Francisco Paulino e Cristiane Parpinelli. Agradeço também ao meu bolsista Luiz Eduardo que sempre se prontificou a me ajudar.

Por final, agradeço a toda minha família que tem me apoiado e ajudado a concluir todas os meus objetivos.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	14
2.	Revisão Bibliográfica.....	17
2.1	A indústria do petróleo.....	17
2.1.1	Histórico, reservas e produção de petróleo.....	17
2.1.2	Exploração e produção.....	20
2.1.3	Processamento primário.....	22
2.2	Água produzida.....	24
2.2.1	Composição da água produzida.....	25
2.2.2	Água produzida sintética.....	28
2.3	Tratamento da água produzida.....	30
2.3.1	Em plataformas <i>offshore</i>	31
2.3.2	Em campos <i>onshore</i>	34
2.4	Legislação ambiental brasileira para água produzida.....	36
2.5	Tensoativos.....	38
2.5.1	Definição.....	38
2.5.2	Classificação.....	40
2.5.3	Tensoativos aniônicos.....	43
2.5.3.1	Tensoativos carboxilados.....	44
2.5.3.2	Tensoativos sulfatados.....	44
2.5.3.3	Tensoativos sulfonados.....	45
2.5.3.4	Tensoativos fosfatados.....	46
2.5.4	Propriedades de tensoativos.....	46
2.5.4.1	Balanço Hidrofílico Lipofílico.....	47
2.5.4.2	Formação de micelas.....	48
2.5.4.3	Ponto de Krafft.....	49

2.5.4.4	Ponto de turbidez.....	50
2.6	Polieletrólitos	51
2.6.1	Taninos	52
3.	Metodologia de estudo	57
3.1	Materiais e métodos	57
3.1.1	Petróleo.....	57
3.1.2	Água produzida sintética	57
3.1.3	Tensoativo	59
3.1.4	Polieletrólito	59
3.1.5	Planta piloto para testes	60
3.1.6	Análise de teor de óleos e graxas.....	62
3.1.7	Construção da curva analítica	64
3.1.8	Formulação do efluente sintético	66
3.1.9	Tratamento do efluente sintético	67
4.	Resultados e Discussão	71
4.1	Planta piloto para tratamento de água produzida	71
4.2	Testes estáticos de flotação	76
4.2.1	Avaliação do tratamento com polieletrólito convencional.....	76
4.2.2	Avaliação do tratamento com uso de sabão base	78
4.2.3	Avaliação do tratamento combinado de polieletrólito com sabão base	81
5.	Conclusões	88
	Referências Bibliográficas.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução temporal da profundidade de perfuração pela Petrobras no Brasil.	19
Figura 2 – Perfil de perfuração de um poço de petróleo indicando os diferentes diâmetros do poço.	21
Figura 3 – Quantidades relativas de gás, óleo e água em um reservatório típico de óleo. Condições de superfície versus condições de reservatório.	22
Figura 4 – Separador trifásico indicando a entrada de mistura gás, óleo e água e a separação em correntes individuais.....	23
Figura 5 – Hidrociclone para separação óleo/salmoura da água produzida.	32
Figura 6 – Sistema de flotação a gás dissolvido.....	33
Figura 7 – Reação de saponificação.	39
Figura 8 – Representação de um tensoativo aniônico com cadeia carbônica de carga negativa verdadeira originada pela dissociação do sódio.	40
Figura 9 – Representação de um tensoativo catiônico ionizado.....	41
Figura 10 – Representação de um tensoativo não aniônico.....	42
Figura 11 – Representação de um tensoativo anfótero.....	42
Figura 12 – Resumo da conversão de propeno em um tensoativo aniônico sulfonado.....	45
Figura 13 – Representação esquemática da estrutura das micelas (a), uma micela normal e (b), uma micela reversa.....	48
Figura 14 – Comportamento de algumas propriedades físico-químicas de soluções com a concentração de tensoativos.....	49
Figura 15 – Influencia da temperatura na solubilidade e CMC de um tensoativo iônico.	50
Figura 16 – Estrutura de um tanino hidrolisável.	54
Figura 17 - Estrutura de um tanino condensado.	54
Figura 18 – Sistema de agitação para formulação de água produzida sintética.	58
Figura 19 – Varredura no espectro de 200nm a 800nm das amostras de padrões.....	63
Figura 20 – Afastamento entre as curvas padrões entre o comprimento de onda de 400nm e 410nm.....	64
Figura 21 – Curva de absorbância versus TOG (mg/L) para os padrões lidos (a esquerda). ...	66

Figura 22 – Metodologia para teste de eficiência de produtos químicos usados em flotação..	67
Figura 23 – Funis de decantação com a água tratada e n-hexano.....	68
Figura 24 - Vaso saturador	74
Figura 25 – Planta piloto.	74
Figura 26 – Formação de flocos com polieletrólito convencional.	76
Figura 27 - Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando polieletrólito convencional.....	77
Figura 28 - Flocos no tratamento com sabão base.....	79
Figura 29 - Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base.	80
Figura 30 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 10 mg/L de polieletrólito (P).....	82
Figura 31 – Comparação entre eficiência do tratamento usando os produtos químicos separados e conjugados.	83
Figura 32 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 20 mg/L de polieletrólito (P).....	84
Figura 33 - Comparação entre a eficiência do tratamento usando os produtos químicos separados e conjugados.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de água produzida em campos do RN e AM.	26
Tabela 2 – Composições médias de água de rio, de mar e de formação em um campo de óleo nos EUA.	27
Tabela 3 – Concentração média de ânions em água produzida e no mar.	27
Tabela 4 – Principais tensoativos aniônicos.	43
Tabela 5 – Propriedades físicas e metodologias aplicadas na caracterização do óleo.	57
Tabela 6 – Composição e fórmula molecular dos ácidos graxos usados no sabão base.	59
Tabela 7 - Dados do tanque de mistura rápida	61
Tabela 8 - Dados do tanque de mistura lenta.....	61
Tabela 9 - Dados do tanque de flotação	62
Tabela 10 – Valores de absorvância lidos para os respectivos padrões.	65
Tabela 11 - Escalonamento do tanque de mistura rápida	72
Tabela 12 - Escalonamento do tanque de mistura lenta	72
Tabela 13 - Escalonamento do tanque de flotação	73
Tabela 14 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando polieletrólito convencional.....	77
Tabela 15 – Análise de variâncias do tratamento usando o polieletrólito convencional.....	78
Tabela 16 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base.	79
Tabela 17 – Análise de variâncias do tratamento usando o sabão base.	80
Tabela 18 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 10 mg/L de polieletrólito (P).	81
Tabela 19 - Análise de variâncias do tratamento usando o sabão base (SB) e 10 mg/L de polieletrólito (P).	83
Tabela 20 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 20 mg/L de polieletrólito (P).	84
Tabela 21 – Análise de variâncias do tratamento usando o sabão base (SB) e 20 mg/L de polieletrólito (P).	86

LISTA DE ABREVIACÕES

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

UPGN – Unidades de Processamento de Gás Natural

AP – Água produzida juntamente com o petróleo

LD – Limite de detecção de uma metodologia analítica

pH – Potencial hidrogeniônico

FPSO – *Floating, Production, Storage and Offloading*

POA – Processos Oxidativos Avançados

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

TOG – Teor de óleos e graxas

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

BTEX – Benzeno, tolueno e xileno

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

COT – Carbono orgânico total

SDS – Dodecilsulfato de sódio

ABS – Alquil benzeno sulfonados

LABS – Alquil benzeno sulfonados lineares

BHL – Balanço Hidrofílico Lipofílico

CMC – Concentração micelar crítica

TC – Tanino condensado

API – Instituto de Petróleo Americano

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

RPM – Rotações por minuto

PP – Planta piloto

O/A – Emulsões do tipo óleo em água

ppm – Partes por milhão

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

C/C0 – Relação entre concentração final pela concentração inicial

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A indústria do petróleo é uma das áreas de maiores influências econômicas e políticas da atualidade, não somente na geração e movimentação de capital como também no desenvolvimento de tecnologias, sendo aproximadamente 90% da energia consumida no planeta tem origem em combustíveis fósseis (Cardoso, 2006).

Na produção de petróleo a geração de resíduos pode ser encontrada em todas as etapas do seu processamento, desde a exploração de poços, à sua perfuração e produção, refino e transporte. Dentre os resíduos, a água produzida é o de maior volume (Brito, 2015) e, portanto, o que mais preponderantemente afeta os custos e a sustentabilidade das operações. No Brasil, os volumes tanto de água produzida quanto injetada já superam a produção de petróleo, na medida em que os campos entram em sua maioria (Brito, 2015).

Apesar da enorme influência desse tipo de combustíveis e derivados na sociedade de consumo atual, o desenvolvimento da consciência ambiental a nível mundial tem dado origem a movimentos no sentido de promover a busca por novas fontes energéticas e ao mesmo tempo exigir das empresas maior responsabilidade com o meio ambiente.

A água geralmente é produzida naturalmente em poços de petróleo devido ao mecanismo de produção do poço que, tipicamente produz uma mistura de gás, óleo e água. Gás, óleo e água são separados em vasos separadores bifásicos ou trifásicos durante o processamento primário do petróleo. Parte da água pode ser descartada ou reinjetada, principalmente quando estes são maduros e já se encontra em fase descendente de produção, como forma de estimulação da produção. Essas estimulações tendem a aumentar a produção de água associada ao óleo.

A composição e quantidade de água produzida podem ser bastante variáveis e dependem de uma grande quantidade de fatores, tais como: o reservatório explorado, a técnica de estimulação aplicada ao campo, idade de exploração do campo, engenharia do poço etc. (Thomas, 2001).

O tratamento deste efluente é de fundamental importância para a manutenção da exploração do campo, bem como é um componente majoritário na otimização dos custos da empresa exploradora. Para conformidade ambiental das operações, a água a ser descartada deve

seguir normativas do Ministério de Meio Ambiente no Brasil, seja o descarte em corpos hídricos terrestres ou marítimos. Fica também sob a responsabilidade deste órgão a fiscalização do atendimento à legislação, a aplicação de multas, liberação de licenças etc.

Desta forma, destaca-se a importância, para a continuidade das operações, o correto tratamento desse efluente, o que tem motivado investimentos em pesquisa e desenvolvimento de processos mais eficientes e menos custosos.

Na separação água-hidrocarbonetos têm se destacado pesquisas com processos de tratamento biológicos (Silva F. C., 2013 e Menezes *et al.*, 2011), métodos gravitacionais (Junior, 2006 e Silva F. C., 2013), tratamentos químicos (Clarisse *et al.*, 2013), processos fotoelétricos (Mosfera & Tir, 2004), de filtração e também a combinação de dois ou mais dos métodos citados (Silva *et al.*, 2015). A escolha do método, ou combinação deles, a ser aplicada em cada caso requer conhecimento da composição e quantidade de efluente a ser tratado, o destino do descarte, a legislação adequada, a localização da planta de processo (*onshore* ou *offshore*), etc.

Este trabalho objetiva avaliar o efeito do uso simultâneo de tensoativos e polieletrólitos para o tratamento da água produzida para adequação aos parâmetros que atendam as legislações nacionais.. Serão avaliados tensoativos de baixo custo e de produção local, em detrimento de produtos químicos usados comercialmente de alto valor e produzidos em outros estados ou mesmo importados. Esses produtos químicos serão também combinados para estudar o efeito sinérgico das metodologias de tratamento.

O capítulo 2 apresenta o cenário da produção de petróleo, sua relação com o meio ambiente e legislação ambiental para o tratamento de água produzida, elencando as metodologias mais aplicadas mundialmente. No capítulo 3 as metodologias utilizadas neste trabalho são apresentadas, ao passo que o capítulo 4 refere-se à análise e discussão dos resultados obtidos nesta pesquisa. O capítulo 5 resume as observações deste trabalho e propõe etapas subsequentes de pesquisa.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

2.1 A indústria do petróleo

A indústria do petróleo tem se mantido como uma das áreas de maiores influências econômicas nas últimas décadas, não somente na geração e movimentação de capital como também no desenvolvimento de tecnologias de vanguarda. Esse produto tem se mostrado umas das principais *commodities* das últimas décadas.

2.1.1 Histórico, reservas e produção de petróleo

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de enorme importância para a sociedade de consumo, não somente devido à produção de combustíveis líquidos e gasosos para fins energéticos e de transporte, como também devido à exorbitante quantidade de plásticos e químicos dele derivados utilizados na sociedade de consumo atual.

O petróleo apesar de já ser conhecido desde a antiguidade, tendo sido documentada a sua presença e uso desde cerca de 600 A.C. (Gabardo, 2007), somente ganhou expressividade em produção no século XIX com a perfuração do primeiro poço na Pensilvânia, Estados Unidos da América, em 1859, pelo Coronel Drake (Brito, 2015). Após iniciada a sua exploração comercial nessa ocasião, descobriu-se que sua destilação resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia, que eram utilizados para iluminação. Com a invenção dos motores a gasolina e a diesel, estes derivados, até então desprezados, adicionaram lucros expressivos à atividade, lhe conferindo a atual importância tecnológica, política e econômica (Thomas, 2001).

No século XX, o crescimento dessa indústria foi pronunciado, tendo sido desbravados novos horizontes de perfuração. Até 1945 o petróleo era produzido majoritariamente por Estados Unidos e Venezuela. Porém, no pós 2ª Guerra Mundial, a afirmação do polo produtor oriental passa a ser evidente, e a busca por novas reservas se intensificam, passando o solo marítimo a também fazer parte dos estudos exploratórios (Thomas, 2001).

A década de 1960 se destaca pela abundância do petróleo e pelos preços baixos. Na década seguinte, 1970, tem-se a chamada “crise do petróleo” na qual os Estados Unidos percebem a proximidade do esgotamento de suas reservas, causando o aumento de preços e a viabilização da exploração em locais anteriormente antieconômicos (Thomas, 2001).

Os avanços na prospecção de novas reservas e o desenvolvimento das tecnologias sísmicas garantem o maior entendimento do processo de migração e geração do petróleo, culminando em descobertas, nas décadas de 1980 e 1990, de grandes reservas em todo o planeta. Em 1996, as reservas mundiais provadas eram 60% maiores que em 1980, e os custos médios de prospecção e produção eram cerca de 60% menores (Thomas, 2001).

No Brasil, a obtenção de petróleo sob a forma de mineral betuminoso teve início, em 1858, na Bahia. Porém, somente em 1939 o primeiro poço foi perfurado em Lobato (BA) dando início à produção de petróleo em terra, quase um século após o início das perfurações nos EUA (Gabardo, 2007). Apesar de considerado antieconômico, os resultados do poço foram de grande importância para o desenvolvimento das atividades petrolíferas no país.

Em 1953, durante o governo de Getúlio Vargas, a Petrobras foi criada, detendo o monopólio estatal do petróleo brasileiro e dando início às pesquisas exploratórias em todo o território nacional. Nessa mesma década foram descobertas reservas em terra em Alagoas e na Bahia (Thomas, 2001).

A alta nos preços do óleo na década de 1970 contribuiu para a inovação e diversificação dos investimentos da Petrobras, iniciando-se a exploração nas bacias submersas, com a identificação de petróleo na Bacia de Campos (RJ), bem como confirmando do Rio Grande do Norte como maior produtor de petróleo *onshore*. Nas décadas seguintes, campos gigantes em águas profundas foram descobertos no estado do Rio de Janeiro e a produção nos campos marítimos ultrapassou a dos campos terrestres (Gabardo, 2007). A produção de petróleo no Brasil passou de 750 m³/dia na época da criação da Petrobras para mais de 182.000 m³/dia no fim dos anos 1990 (Thomas, 2001).

No período entre 1990 e 2000 a Petrobras se consolidou na exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas, sendo a maior detentora de poços de águas profundas do mundo (Brito, 2015)]. Em 2007 a Petrobras anunciou a descoberta de petróleo na camada denominada pré-sal, que se estende por aproximadamente 800 km ao longo da margem continental, entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina, em uma faixa marítima de

cerca de 200 km de largura (Brito, 2015). A Figura 1 ilustra o avanço das áreas exploradas pela Petrobras em termos de profundidade de lâmina d'água.

Segundo dados da ANP (ANP, 2016), em 2015 as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,7 trilhões de barris, mantendo-se no mesmo patamar que 2014, sendo majoritariamente concentrada no Oriente Médio (803,5 bilhões de barris – 47,3% do total). O Brasil ficou na 15ª posição no ranking mundial de reservas provadas, com um volume de 13 bilhões de barris.

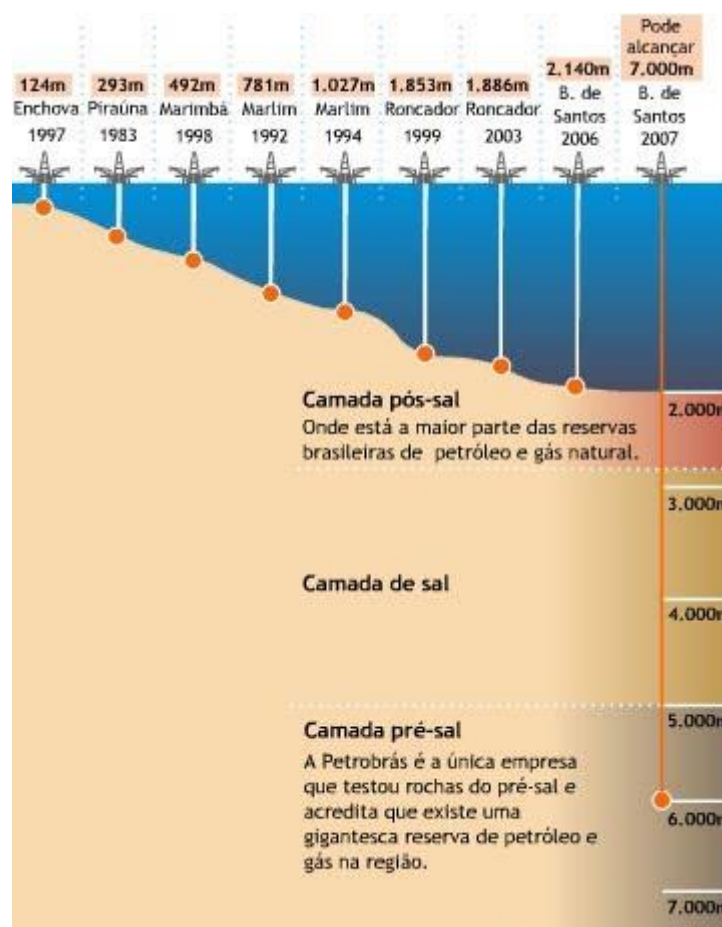


Figura 1 – Evolução temporal da profundidade de perfuração pela Petrobras no Brasil.

Fonte: Scientia, 2016.

A produção de petróleo nesse ano, por outro lado, teve aumento de 3,2% em relação a 2014, tendo sido os Estados Unidos o maior produtor mundial de petróleo (12,7 milhões de barris/dia). O Brasil ficou na 12ª posição após o acréscimo de 7,7% no volume de óleo produzido, totalizando 2,5 milhões de barris por dia (ANP, 2016).

O aumento no consumo de petróleo em 2015 (2% em comparação com 2014) acompanhou o aumento na produção, sendo os Estados Unidos também os maiores consumidores de óleo (19,4 milhões de barris/dia). Em consumo, o Brasil alcançou o 5º lugar, com consumo de cerca de 3,2 milhões de barris por dia (3,3% do total mundial).

Desta forma, destaca-se o crescimento do consumo brasileiro de petróleo, bem como da sua produção. Entre 2004 e 2014, a produção mundial de petróleo aumentou em 10%, passando de 80,94 milhões para 88,67 milhões de barris por dia. No Brasil, nesse mesmo período, o aumento foi ainda mais significativo: ultrapassou 50%, passando de 1,54 milhões para 2,35 milhões de barris por dia (ANP, 2016).

No estado do Rio Grande do Norte a produção teve uma redução de 28% neste período, no entanto permanece como o maior produtor em campos terrestres no Brasil, com aproximadamente 30% da produção nacional nesses campos (ANP, 2016).

Nos anos de 2015 e 2016, o preço do barril de petróleo chegou a valores tão baixos quanto US\$ 30/barril, inviabilizando muitos dos processos de exploração em áreas complexas e impondo novo cenário às operações de exploração e refino das indústrias, cada vez mais voltado para a redução e otimização de custos.

2.1.2 Exploração e produção

A exploração de petróleo refere-se a todas as etapas de estudos geológicos e de campo anteriores ao descobrimento de uma jazida de petróleo. O objetivo final da etapa de exploração e produção é o de produzir, de maneira econômica e segura, petróleo em uma região, tendo sido esta analisada profundamente através de estudos de prospecção geológica.

Apesar do montante de informações adquiridas sobre a região durante a prospecção e análise geológica e geofísica, a etapa de perfuração de um único poço é muitas vezes mais custosa que as etapas anteriores, sendo, desta forma, uma decisão importante a de se realizar a perfuração exploratória em uma dada região. Somente a perfuração de um poço exploratório pode confirmar ou não a hipótese de existência de petróleo (Thomas, 2001).

A perfuração de um poço para produção de petróleo pode, guardadas as devidas proporções, ser comparada com a perfuração de uma parede com uso de uma furadeira. Em ambos os casos é necessário fornecer peso sobre uma broca que deverá girar continuamente

sobre a superfície sólida promovendo a ruptura localizada da mesma, sendo movida por um sistema mecânico. Numa sonda de perfuração o peso a ser exercido sobre a broca é fornecido por tubos pesados e comandos, que são tubos de aço especial com elevado peso linear (peso por unidade de comprimento). Ao se realizar um furo na parede, por outro lado, a própria pessoa pode apoiar-se sobre o equipamento de perfuração, exercendo peso sobre a broca.

As condições da formação a ser perfurada e o peso exercido sobre a broca podem ser decisivos na integridade estrutural da coluna e da broca, sendo responsabilidade dos engenheiros de poço a determinação do tipo de broca e esquema de perfuração, em função dos dados geológicos disponíveis (Thomas, 2001).

Inicialmente o poço é perfurado com brocas de grande diâmetro e, a cada etapa de perfuração concluída, se realizam etapas de revestimento e cimentação das zonas perfuradas para garantir a estanqueidade e integridade estrutural da coluna. Nas etapas seguintes, diâmetros sucessivamente menores são utilizados, até que o alvo da perfuração seja alcançado. A Figura 2 ilustra o perfil de uma coluna de perfuração indicando os revestimentos e seus respectivos diâmetros.

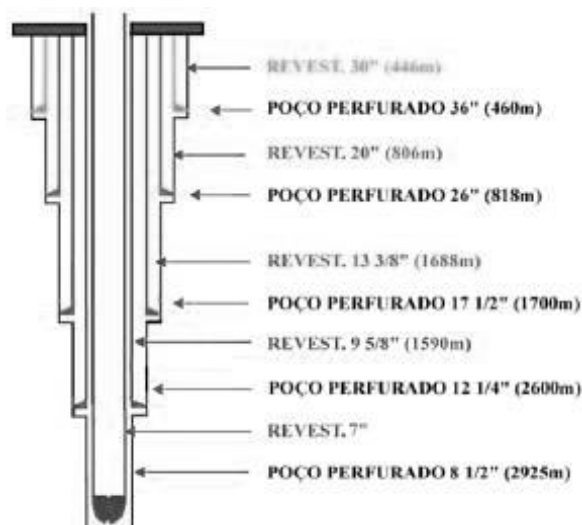


Figura 2 – Perfil de perfuração de um poço de petróleo indicando os diferentes diâmetros do poço.

Fonte: Thomas, 2001.

Uma vez constatado sucesso de um poço exploratório, novos poços são perfurados para avaliar a extensão do campo. Depois de estabelecido o tamanho do campo, os poços seguintes são chamados poços de desenvolvimento ou produção (Brito, 2015). Dada a viabilidade de produção de petróleo em um campo, a etapa seguinte refere-se ao condicionamento dos poços para esse fim. A completação é o conjunto de operações que visam deixar o poço em condições

para que, em momento oportuno, ele seja colocado em produção e engloba o canhoneamento das zonas produtivas, o isolamento das mesmas, a descida da coluna de produção e a conexão dos equipamentos de cabeça de poço e de segurança.

Estando em produção, o comportamento padrão esperado para um reservatório de óleo é que ele produza óleo, gás natural e água. O óleo produzido refere-se à parte dos hidrocarbonetos que ao serem levados das condições de poço até a superfície permanecem no estado líquido. Já a produção de gás refere-se aos hidrocarbonetos e impurezas que nas condições de poço, encontravam-se livres do óleo na forma gasosa (gás livre), à parte dos hidrocarbonetos que se volatilizaram com as mudanças de condições de pressão e temperatura desprendendo-se do óleo; e ao gás que se encontra dissolvido na água nas condições de reservatório (geralmente desprezível). A produção de água vai depender das condições em que ela se apresenta no meio poroso, seja pela presença de um aquífero adjacente ou por sua injeção para promover maior recuperação de óleo, bem como das características de permeabilidade e porosidade da rocha (Thomas, 2001). A Figura 3 ilustra as quantidades relativas de cada um desses componentes em relação às condições de reservatório e de superfície.

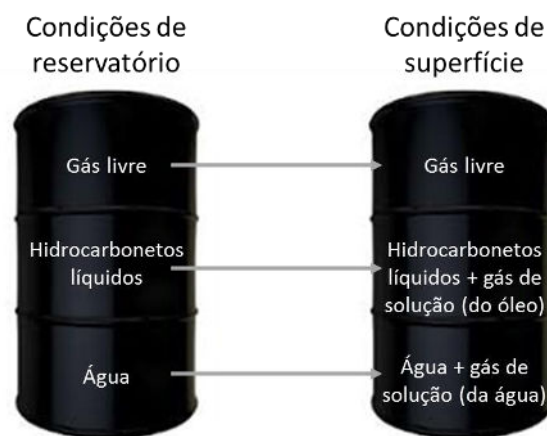


Figura 3 – Quantidades relativas de gás, óleo e água em um reservatório típico de óleo. Condições de superfície versus condições de reservatório.

Fonte: Brasil *et al.*, 2014.

2.1.3 Processamento primário

Uma vez que a mistura gás, óleo e água atinge a superfície, é necessário separá-la em seus componentes para que cada qual siga o caminho do seu processamento secundário, mais complexo, que ocorre nas refinarias e Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs).

O processamento primário tem como objetivos: promover a separação das fases gás, óleo e água; tratar a fase oleosa para redução do teor de água emulsionada e sais dissolvidos; tratar a fase gasosa para redução do teor de água e outros contaminantes, e tratar a água para descarte e ou reinjeção em poços produtores (Brasil *et al.*, 2014).

Em função da quantidade de fluidos produzidos e da viabilidade técnica e econômica, a instalação de superfície pode variar em complexidade sendo as mais simples constituídas somente de vasos separadores bi ou trifásicos, enquanto as mais complexas podem abranger facilidades de tratamento e compressão do gás, bem como de tratamento.

O equipamento que efetua a separação inicial dessas correntes é o separador bi ou trifásico. Esses equipamentos podem ser arrançados em série, a diferentes níveis de pressão, para garantir a separação adequada aos requerimentos das etapas subsequentes. Em um separador bifásico a corrente gasosa é separada da corrente líquida por mecanismos de mudança de velocidade e direção, bem como por separação gravitacional. Já no separador trifásico é possível separar também a corrente líquida em sua porção de água e óleo, respectivamente, em função da diferença de densidade entre elas. A Figura 4 ilustra um separador trifásico e seus internos, destacando as zonas de separação.

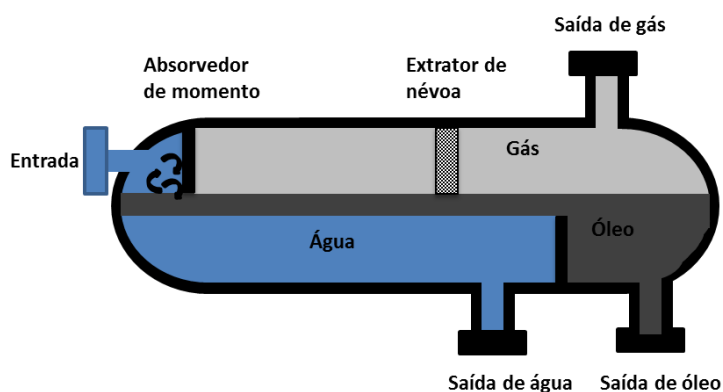


Figura 4 – Separador trifásico indicando a entrada de mistura gás, óleo e água e a separação em correntes individuais.

Fonte: Thomas, 2001.

A corrente gasosa efluente do separador deve ser tratada para remoção da água presente, bem como para remoção de hidrocarbonetos mais pesados (C_5^+) nela presentes para produzir, nas UPGNs, o gás natural para uso final como combustível. O petróleo efluente dos separadores contém ainda água emulsionada, a qual é removida pelo uso de vários métodos: adição de compostos químicos desemulsificantes, aquecimento e aplicação de campo elétrico e separação por gravidade. A água produzida também requer tratamento anteriormente ao seu descarte ou

reuso na estimulação de poços. Toda a água removida da corrente oleosa se junta à corrente de água produzida para ser tratada.

Todo esse processamento na instalação de produção visa a atender aos requisitos de exportação do gás e do óleo, bem como aos requisitos de descarte da água produzida, de forma que:

- O gás natural úmido deve estar disponível em uma pressão especificada para exportação e não deve conter teores excessivos de sulfeto de hidrogênio, CO₂ e água;
- O petróleo não pode conter mais do que 1% em volume de água emulsionada e de sedimentos e teor de sais dissolvidos na água deve ser no máximo 285 mg/L de óleo;
- A água produzida deve ser tratada para atender as regulações ambientais. (Brasil *et al.*, 2014).

2.2 Água produzida

Conforme mencionado, um campo de petróleo normalmente produz água, após certo período de operação, seja por estar presente inicialmente no reservatório, ou pela injeção, em um processo que visa ao aumento da recuperação do petróleo.

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo a quantidade de água produzida (AP) varia. No início da produção do campo geralmente tem-se pequenas quantidades de água produzida, porém, ao longo da produção, a pressão do reservatório próxima aos poços diminui o que ocasiona um movimento dos fluidos do reservatório e altera o contato petróleo/água, de tal maneira que a água atinge o poço em maiores proporções e passa a ser produzida juntamente com o óleo (Cavaco & De Barros, 2005). Com o envelhecimento dos campos produtores, os poços começam a produzir cada vez mais, maiores quantidades de água, tornando o gerenciamento deste resíduo um assunto de importância capital.

A quantidade de água produzida depende das condições em que ela se apresenta no meio poroso e é bastante variável podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume a até mesmo próxima a 100% ao fim da vida econômica dos poços (Thomas, 2001). Atualmente o volume

médio de água produzida no estado do Rio Grande do Norte é de aproximadamente 100.000m³/dia de acordo com (Andrade, 2009).

A composição e características da água de produção dependem da formação geológica de cada reservatório (Bakke, Klungsoyr, & Sanni, 2013). Geralmente é encontrada uma diversidade de compostos catiônicos e aniônicos inorgânicos, bem como compostos orgânicos solubilizados na forma de emulsões. Esta água geralmente tem de 0,1 a 1% de óleo disperso em gotículas, sua temperatura varia de 10°C a 105°C e sua pressão varia de 2 a 20 bar, podendo atingir pressões superiores (Ribeiro L. S., 2015).

A busca por novos processos de tratamento de AP é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos, estando a produção deste resíduo, portanto, em franco crescimento.

2.2.1 Composição da água produzida

Entre os aspectos da água produzida que merecem atenção com relação ao processamento estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados (Thomas, 2001).

A água produzida pode conter resíduos das formações rochosas e de fluidos de perfuração e completação (Cavaco & De Barros, 2005), formando uma mistura complexa de água, gases (CO, CO₂, H₂S) e sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão, metais e outros compostos. Estes componentes tornam-na imprópria para consumo humano e animal, podendo ser encontrados ainda, altos níveis de gotículas de óleo suspensas ou emulsificadas na água (Cavaco & De Barros, 2005). A Tabela 1 apresenta os dados referentes à composição da água produzida em campos do Rio Grande do Norte e do Amazonas.

Além disso, a própria origem da água é distinta, a depender do tipo de processo de recuperação aplicado ao campo de petróleo; assim, esta pode ser uma mistura da água de formação, que surge naturalmente nos poços, e da água de injeção, oriunda dos processos de estimulação, a qual pode ter diferentes origens, como água do mar ou aquíferos subterrâneos (Ottaviano, Cai, & Murphy, 2014) (Ribeiro, *et al.*, 2014).

Segundo (Lima, 2009) a dispersão ou dissolução de um óleo na água de produção é governada por um número de fatores complexos e inter-relacionados que incluem: a composição do óleo, pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, temperatura da água, relação óleo/água, tipo e quantidade de produtos químicos presentes, tipo e quantidade de compostos estabilizantes (ceras, asfaltenos, sólidos finos).

Tabela 1 – Composição de água produzida em campos do RN e AM.

Constituinte (mg/L)	Urucu-AM	Canto do Amaro- RN	Riacho da Forquilha - RN	Serra -RN
Acetato	17,26	< LD	64,98	85,14
Brometo	416,08	27,15	578,45	93,72
Cloreto	95 983,58	764,56	38 843,51	7 732,51
Fluoreto total	0,39			
Formiato	1,25	0,855	0,56	< LD
Nitrato	134,24			
Sulfato total	196,16	127,98	24,178	62,52
Bário total	< LD	< LD	97,83	2,86
Cálcio	11 899,20	83,63	446,68	121,07
Estrôncio	367,73	10,90	120,60	39,15
Ferro		< LD	< LD	< LD
Magnésio	1 125,63	32,49	8 817,96	39,11
Potássio	811,99	19,59	288,48	65,55
Sódio	35 965,46	897,20	7 105,38	4 99
Óleos e graxas	<LD			

Fonte: Ribeiro L. S., 2015.

A Tabela 2 apresenta as composições de uma água de rio, do mar e da água de formação em um campo de óleo dos EUA como forma de ilustração dos variados teores de componentes presentes.

Tabela 2 – Composições médias de água de rio, de mar e de formação em um campo de óleo nos EUA.

Íons (g/L)	Água de rio	Água do mar	Água de campos de óleo	
			LDA 1570 m	LDA 1814 m
Na ⁺	0,006	10,8	53,9	57,0
K ⁺	0,002	0,4	-	-
Mg ²⁺	0,004	1,3	2,1	2,2
Ca ²⁺	0,015	0,4	15,0	18,0
Cl ⁻	0,008	19,4	115,9	126
SO ₄ ²⁻	0,011	2,7	0,1	0,07
HCO ₃ ⁻	0,059	1,4	0,05	0,06
Total	0,105	36,4	187	203

Fonte: Gabardo, 2007.

As águas produzidas, conforme mencionado, apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe³⁺) e ânions (SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻) sendo estes íons responsáveis pela formação de incrustação. A Tabela 3 apresenta a concentração média de ânions em água produzida e água do mar (Gabardo, 2007).

Tabela 3 – Concentração média de ânions em água produzida e no mar.

Íon (concentração)	Água produzida		Água do mar
	Mundo	Mar do Norte	Mundo
Bicarbonato (mg/L)	771	615	26
Cloreto (g/L)	60,9	44,6	19
Sulfato(mg/L)	325	814	900
Sulfeto(mg/L)	140	-	-
Nitrato(mg/L)	1	1	0,67
Fosfato (mg/L)	0	0	0,09

Fonte: Gabardo, 2007.

Dentre os compostos orgânicos presentes na AP, atenção especial é dada aos hidrocarbonetos alifático, aromáticos, polares e ácidos graxos, que podem ser encontrados na forma de emulsões ou dissolvidos. Destes, os aromáticos são os compostos que mais causam preocupação com relação ao seu descarte por serem solúveis e não ser possível removê-los por meio dos tratamentos convencionais de separação por gravidade (Gabardo, 2007).

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é, geralmente, avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida (Lima, 2009).

Além desses compostos, também estão presentes na água produzida uma gama de produtos utilizados no processo de produção, tais como (Cavaco & De Barros, 2005):

- Quebradores de emulsão, usados para a recuperação de óleo;
- Inibidores de corrosão (que podem ser tóxicos);
- Inibidores de parafina (quando se sabe de sua formação);
- Preventivos de crostas (para evitar formação de carbonatos e sulfatos);
- Depressores de hidratos (geralmente etanol ou glicol).

Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado (Lima, 2009).

2.2.2 Água produzida sintética

A formulação de água produzida sintética tem sido usada largamente no meio científico devido às dificuldades encontradas em se trabalhar com o efluente real, principalmente devido às variações decorrentes da aleatoriedade dos processos produtivos.

No estudo de Silva *et al* (2015) os experimentos foram realizados em uma dispersão de óleo em uma solução salina contendo majoritariamente sais de cloreto (1497 ppm de KCl, 2,35 ppm de AlCl₃, 1506 ppm de MgCl₂ e 4875 ppm de CaCl₂, 4229 ppm de NaCl), nitrato (17 ppm de NaNO₃) e sulfato (204 ppm de Na₂SO₄). A seleção e concentração desses sais foram definidas segundo esses autores a partir de valores médios encontrados em águas produzidas da

indústria de petróleo (USEPA, 2000; Ahmadun *et al.*, 2009; Dong *et al.*, 2011; Yeung *et al.*, 2011; You and Wang, 2010). A essa solução, o óleo foi adicionado e a dispersão foi agitada por 25 minutos a 33.000 RPM, seguido de repouso por 50 minutos para permitir a separação do óleo livre. Inicialmente a concentração de óleo no efluente sintético foi de 300 ppm e 35 ppm para os estágios de flotação e photo-Fenton, respectivamente. Esses valores iniciais de concentração de óleo foram definidos a partir das médias de valores de TOG nos efluentes de processamento primários encontrados na Bacia Potiguar, Brasil.

Outros autores também se utilizam de solução salina rica em cloretos para produção de água produzida. (Paixão, 2015) apresentou a síntese de água produzida segundo solução salina com concentração de 55.000 ppm de uma mistura de cloreto de cálcio e cloreto de sódio na proporção de 10:1 (Clarisse M. D., 2005) com uso de agitador *Hamilton Beach* sob taxa constante de 16.000 RPM. A 500 mL dessa solução, 500mg de óleo (Petróleo 22 °API) foram adicionadas sob agitação vigorosa a 16.000 RPM durante 60 minutos para o preparo da água-mãe, sem a adição de um agente emulsionante.

Para os testes com recuperação de óleo através de resinas Clarisse *et al* (2013) também sintetizou uma água produzida conforme as condições existentes nos campos de exploração e produção (salinidade, temperatura e composição em função do campo de origem). Neste trabalho o preparo consistiu de duas etapas: preparo da solução salina e adição de óleo a esta água. No preparo da solução salina as mesmas proporções apresentadas por Clarisse (2005) foram utilizadas. Esta solução foi submetida agitação magnética por um tempo de solubilização de 1 hora. Preparo da água oleosa sintética: em um bécher de 2000 mL contendo 400 mL da água salina preparada anteriormente e com o auxílio de um agitador Turrax (modelo T-25) operando a 13.000 RPM é adicionada, lentamente, uma alíquota de óleo (40 µL) durante um tempo de adição de 6 minutos. Esta adição é feita com auxílio de uma seringa de haste longa, que possibilita a adição bem próxima à haste do agitador, promovendo, segundo os autores uma melhor homogeneização do óleo na salmoura. Ao término da adição do óleo, a rotação do agitador é aumentada para 15.000 rpm, permanecendo nesta velocidade por 15 minutos. Após este tempo de dispersão do óleo, um bécher contendo 600 mL de água salina, previamente preparada, foi colocada no Turrax e, a este bécher, a mistura oleosa foi adicionada, sendo então homogeneizada no Turrax a uma rotação de 11.000 rpm por 1 minuto.

Em (Lima, 2009) foi utilizado um sistema com agitação mecânica com rotação de 2000 RPM e impelidor do tipo pá plana com diâmetro de 4 cm e eixo medindo 25 cm de comprimento. Foram ainda realizados testes para avaliar a estabilidade das emulsões, os quais

mostraram que, durante um período de 8 horas, não houve decréscimo da concentração de óleo, sendo garantida a estabilidade das emulsões durante o período de realização dos experimentos (de 1 hora e 30 minutos de duração).

No trabalho realizado por Valença *et al.* (2011), as emulsões foram preparadas adicionando-se 2 mL de óleo a um volume de água de 2L, agitando-se mecanicamente por 10 min a uma rotação de 20.500 rpm, em seguida, o óleo sobrenadante era retirado. As concentrações das emulsões do tipo O/A (óleo em água) preparadas possuíam concentrações em torno de 300 ppm, valores um pouco acima da concentração encontrada na água de produção na indústria, que pode variar de 20 a 250 ppm. Entretanto, com estes valores pode-se avaliar melhor a remoção do óleo da água por meio do tensoativo.

2.3 Tratamento da água produzida

As especificações para tratamento dos fluídos de produção dependem da origem destes, de suas condições e método escolhido para descarga da solução salina: descarte ou injeção nos poços de produção. Os tratamentos convencionais incluem os separadores trifásicos e respectivos métodos de tratamento para remoção da água do petróleo. Pode ser necessário tratamento adicional para enquadrar as exigências de descarga, usando tanques de raspagem, interceptadores de chapas paralelas, flotação de gás, coalescedores e hidrociclones.

A injeção de água tem sido um dos principais meios de recuperação secundária em campos de petróleo, porém, para evitar o comprometimento do poço, a água necessita ser tratada para redução do teor de óleo emulsionado e remoção de H₂S e CO₂ dissolvidos, evitando a corrosão, de sedimentos, evitando o tamponamento do reservatório, e de bactérias redutoras de sulfato, evitando a corrosão pela formação de H₂S (Brasil *et al.*, 2014).

A escolha do método, ou combinação de métodos, a ser usada para efetivar o tratamento da água produzida de determinada localidade requer um conhecimento da composição e quantidade de efluente a ser tratado, o destino do descarte, a legislação adequada e a localização da planta de processo (*onshore* ou *offshore*), fundamentalmente. Dentre estas, uma das variáveis mais decisivas para definição do processo a ser usado é a localização da planta, uma vez que em áreas remotas (*offshore*) é necessário que as instalações de tratamento sejam compactas,

porém com elevada capacidade de tratamento (Thomas, 2001). Em plantas *onshore*, por outro lado, a área ocupada e a logística de produtos químicos não são fatores críticos para a escolha, podendo uma gama maior de opções ser utilizada.

2.3.1 Em plataformas *offshore*

A literatura indica que cerca de 7 milhões de m³ de água produzida são descartadas diariamente em área oceânica, o que resulta em um volume de aproximadamente 2,5 trilhões de m³/ano. No Brasil, o volume de água produzida descartado em mar vem aumentando ao longo dos anos, tendo sido registrados volumes de 58,3 milhões de m³ em 2004, 66 milhões de m³ em 2005 e 73,3 milhões de m³ em 2006 (Gabardo, 2007).

O número de instalações que descartam água produzida o Brasil é inferior a 50% das instalações em operações em área *offshore*, uma vez que algumas plataformas enviam o óleo produzido, juntamente com a água para as unidades que possuem sistemas de tratamento do óleo, ou escoam a sua produção para tratamento em terra. Nos estados de Sergipe, Alagoas, Rio Grande do Norte e Ceará, o óleo é escoado para a costa, onde é separado da água produzida em estações de tratamento. (Gabardo, 2007)

No tratamento da água produzida em plataformas tipicamente, a água, proveniente dos separadores trifásicos e tratadores eletrostáticos de óleo, é enviada para um vaso desgaseificador de baixa pressão e elevado tempo de residência para remover hidrocarbonetos gasosos que estejam em solução no líquido. O gás removido é encaminhado para queima. Além do gás, uma parte do óleo é separada da água nesse equipamento. Todo o óleo recuperado nas várias etapas é recolhido em um tanque recuperador de óleo, retornando ao processo. (Brasil *et al.*, 2014 e Thomas, 2001).

Com objetivo de aumentar a velocidade de sedimentação, equipamentos como os flutuadores e, em especial, os hidrociclones vêm sendo empregados no tratamento de água produzida em plataformas marítimas, tornando-se o padrão dessas instalações (Brasil *et al.*, 2014).

A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional, sendo baseado no incremento da diferença de densidades entre as fases. Já os hidrociclones procuram

acelerar o processo de separação pelo uso da força centrífuga, aumentando a velocidade de sedimentação.

Nos hidrociclones a água produzida é alimentada tangencialmente, sob pressão, no trecho de maior diâmetro e, pela ação da força centrífuga, a água contendo sedimentos (mais densa), é impulsionada contra as paredes no sentido do trecho de menor diâmetro, saindo por essa extremidade. Devido ao formato do equipamento e ao diferencial de pressão entre as paredes e a parte central do equipamento, a fase oleosa segue no sentido oposto ao da salmoura, sendo removida pela parte superior do equipamento. Dependendo do equipamento, os hidrociclones possuem vazão na faixa de 2 a 6 m³/h, sendo necessário o uso de uma bateria de equipamentos em paralelo para atender à demanda dos campos (Brasil *et al.*, 2014). A Figura 5 ilustra um hidrociclone mostrando a separação das fases.

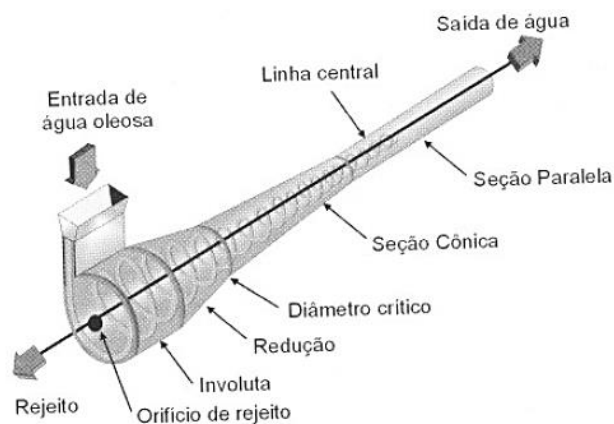


Figura 5 – Hidrociclone para separação óleo/salmoura da água produzida.

Fonte: Thomas, 2001.

Já os flotadores utilizam-se de microbolhas de gás (ou ar) que se prendem à partículas oleosas, formando aglomerados que são carregados para a superfície. A separação é mais eficiente na medida em que o tamanho das bolhas é diminuído e o tamanho das gotículas de óleo aumenta (Brasil *et al.*, 2014). Um modelo desse tipo de equipamento pode ser visto na Figura 6.

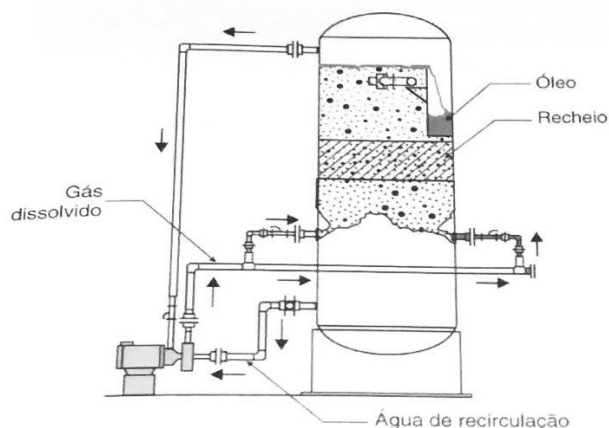


Figura 6 – Sistema de flotação a gás dissolvido.

Fonte: Brasil *et al.*, 2014.

Algumas unidades “*offshore*” a água efluente dos tratadores já atende a legislação com relação à concentração de óleo, podendo ser descartada. Em alguns casos, apenas a passagem pela bateria de hidrociclones é suficiente para o enquadramento. Em outros casos, tem-se tornado prática o uso de tanques “*slop*” (grandes tanques gravitacionais) para o enquadramento da água em unidades FPSO (“Floating Production Storage and Offloading”), porém o risco do crescimento de bactérias redutoras de sulfato (tanques com alto tempo de residência, altas concentrações de sulfato e condição anaeróbia) e a consequente geração de H_2S é bastante elevado (Thomas, 2001).

Apesar de existirem outras tecnologias capazes de reduzir o teor de óleo na água a valores até inferiores aos alcançados pelos métodos atualmente utilizados (ex: adsorção em carvão ativado, bio-oxidação, filtração em leito adsorvente, etc.) elas, em geral, ainda não são viáveis para aplicação efetiva em plataformas offshore seja por fatores econômicos, por limitação de peso e dimensão dos equipamentos, ou dificuldades construtivas ou devido ao fato de o tempo de residência destas águas nas plataformas ser bastante curto, em geral não superior a 15 minutos (Gabardo, 2007).

O projeto de novas plataformas marítimas para produção de petróleo, em geral, tem contemplado o processo de reinjeção da água produzida como uma alternativa para a minimização do seu descarte no mar. Na Bacia de Campos as iniciativas de reinjeção já existem nos campos de Pargo e Carapeba, em regime parcial (Gabardo, 2007).

2.3.2 Em campos *onshore*

Nas unidades de produção “*onshore*”, terminais e refinarias, caso esta água seja descartada em um corpo hídrico, deverá atender itens específicos da CONAMA 357 e 430, ou seja, deverão se preocupar também com outros compostos além do óleo disperso, como por exemplo, os compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos.

Em unidades “*onshore*”, a grande maioria das unidades trata a água produzida visando reinjeção (recuperação secundária de petróleo), uma vez que essa destinação resolve o problema ambiental do descarte e proporciona economia de água doce de boa qualidade. Quando não existe esta possibilidade, toda a água produzida (tratada ou não) é enviada para outras unidades de processamento visando tratamento mais refinado e subsequente descarte via emissário submarino.

O tempo de processamento gasto nas unidades em terra é bastante superior ao verificado nas unidades marítimas, principalmente, por existir espaço físico suficiente para garantir maiores tempos de residência nos equipamentos e assim minimizar custos com aparatos sofisticados e caros.

Em algumas situações, nas instalações “*onshore*”, dependendo principalmente da salinidade da água, pode-se avançar no tratamento visando o reuso da água produzida, como por exemplo, para irrigação ou geração de vapor para recuperação terciária de petróleo. Neste caso, devem-se utilizar processos mais sofisticados para remoção de salinidade (resinas de troca iônica, abrandamento químico ou membranas de nanofiltração/osmose inversa).

Atualmente alguns campos produtores *onshore* do estado do Rio Grande do Norte já praticam o reuso de água produzida para geração de vapor, minimizando a captação de água em aquífero local. Outras técnicas avançadas de tratamento também vêm sendo praticadas (tanto nas unidades de produção quanto em terminais e refinarias) para remoção de compostos orgânicos solúveis visando o polimento final, como por exemplo, os filtros de cascas de noz e os processos oxidativos avançados (POA's).

O tratamento de efluentes usando tensoativos é um tema bastante estudado e com diversas aplicações em tratamentos de água em campos *onshore*. Devido a etapa limitante muitas vezes ser a coagulação, os testes desses produtos químicos são geralmente realizados em sistemas em batelada e avaliado efeito da turbidez no efluente final. No entanto,

considerando apenas testes em bateladas, são desprezados os efeitos de fluidodinâmica de um processo tipicamente contínuo.

O tratamento de efluentes oleosos em sistemas de flotação à ar dissolvido contínuo tem sido usado em diversas unidades de tratamento *onshore* (Thomas, 2001). O processo de flotação deve ser precedido de uma etapa floculação (Pelissari, 2006).

A floculação corresponde à etapa em que são fornecidas condições para facilitar o contato e a agregação de partículas previamente desestabilizadas por coagulação química, visando à formação de flocos com tamanho e densidade adequada para serem removidos por sedimentação, flotação ou filtração direta (Pelissari, 2006).

Após uma mistura rápida em que o floculante é disperso na água de tratamento, o processo de floculação se inicia com a agitação menos intensa para promover a formação de flocos. É necessária a agitação relativamente lenta, com o objetivo de proporcionar encontros entre as partículas menores para formar agregados maiores ou flocos e pelo fato de que com o aumento do tamanho dos flocos, as forças de cisalhamento podem causar sua ruptura (Pelissari, 2006).

O processo de floculação convencional é realizado em tanques de agitação mecânica (floculadores mecanizados) ou em sistemas que aproveitam o fluxo hidráulico (floculadores hidráulicos) para prover a dispersão e o contato dos agentes de desestabilização. Os floculadores mecânicos são vantajosos devido à flexibilidade de variação do gradiente médio de velocidade, sendo indicados para projetos de ETA de alta capacidade. A eficiência dos processos de tratamento de água e de efluentes é altamente dependente de características do escoamento nas unidades onde se processam as reações, sejam elas de ordem física, química ou biológica (Pelissari, 2006).

Considerando os processos citados acima, um projeto para tratamento de efluente deve conter no mínimo 3 etapas, são elas:

1. Tanque de mistura rápida: neste primeiro estágio é alimentado o efluente bruto juntamente com o floculante. Deve haver uma grande turbulência para favorecer o contato entre o floculante e o efluente. A agitação deve ser brusca e o tempo curto para evitar rompimento dos coágulos e flocos. Nesses tanques geralmente há agitadores do tipo paleta ou hélices.

2. Tanque de mistura lenta: se processará a etapa de crescimento dos flocos. Nesse tanque, geralmente maior que o anterior, há uma pequena agitação para evitar o acúmulo de alguma porção do fluido em pontos mortos e/ou curtos-circuitos. Em seguida, os flocos já formados vertem para a etapa final do tratamento. Nesses tanques geralmente há agitadores do tipo paleta ou hélices.
3. Flotador a ar dissolvido: são tanques cilíndricos de grande raio e pequena altura. Esse equipamento deve ser composto por um sistema que conseguisse gerar o ar dissolvido (um saturador de água) e um sistema de coleta do óleo sobrenadante. O tempo de residência deve ser longo o suficiente para que todo óleo seja “capturado” pelas gotículas de ar que ascendem.

A floculação ocorre nos dois primeiros tanques. As condições energéticas da floculação são usualmente quantificadas por dois parâmetros, gradiente médio de velocidade (G) e tempo teórico de detenção (T). A multiplicação desses dois parâmetros fornece o número de Camp (Ca) do processo. Onde o estabelecimento do tempo teórico de detenção e do gradiente médio de velocidade de projeto e de operação da unidade de floculação depende, fundamentalmente, da qualidade da água bruta e da tecnologia de tratamento utilizada na ETE (Pelissari, 2006).

Como a floculação é altamente influenciada pela quantidade e qualidade dos choques entre as moléculas, os parâmetros G e T influenciam na oportunidade de choques entre as partículas; então o produto de um pelo outro fornece uma medida adimensional para o projeto ou escalonamento do processo (Pelissari, 2006).

2.4 Legislação ambiental brasileira para água produzida

O tratamento da água produzida representa uma grande parte dos custos do processo de exploração de um campo de petróleo, às vezes sendo responsável pelo seu lucro ou prejuízo ao longo do tempo. São gastos com manutenção das plantas, produtos químicos, equipamentos diversos e investimentos em pesquisa e desenvolvimento que se incluem nesse aspecto, tornando o gerenciamento do processo de tratamento algo essencial na indústria petrolífera.

Para que se tenha maior segurança da aplicação de boas práticas de gerenciamento relacionadas à água produzida, é necessária, não só a iniciativa por parte das empresas operadoras das instalações da indústria petrolífera, mas, principalmente, a atuação do poder

público para elaboração de regulamentações e fiscalização eficiente do seu cumprimento (Gomes, 2014).

Na maioria dos países onde ocorrem atividades relacionadas com a exploração de petróleo, e, conseqüente, produção de água produzida, o manejo desse efluente é regulamentado por órgãos ambientais locais. Alguns países diferenciam as atividades de acordo com os corpos receptores, com a capacidade de tratamento da indústria local, composição dos despejos, produção onshore ou offshore, peculiaridades logísticas etc..

No âmbito internacional é comum que diversos países utilizem como base para elaboração das regulamentações regionais sobre gerenciamento de água produzida, acordos definidos em convenções internacionais (Gabardo, 2007).

Em termos internacionais, os limites máximos de óleos e graxas totais estabelecidos pelos padrões para descarte da AP no mar estão entre 15 mg/L (Venezuela e Argentina) e 50 mg/L (Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim). Destacam-se, ainda Malásia, Austrália, países do Oriente Médio e Mar do Norte, todos com limite de 30 mg/L, e Estados Unidos, com 29 mg/L (Stewart & Arnold, 2011).

A EPA (*Environmental Protection Agency* – Estados Unidos) estabeleceu limites, em termos do teor de óleos e graxas livres, para o descarte de águas produzidas em plataformas de 29 mg/L como média mensal, e de 42 mg/L de limite máximo diários. Já a Convenção de Paris reduziu o limite de TOG livre médio mensal de 40mg/L para 30mg/L nos oceanos Ártico e Atlântico Nordeste, tendo, contudo, mantido o valor anterior para o Mar do Norte (região de profusa exploração e produção de petróleo) (Gabardo, 2007).

No Brasil, a regulamentação deste efluente é dada pelas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Atualmente os limites são dispostos na Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2007, complementada pela Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 e 397, de 08 de agosto de 2007. As informações constantes nessas resoluções tratam de condições e padrões de lançamento de efluentes de uma forma geral e se atém também ao caso específico da água produzida em plataformas marítimas.

De acordo com estas, para lançamento de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser descartadas no corpo receptor se obedecer, dentre outros parâmetros, um limite máximo de teor de óleo e graxas de 20 mg/L.

Para plataformas de exploração no mar, a resolução CONAMA n° 397 de 08 de agosto de 2007 estipula os limites e condições do descarte contínuo de água de processo ou de produção. Com relação ao teor de óleos e graxas a média aritmética simples de até 29 mg/L com valor máximo diário de 42 mg/L, à semelhança do estipulado pela EPA. Além do TOG, comumente mencionado e estudado, a legislação também se refere ao monitoramento de:

I - compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;

II - radioisótopos: radio-226 e radio-228;

III - compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP através de perfil cromatográfico;

IV - toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos;

V - parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

2.5 Tensoativos

As principais substâncias que atuam na quebra de emulsões, utilizadas hoje na indústria de petróleo, são principalmente tensoativos e polieletrólitos (Andrade, 2009).

2.5.1 Definição

Tensoativos, também conhecidas como surfactantes, são moléculas cuja estrutura química possui grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, moléculas que possuem uma cauda hidrofóbica ou apolar, ligada a outra com característica polar formada por grupos hidrofílicos. Dessa forma, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo, sendo considerada anfifílica em razão disso (Daltin, 2011).

A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos da cadeia, apesar de serem mais

eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar deve ser formada por átomos ou grupos deles, que apresentam concentração de carga, com formação de um polo negativo ou positivo. Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativa e positiva na mesma molécula (Daltin, 2011).

A reação entre um éster (provenientes de ácidos graxos de qualquer fonte) e um base inorgânica forte é responsável por gerar um sal orgânico (sabão) e um álcool. Essa reação é comumente conhecida como Reação de Saponificação.

A gordura animal apresenta triglicérides que, na presença de soda cáustica e sob aquecimento, se decompõe em ácidos graxos que são neutralizados em uma reação de saponificação (Daltin, 2011). A Figura 7 mostra de forma genérica a reação de saponificação:

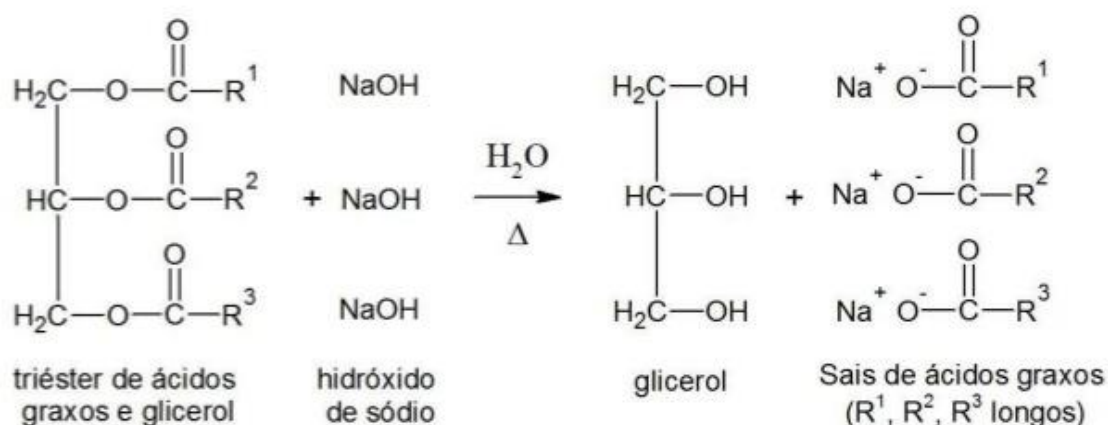


Figura 7 – Reação de saponificação.

Fonte: Daltin, 2011.

Os primeiros registros do uso de tensoativos são os sabões de metais alcalinos, utilizados há pelo menos 2.300 anos. Seu uso como produto comercial remete-se a 600 a.C. pelos fenícios. Os produtores mais antigos de sabão fabricavam-no a partir de gordura animal, cinzas de madeira e plantas contendo carbonato de potássio para produzir o sal neutralizado (Myers, 2006).

A origem da indústria dos tensoativos sintéticos é razoavelmente bem conhecida. Entretanto, não é tarefa fácil apontar o tempo exato de quando a indústria surgiu. Atualmente, encontram-se aplicações dos tensoativos em quase todas as indústrias químicas, tais como:

detergentes, tintas, corantes, plásticos, fibras, cuidados pessoais, cosméticos, agroquímicos, farmacêutica, alimentos, entre outras (Melo R. P., 2015).

A aplicação dos tensoativos em algum processo físico-químico passa por uma série de critérios e conhecimentos das propriedades de cada molécula. Para isso foram separados diversos grupos de tensoativos baseado em suas composições e propriedades, segue abaixo:

2.5.2 Classificação

Comumente os tensoativos são classificados de acordo com a formação de íons em solução aquosa. Baseado neste conceito os tensoativos podem ser:

Aniônicos: são tensoativos que em solução aquosa são ionizados fornecendo íons orgânicos carregados negativamente na superfície ativa. Como exemplo pode ser citado o dodecanoato de sódio, um tipo de sabão. Nessa molécula, quando dissolvida em água, o íon de sódio se dissolve em água e o restante da molécula adquire uma carga negativa verdadeira, pois é um ânion gerado a partir da dissociação do sal em água. Devido a esta polaridade negativa, os tensoativos aniônicos são muito solúveis em água. A Figura 8 ilustra um exemplo de tensoativo aniônico.

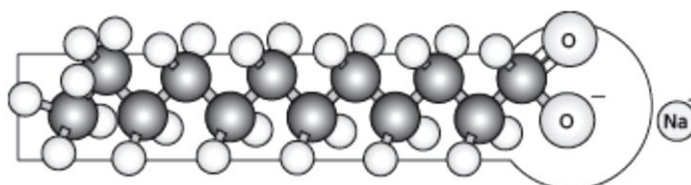


Figura 8 – Representação de um tensoativo aniônico com cadeia carbônica de carga negativa verdadeira originada pela dissociação do sódio.

Fonte: Daltin, 2011.

Atualmente os tensoativos aniônicos representam as maiores produções da indústria, uma vez que nessa classe estão incluídos produtos como sabões, sabonetes, xampus e detergentes. Esses materiais podem perder sua atividade quando dissolvidos em águas de dureza elevada, pois os cátions de cálcio e magnésio podem neutralizar a cadeia apolar. Também são sensíveis a eletrólitos, pelo mesmo motivo anterior.

Catiônicos: são tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, em solução aquosa, dissociam-se em íons carregados positivamente na superfície ativa. Neste caso a carga verdadeira adquirida pela cadeia apolar é positiva, o que também lhe torna solúvel em água, porém em menores proporções que os tensoativos aniônicos. Essa diferença de solubilidade faz com que esses tensoativos sejam usados em aplicações diferentes. A Figura 9 ilustra um exemplo de tensoativo catiônico ionizado.

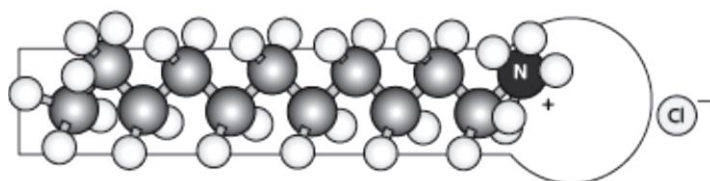


Figura 9 – Representação de um tensoativo catiônico ionizado.

Fonte: Daltin, 2011.

No Brasil, essa classe de compostos é representada quase que exclusivamente pelos sais de nitrogênio quaternários. São incompatíveis com soluções eletrolíticas devido à desativação das cargas. Possuem uma alta capacidade de adsorção em superfícies sólidas, vindo daí a justificativa para um consumo de cerca de 700 mil toneladas por ano, em diversas aplicações, tais como amaciantes, aditivos de asfalto, inibidores de corrosão, biocidas, produtos auxiliares têxteis, e assim por diante (Cruz, 2013) e (Silva P. K., 2008).

Não-aniônicos: são moléculas tensoativas que não apresentam cargas verdadeiras, geradas a partir da dissolução de um sal, quando dissolvidas em água, já que seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como o álcool, glicol, mercaptans, éter e éster (Silva P. K., 2008). Essas moléculas apresentam acúmulos de cargas geradas devido às diferenças eletronegativas dos átomos que compõem seus grupamentos funcionais. Essas cargas apresentam forças eletronegativas menores que os tensoativos aniônicos e por isso possuem solubilidade moderada em água. Um exemplo desse tipo de molécula são os tensoativos sintetizados a partir do óxido de eteno e uma molécula de álcool de cadeia longa (o óxido de eteno tem facilidade de reação com hidrogênios ácidos). Neste tensoativo o acúmulo de cargas é gerado pela diferença de eletronegatividade entre os oxigênios e carbonos vizinhos, gerando uma carga negativa. A Figura 10 apresenta a molécula gerada pela reação do álcool dodecílico e 6 moléculas de óxido de eteno.

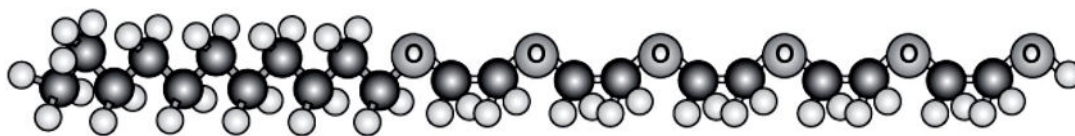


Figura 10 – Representação de um tensoativo não aniônico.

Fonte: Daltin, 2011.

É também uma classe bastante explorada pela indústria atual. Não são sensíveis a presença de água dura nem eletrólitos. No entanto, as propriedades físico-químicas dos tensoativos etoxilados são fortemente influenciadas pela temperatura, diminuindo a solubilidade com o aumento da temperatura.

Anfóteros: classe de tensoativos que podem apresentar cargas negativas ou positivas de acordo com o pH do meio a que está exposto. São moléculas orgânicas cujo grupo hidrofílico pode carregar-se positiva ou negativamente, ou não estar carregado (Silva P. K., 2008). Em um meio alcalino, o excesso de hidroxilas neutraliza as cargas positivas e a molécula age como um tensoativo aniônico. Já em meio ácido ocorre neutralização das cargas negativas e ele atua como tensoativo catiônico (Silva P. K., 2008). A Figura 11 ilustra uma molécula de tensoativo anfótero.

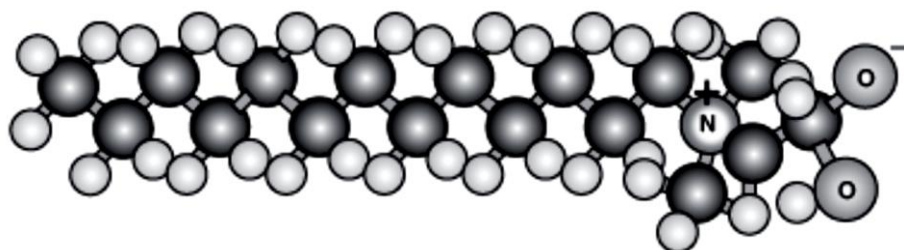


Figura 11 – Representação de um tensoativo anfótero.

Fonte: Daltin, 2011.

Os tensoativos anfóteros são a classe de maior custo de produção e por isso menos usada. Podem ser usadas em combinação com os outros tipos de tensoativos funcionando com modificador de atividade.

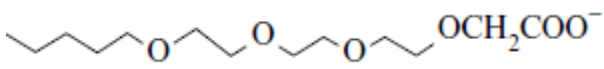
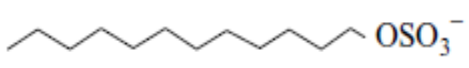
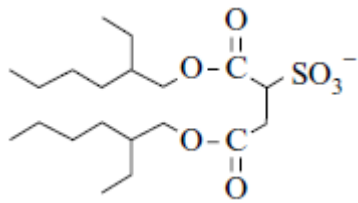
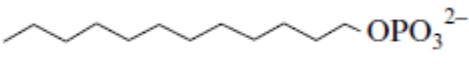
2.5.3 Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica e ao se dissociarem em água, formam íons. Dentre os tensoativos aniônicos, os mais importantes deste grupo são os sabões sulfonados e sulfatados. Tensoativos aniônicos são a classe mais produzida (60% da produção mundial) e são mais baratos de fabricar. São utilizados principalmente na formulação de detergentes. O tensoativo dodecilsulfato de sódio (SDS) é um exemplo de tensoativo aniônico, geralmente usado em produtos industriais, cosméticos e para higiene, como pastas de dentes, xampus, cremes de barbear, detergentes, dentre outros (Cruz, 2013).

Uma das principais razões para alta popularidade dessas moléculas é o baixo custo e simplicidade da manufatura (Holmberg *et al.*, 2003).

Carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos são os principais grupos polares encontrados nos tensoativos aniônicos (Holmberg *et al.*, 2003). A seguir na Tabela 4 estão a fórmula molecular genérica e um exemplo dessas moléculas:

Tabela 4 – Principais tensoativos aniônicos.

Nomenclatura	Fórmula molecular
Carboxilatos	
Sulfatos	
Sulfonatos	
Fosfatos	

Fonte: Holmberg *et al.*, 2003.

Apesar de serem os de mais fáceis e menores custos de produção nem sempre são os mais indicados. Os tensoativos aniônicos são os mais sensíveis a variações de pH e temperatura, bem como são facilmente atacados pelos cátions livres presentes nas chamadas águas duras. Os principais componentes da chamada água dura, tais como: cálcio, magnésio e outros cátions di e trivalentes, causam ao sabão carboxilato a formação de sais de baixa solubilidade em água,

que precipitam para produzir depósitos amorfos (Myers, 2006). Por isso, em algumas aplicações mais nobres, são usados tensoativos catiônicos, anfóteros ou não-iônicos.

2.5.3.1 Tensoativos carboxilados

. Os carboxilados (ou sabões) são os tensoativos aniônicos mais utilizados. Eles são produzidos pela saponificação de óleos vegetais ou gorduras animais ricos em triglicérides. A reação de formação de sabão ocorre em duas etapas: a quebra do triglicéride na presença de água (hidrólise) formando ácidos graxos e glicerina e a saponificação (neutralização) do ácido graxo pelo hidróxido de sódio ou outro agente alcalinizante. Sabão é a denominação genérica para o sal do ácido carboxílico derivado de óleos e gorduras, também chamado de carboxilato (Daltin, 2011).

A solubilidade do sabão tem relação direta com o cátion do sal de ácido carboxílico formado. Normalmente, são utilizados cátions solúveis, como o sódio e o potássio, que facilitam a solubilização do tensoativo em água. Neutralizando-se o ácido graxo com hidróxido de lítio, por exemplo, forma-se o sal de ácido graxo de lítio que é insolúvel em água, porém lipossolúvel. O uso específico para o sabão de lítio a partir de ácidos graxos é como graxa de lubrificação, pois esta não é retirada pela água em virtude de sua alta insolubilidade (Daltin, 2011).

2.5.3.2 Tensoativos sulfatados

A distinção entre sulfonação e sulfatação está na molécula inicial que é utilizada para a reação com SO_3 . Caso uma olefina ou outro composto não oxigenado seja utilizado como base, o grupo polar do tensoativo formado será o $-\text{SO}_3^{2-}$ ou grupo sulfonato. Se um álcool graxo ou um ácido graxo forem reagidos com SO_3 , essa reação ocorrerá sobre a hidroxila do álcool ou do ácido, gerando um grupo mais polar formado por $-\text{OSO}_3^{2-}$ ou grupo sulfato. Portanto, as olefinas são sulfonadas e os álcoois são sulfatados na presença do SO_3 (Daltin, 2011).

Álcoois sulfatados e álcoois etoxilados sulfatados constituem um grupo de grande importância dentro dos tensoativos aniônicos e são normalmente utilizados em formulações de detergentes. Um dos mais comuns desses tensoativos é obtido a partir da reação do álcool

C₁₂C₁₄ com ácido sulfúrico, seguido por neutralização com hidróxido de sódio, gerando o dodecilsulfato de sódio (SDS), muito utilizado como agente espumante em xampus e cremes dentais (Daltin, 2011).

Os óleos e gorduras sulfatadas são conhecidas há mais de 200 anos e foram obtidos pela reação de azeite de oliva ou outro óleo insaturado com ácido sulfúrico. A reação ocorre por quebra da ligação dupla do ácido graxo gerado pela hidrólise ácida do triglicéride. O azeite de oliva sulfatado foi usado por quase dois séculos na Turquia e no Marrocos como dispersante e umectante para melhorar a uniformidade de cor nos processos de tingimento de couros e tecidos, tendo caído em desuso apenas nos anos 1940 (Daltin, 2011).

2.5.3.3 Tensoativos sulfonados

Os tensoativos sulfonados surgiram a partir da corrida por produção de gasolina de alta octanagem para manutenção das frotas usadas na segunda grande guerra. Essa produção de gasolina foi suprida quase que totalmente pelas unidades de craqueamento que eram abastecidas por resíduos das destilações à vácuo e produzia moléculas menores, entre C₆ e C₁₂. Como subproduto desse processo, à luz daquela época, estava o propeno. O propeno era leve demais para ser adicionado à gasolina e ainda não havia consumo na indústria petroquímica da época.

Uma das formas de utilização do propeno encontrada foi por polimerização moderada, levando o propeno ao seu tetrâmero, ilustrado pela Figura 12. O processo de reação e purificação são fáceis, o que, juntamente com o custo baixo do propeno, levou a uma matéria-prima para a produção de tensoativos muito acessível. Com uma alquilação de Friedel-Crafts pode-se adicionar um anel aromático a este tetrâmero, e em seguida, fazer uma sulfonação com ácido sulfúrico, obtendo um alquilbenzeno sulfonado (ABS). Com isso nasceu uma indústria de detergentes sintéticos que passou a substituir os sabões (Daltin, 2011).

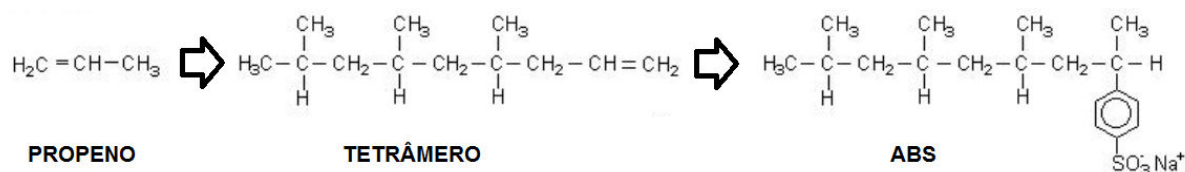


Figura 12 – Resumo da conversão de propeno em um tensoativo aniônico sulfonado.

Fonte: Myers, 2006.

Devido a estabilidade gerada pelas diversas ramificações no ABS, as espumas geradas por esses detergentes ficam nos rios por diversos dias, chegando a meses. Essas espumas diminuía a dissolução do ar e a incidência de luz solar nos ambientes aquáticos, prejudicando a diversidade de vida naquele ecossistema. Com o passar dos anos e a aumento das exigências ambientais, os tensoativos de ABS deram espaço para os LABS – alquil benzeno sulfonados lineares. Devido as cadeias lineares, o tensoativo manteve suas funções, no entanto aumentando sua biodegradabilidade. Esses tensoativos são usados nos dias atuais na produção de detergentes e sabões em pó (Daltin, 2011).

2.5.3.4 Tensoativos fosfatados

Os tensoativos fosfatados, sejam eles alquil fosfatos ou alquil éter fosfatos, podem ser produzidos a partir da reação do álcool graxo ou do álcool graxo etoxilado com um agente de fosfatação, usualmente o pentóxido de fósforo. Mais modernamente, a fosfatação vem sendo realizada com a utilização de ácido polifosfórico que, por ser líquido, é de manuseio mais fácil e menos agressivo que o pentóxido de fósforo, que é um pó extremamente fino, muito irritante e corrosivo (Daltin, 2011).

Esses tensoativos são utilizados como emulsionantes de óleos lubrificantes em formulações para óleos de corte (lubrificante de corte e perfuração de metais) por suas propriedades anticorrosivas; e em processos realizados em meios alcalinos a quente (como os tratamentos têxteis ou em formulações de limpadores alcalinos), pois o grupo fosfato apresenta grande concentração de cargas negativas, mantendo a solvatação da parte polar da molécula e, conseqüentemente mantendo a sua solubilidade em meios de alta força iônica (Daltin, 2011).

2.5.4 Propriedades de tensoativos

Os tensoativos possuem propriedades tais como: capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido.

2.5.4.1 Balanço Hidrofílico Lipofílico

Por serem moléculas que possuem dupla afinidade e por isso podem interagir em meios aquosos e orgânicos, os tensoativos devem possuir certo balanceamento para que não seja completamente adsorvido em uma das fases e perder sua principal característica. Esse balanço é conhecido por Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) e se tornou o ponto de partida para elencar a molécula para determinadas aplicações.

Essa definição foi introduzida por Willian Griffin na década de 40 para classificação de moléculas tensoativas baseadas em seus grupamentos ativos hidrofílicos e hidrofóbicos. Segundo ele, a classificação por BHL permite a predição de comportamento e redução no trabalho envolvido na seleção de um agente emulsificante, agente molhante ou outro tipo de surfactante. Para construção da escala foram escolhidos surfactantes a base de ácido oleico como molécula mais lipofílica e ácido láurico como molécula mais hidrofílica, sendo esses numerados como BHL igual a 1 e 20, respectivamente (Griffin, 1949).

Tensoativos de baixo BHL tendem a estabilizar emulsões água/óleo, pois o tensoativo estará disposto preferencialmente na fase oleosa, que está em equilíbrio com um excesso de água que tem uma concentração muito baixa deste tensoativo. Por outro lado, os tensoativos de alto BHL estabilizam emulsões óleo/água.

Pela importância destes parâmetros, diferentes fórmulas têm sido propostas para calcular o valor de BHL de um dado tensoativo. A Equação (1) representa uma forma geral para o cálculo (Cruz, 2013):

$$\text{BHL} = \sum_{i=1}^n H_i - \sum_{i=1}^n L_i + 7 \quad (1)$$

Onde:

Hi: grupos hidrofílicos

Li: grupos lipofílicos

O BHL não se refere à solubilidade do surfactante, e sim sua afinidade. Surfactantes que tem baixo BHL possuem uma afinidade maior em meios oleosos, no entanto, dois surfactantes podem ter o mesmo número de BHL e apresentarem solubilidades distintas em uma solução oleosa (Griffin, 1949).

2.5.4.2 Formação de micelas

Em soluções aquosas, as moléculas dos tensoativos atuam na forma de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces, reduzindo a tensão interfacial. A parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa, enquanto os grupos polares são atraídos por forças eletrostáticas.

O aumento da concentração do tensoativo reduz a tensão superficial até um valor determinado, a partir do qual, por mais que se acrescente mais tensoativo, não ocorrerá mais alteração desta propriedade do líquido. Isto ocorre porque a interface fica saturada. A partir desta concentração, as moléculas em excesso formam agregados moleculares na fase aquosa ou na fase oleosa, dependendo do tipo de tensoativo, denominados micelas e o seu aparecimento se dará uma concentração conhecida como concentração micelar crítica (CMC) (Cruz, 2013).

Em presença de um solvente hidrofílico as caudas hidrofóbicas se agregam e as cabeças hidrofílicas ficam expostas ao solvente, entretanto, em presença de solvente hidrofóbico são formadas micelas reversas, em que as cabeças hidrofílicas se agregam e as caudas hidrofóbicas ficam expostas ao solvente, como apresentado na Figura 13. (Silva P. K., 2008)

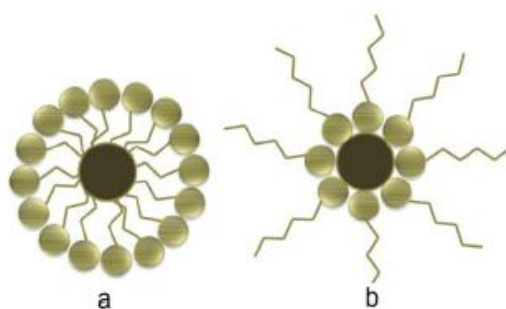


Figura 13 – Representação esquemática da estrutura das micelas (a), uma micela normal e (b), uma micela reversa

Fonte: Cruz, 2013.

A CMC é uma das características simples mais importantes do surfactante e deve ser considerado na aplicação prática das moléculas (Holmberg *et al.*, 2003). A forma de medir a CMC leva em conta o tipo de tensoativo que está sendo testado. Um tensoativo aniônico pode ser avaliado por sua solubilização em água ou tensão interfacial da solução, enquanto em um tensoativo anfótero, pode ser medido pela condutividade do meio. Essa propriedade é de relativamente simples medição devido a sua influência em diversos parâmetros físico-químicos da solução. A Figura 14 ilustra o comportamento de algumas propriedades físico-químicas de soluções em função da concentração de tensoativo.

A concentração micelar crítica é dependente da estrutura química da molécula e pode ser afetada por variações de temperatura e presença de outros solutos na solução (Holmberg *et al.*, 2003).

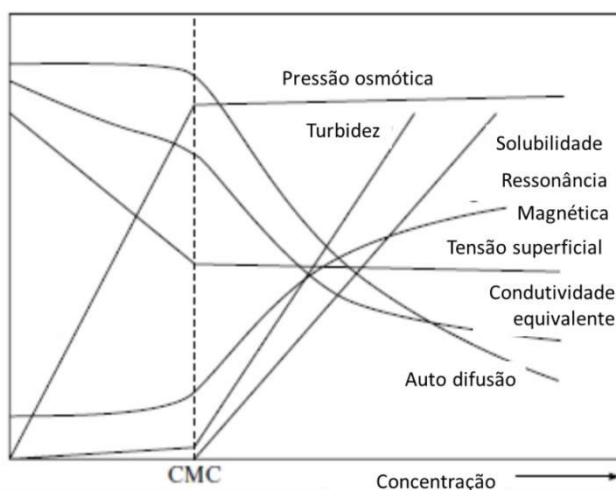


Figura 14 – Comportamento de algumas propriedades físico-químicas de soluções com a concentração de tensoativos

Fonte: Holmberg *et al.*, 2003.

2.5.4.3 Ponto de Krafft

A temperatura é responsável por muitos efeitos nas soluções com tensoativos, principalmente na solubilidade destes no meio aquoso. A solubilidade pode ser muito baixa a temperaturas baixas e aumenta à medida que a solução é aquecida. Há, porém, um ponto onde essa curva concentração x temperatura sofre uma inflexão em seu crescimento e passa a crescer exponencialmente, esse ponto é conhecido com Ponto de Krafft. No entanto, esse fenômeno é

algo comum somente aos tensoativos iônicos. Somente acima dessa temperatura é observada, para esses tensoativos, a formação de micelas. (Silva P. K., 2008) A Figura 15 representa essa dependência.

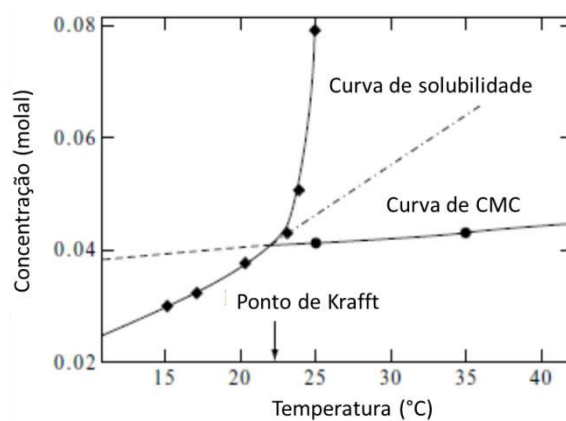


Figura 15 – Influencia da temperatura na solubilidade e CMC de um tensoativo iônico.

Fonte: Holmberg *et al.*, 2003.

A temperatura de Krafft pode ser medida através de espectrofotometria ou turbidimetria. Devido à praticidade e a rapidez de determinação, entretanto, o método visual vem sendo largamente difundido.

2.5.4.4 Ponto de turbidez

O ponto de turbidez é o análogo ao Ponto de Krafft para os tensoativos não iônicos, no que se refere à mudança de comportamento frente à temperatura. Nesse caso, devido à própria constituição dos tensoativos não iônicos, a parte hidrofílica diminui sua afinidade por água com o aumento da temperatura. Dessa forma, ao atingir a temperatura de turbidez da solução, o tensoativo promove uma separação das fases em uma fase rica em tensoativo e outra com baixa concentração dele. O ponto mínimo da curva temperatura versus concentração é dito ponto de turbidez.

2.6 Polieletrólitos

Polieletrólitos são costumeiramente aplicados à indústria de tratamento de água que utiliza tecnologias de coagulação e floculação. Esses polímeros podem ser usados sozinhos ou em adição a outros agentes coagulantes como sulfato de alumínio e cloreto férrico. De suas vantagens, uma das principais, é a manutenção do pH do meio inalterado pois não forma íons em solução.

Para o tratamento de óleo e graxas em água produzida se destacam os polímeros catiônicos, visto que as superfícies das gotículas de óleo permanecem carregadas negativamente. Nesse caso, os polímeros catiônicos agem no sentido de atrair eletrostaticamente a partícula coloidal para neutralizar suas cargas. Como esses polímeros apresentam grandes cadeias lineares ou ramificadas, tendem a aglomerar inúmeras partículas de óleo formando um floco e aumentando com isso a probabilidade de contato entre as bolhas/partículas.

Na floculação, o peso molecular dos polímeros (floculantes) governa o desempenho do processo, principalmente no que se refere à aparência do floco e à taxa de sedimentação. Para que a floculação seja eficiente, sugere-se que o tamanho do polímero seja superior à espessura da dupla camada elétrica, o que é mais comum para polímeros de alto peso molecular (Nunes, 2009).

Compostos derivados de taninos vegetais condensados têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes e águas destinadas ao consumo humano. Os mesmos são polímeros orgânico/catiônico que possuem a capacidade de atuar em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre as partículas, sendo este processo responsável pela formação de flocos e consequentemente sedimentação (Vaz, *et al.*, 2010 e Trevisan, 2014).

Os taninos pertencem a um grupo de compostos fenólicos provenientes do metabolismo secundário das plantas e são definidos como polímeros fenólicos solúveis em água que precipitam proteínas (Battestin *et al.*, 2004). Apresentam solubilidade em água e peso molecular compreendido entre 500 e 3000 Dalton, possuindo a habilidade de formar complexos insolúveis em água com proteínas, gelatinas e alcaloides (Monteiro *et al.*, 2005).

2.6.1 Taninos

Os taninos ocorrem em uma ampla variedade de vegetais, podendo ser encontrados nas raízes, na casca, nas folhas, nos frutos, nas sementes e na seiva. O teor e a espécie de tanino variam, não só de um vegetal para outro como também de uma parte para outro do mesmo vegetal. O conteúdo de taninos nas plantas pode variar de acordo com as condições climáticas e geográficas, podem apresentar uma composição química variada, sendo muitas vezes, pouco conhecida (Battestin *et al.*, 2004). Tais compostos são responsáveis pela adstringência de muitos frutos e produtos vegetais, devido à precipitação de glucoproteínas salivares, o que ocasiona a perda do poder lubrificante (Monteiro *et al.*, 2005).

A ligação entre taninos e proteínas ocorre, provavelmente, através de pontes de hidrogênio entre os grupos fenólicos dos taninos e determinados sítios das proteínas, emprestando uma duradoura estabilidade a estas substâncias. Para a formação destas ligações é necessário que o peso molecular dos taninos esteja compreendido entre limites bem definidos; se este é demasiadamente elevado, a molécula não pode se intercalar entre os espaços interfibrilares das proteínas ou macromoléculas; se é muito baixo, a molécula fenólica se intercala, mas não forma um número suficiente de ligações que assegure a estabilidade da combinação (Monteiro *et al.*, 2005).

Um mol de taninos pode ligar-se a doze moles de proteínas; fundamentando-se nessa propriedade pode-se identificar taninos por teste de precipitação de gelatinas. Estes compostos são facilmente oxidáveis, tanto através de enzimas vegetais específicas quanto por influência de metais, como cloreto férrico, o que ocasiona o escurecimento de suas soluções (Monteiro *et al.*, 2005).

Os complexos taninos-proteínas podem ser reversíveis ou irreversíveis. Os reversíveis são estabelecidos por pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas, enquanto que os irreversíveis ocorrem em condições oxidativas via ligações covalentes. Acredita-se que as interações hidrofóbicas atuam como forças de atração inicial na complexação em meio aquoso entre taninos e proteínas (Castejon, 2011).

A extração dos taninos é normalmente realizada com o emprego de água quente, com temperatura de extração variando de 70 a 105 °C. A utilização de água como solvente na extração de taninos é o processo mais comum, em função da economia e boa eficiência da extração. Em algumas espécies, somente a água é utilizada, porém em outras, para melhorar a

extração e a qualidade dos taninos, são adicionadas à água substâncias como o sulfito de sódio (Na_2SO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Paes *et al.* 2013).

Os taninos vegetais são utilizados no curtimento e recurtimento de peles, na indústria de petróleo, como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração de poços, sendo, também empregado na fabricação de floculantes e ou coagulantes e auxiliares de floculação para tratamento de águas e efluentes industriais (Paes *et al.* 2013).

Produtos à base de taninos têm substituído coagulantes químicos por serem um produto extremamente natural, não agredem a natureza. (Trevisan, 2014). Segundo Coral *et al* (2009), o tanino atua em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos e consequente sedimentação. Dentre suas propriedades, o tanino não altera o pH da água tratada, uma vez que não consome a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH, de 4,5 a 8,0.

Classicamente, segundo a estrutura química, os taninos são classificados em dois grupos: hidrolisáveis e condensados (Monteiro *et al.*, 2005).

Taninos hidrolisáveis: são constituídos de misturas de fenóis simples, tais como o pirogalol e ácido elágico, e também ésteres do ácido gálico ou digálico com açúcares, como a glicose. Os taninos hidrolisáveis são unidos por ligações éster-carboxila, sendo prontamente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas. A unidade básica estrutural desse tipo de tanino é um polioliol, usualmente D-glucose, com seus grupos hidroxilas esterificados pelo ácido gálico (galotaninos) ou pelo hexadihidroxifênico (elagitaninos). A Figura 16 mostra a estrutura química do ácido tânico (tanino hidrolisável) (Battestin, *et al.*, 2004).

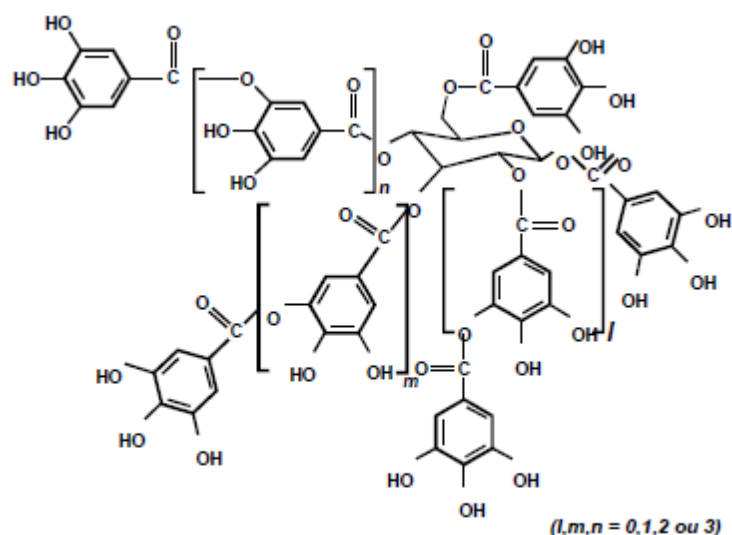


Figura 16 – Estrutura de um tanino hidrolisável.

Fonte: Battestin *et al.*, 2004.

Taninos condensados: Os taninos condensados (TC) são constituídos por unidades flavanol: flava-3-ols (catequina) ou flavan 3,4-diols (leucoantocianinas). Eles estão presente em maior quantidade nos alimentos normalmente consumidos. Os TC podem conter duas a cinquenta unidades flavanóides; possuem estruturação complexa; são resistentes à hidrólise, mas podem ser solúveis em solventes orgânicos aquosos, dependendo de sua estrutura. A Figura 17 ilustra a estrutura química dos taninos condensados. Os pigmentos antocianidinas são os responsáveis por um vasto conjunto de nuances rosa, vermelha, violeta e azul em flores, folhas, frutos, sucos e vinhos. Também são responsáveis pela adstringência de frutas, sucos e vinhos, e em muitos casos são compostos bioativos em plantas medicinais (Battestin *et al.*, 2004).

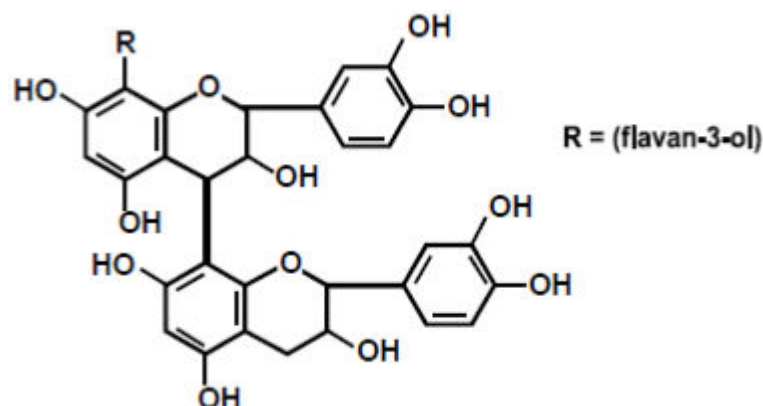


Figura 17 - Estrutura de um tanino condensado.

Fonte: Battestin *et al.*, 2004.

É interessante notar que muitas espécies produzem tanto galotaninos ou elagitaninos, enquanto outras produzem misturas complexas contendo galotaninos, elagitaninos e taninos condensados. Por exemplo, Acácia, Acer e Fagaceae são conhecidas por produzirem ambos os taninos, condensados e hidrolisáveis (Battestin *et al.*, 2004).

No Brasil algumas espécies são cultivadas para a produção de taninos condensados, como acácia-negra, no Rio Grande do Sul, os eucaliptos na Região Sudeste e o quebracho, no Mato Grosso do Sul. Porém, os curtumes tradicionais da Região Nordeste, que utilizam os taninos vegetais, apesar da diversidade de espécie arbóreas e arbustivas de ocorrência na região, têm no angico-vermelho sua única fonte de taninos (Paes *et al.* 2013). Essa árvore ainda pode ser encontrada de forma nativa em alguns municípios do Rio Grande do Norte.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA DE ESTUDO

3. Metodologia de estudo

Para realizar e avaliar o estudo da aplicação de tensoativos em conjunto com polieletrólitos no tratamento da água produzida, os materiais e métodos descritos nas seções subsequentes foram utilizados.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Petróleo

O petróleo utilizado nesta pesquisa foi obtido na estação de tratamento de óleo da Petrobras em Guamaré. Este petróleo é fruto da mistura de produção de todos os campos de terra do Rio Grande do Norte. Após o recebimento de uma emulsão água/óleo vindo dos campos, a estação de tratamento realiza a separação da água e óleo, deixando a corrente oleosa com teores menores que 1% de água. Este óleo foi caracterizado segundo as propriedades e métodos apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físicas e metodologias aplicadas na caracterização do óleo.

Propriedade	Valor	Unidade	Metodologia
BSW	0,1	% v/v	ASTM D4007
Densidade a 20°C	0,8578		ASTM D5002
API	32,8	°API	ASTM D5002

Fonte: o autor.

3.1.2 Água produzida sintética

Para esta pesquisa, água produzida foi sintetizada utilizando água destilada, cloreto de sódio (Marca: Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Pureza: Mín. 99%), cloreto de cálcio (Marca: Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Pureza: Mín. 99%) e petróleo segundo as condições apresentadas na Tabela 5. As considerações para sua obtenção se basearam nos trabalhos descritos no item 2.2.2.

Através de uma avaliação dos autores citados no item 2.2.2 e mediante testes práticos com cada uma dessas formulações, foi encontrada a forma mais estável e prática de formulação da água produzida, que será usado neste trabalho científico.

A formulação foi realizada em duas etapas: preparação da salmoura e dispersão do óleo. Na primeira etapa foi preparada 1 litro de salmoura com salinidade de 55.000 mg/L em uma relação de 10:1 entre cloreto de sódio e cloreto de cálcio, respectivamente. Após a adição dos sais à água destilada, a solução foi agitada com uso de agitador magnético por 1 hora, para garantir a completa dissolução. Em seguida, conforme a Figura 18, foi adicionado 400mL dessa salmoura a um bécher de 2000mL, a qual foi submetida a agitação com um agitador Ultraturrax (TECNAL), a 12.000 rpm. Nessa alíquota foram adicionadas lentamente 300 mg de óleo com auxílio de uma seringa de haste longa, para garantir que o óleo fosse injetado bem próximo ao impelidor. Essa mistura foi mantida sob agitação de 12.000 rpm por 10 minutos. Após esse período, 600ml da salmoura foram adicionados e a mistura foi agitada por mais 3 minutos. A etapa posterior consistiu deixar a solução sintética em repouso por 30 minutos e, em seguida, recolher o óleo sobrenadante com auxílio de papel toalha.



Figura 18 – Sistema de agitação para formulação de água produzida sintética.

Fonte: o autor.

3.1.3 Tensoativo

Como tensoativo foi usado um sabão base comercial que é um tensoativo iônico formulado com 5% de óleo de coco e 95% de sebo bovino. Este tensoativo foi preparado a partir da reação de saponificação com hidróxido de sódio e álcool etílico, obedecendo o índice de saponificação dos óleos usados, e posterior evaporação do álcool em balão de fundo chato (Santos, 2009). Esse tensoativo é do tipo aniônico carboxilados de diferentes comprimentos de cadeias alquílicas lineares. Apresenta massa molar média em torno de 289 g/mol e CMC igual a 0,0063 M ou 1820,7 ppm (Melo R. P., 2015).

Segundo (Santos, 2009) a composição de ácidos e suas fórmulas moleculares apresentados na Tabela 6 são:

Tabela 6 – Composição e fórmula molecular dos ácidos graxos usados no sabão base.

Ácido	Óleo de coco	Sebo bovino	Fórmula molecular
Cáprico	6%	-	$H_3C - (CH_2)_8 - COOH$
Láurico	47%	-	$H_3C - (CH_2)_{10} - COOH$
Mirístico	18%	5%	$H_3C - (CH_2)_{12} - COOH$
Palmítico	9%	29%	$H_3C - (CH_2)_{14} - COOH$
Estearico	3%	25%	$H_3C - (CH_2)_{16} - COOH$
Oléico	6%	36%	$H_3C - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
Linoléico	2%	1,5%	$H_3C - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
Palmitoléico	6%	3%	$H_3C - (CH_2)_5 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$

Fonte: Santos, 2009.

3.1.4 Polieletrólito

Foi utilizado o polieletrólito TANFLOC SS fornecido pela empresa CARBOFLEX, que possui taninos como princípio ativo. Esse produto é comercializado como um líquido vermelho escuro e com alta viscosidade. Comumente são diluídos em soluções de 1 a 10% para facilitar a aplicação no processo. Neste trabalho foi usado soluções de 1% de matéria ativa para os tratamentos testados.

3.1.5 Planta piloto para testes

Considerando o exposto no item 2.3.2 e uma visita a uma unidade de tratamento de efluentes real, informações de campo foram colhidas com vistas a subsidiar os cálculos de escalonamento. Cuidados foram tomados para manutenção de características que influenciem no gradiente de velocidade médio (G): o formato e rotação das impulsores; no caso de tanques quadrados ou retangulares, foi mantida a proporcionalidade entre as dimensões largura e profundidade; e para o caso de equipamentos cilíndricos, mantido a relação entre altura e diâmetro. O gradiente de velocidade médio é influenciado pela velocidade, vazão, viscosidade do fluido e grau de agitação.

O tempo teórico de detenção (T) se refere ao tempo que as partículas de fluido permaneceriam no interior do reator se o regime de escoamento fosse do tipo pistão, e é dado por:

$$T = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

onde V é o volume de água do tanque e Q é a vazão de escoamento.

A ETE visitada tem capacidade de projeto para tratar 34.800 m³/dia, o que corresponde a uma vazão de carga fresca de 1.450 m³/h. O processo completo ocorre, basicamente, em três etapas, conforme citado no item 2.3.2. Os dois primeiros tanques, misturador rápido e lento, são retangulares e possuem agitação com impulsores de pás planas. O terceiro estágio, flotação, ocorre em um tanque cilíndrico com uma alta relação diâmetro-altura.

Os dados coletados são apresentados abaixo separados por estágio de tratamento. Na Tabela 7 e

Tabela 8 são apresentados os dados do tanque de mistura rápida e lenta, respectivamente. Enquanto na Tabela 9 são apresentados os dados do tanque de flotação.

Tabela 7 - Dados do tanque de mistura rápida

Característica	Valor	Unidade
Largura	5	m
Profundidade	5	m
Altura	6,5	m
Relação largura/profundidade	1	
Volume	163	m ³
Vazão	1450	m ³ /h
T	0,11	h

Fonte: o autor.

Tabela 8 - Dados do tanque de mistura lenta

Característica	Valor	Unidade
Largura	14,2	m
Profundidade	7,1	m
Altura	6,5	m
Relação largura/profundidade	2	
Volume	655	m ³
Vazão	1450	m ³ /h
T	0,45	h

Fonte: o autor.

Tabela 9 - Dados do tanque de flotação

Característica	Valor	Unidade
Diâmetro	20	m
Altura	3,15	m
Relação diâmetro/altura	6,3	
Volume	990	m ³
Vazão fresca	1450	m ³ /h
Vazão reciclo	450	m ³ /h
Pressão do reciclo	5	kgf/cm ²
T	0,52	h

Fonte: o autor.

A partir das informações acima, foram calculadas as dimensões de cada tanque da planta piloto. Para iniciar o escalonamento, foi arbitrado uma vazão de 8 L/h (133 mL/min). Essa vazão foi definida a partir das dificuldades de execução de vazões maiores ou menores. No caso de vazões tão pequenas, tornava-se difícil a medição com precisão do volume adicionado. Já no caso de vazões maiores, a dificuldade gerada estava na síntese do efluente e tanques para armazenamento.

3.1.6 Análise de teor de óleos e graxas

Óleo e graxa em água produzida (água que é descartada na cadeia de produção de óleo e gás) não é uma substância química. Este parâmetro é, em verdade, definido pelo método aplicado para sua medição e pode variar de uma área para outra. Por exemplo, nos Estados Unidos a EPA o método 1664 determina: “óleo e graxas... são analitos dependentes do método”. No Mar do Norte, o método de espectrometria no infravermelho é usado para medição de óleos

e graxas. No entanto, o resultado da análise não é chamado de óleo e graxas mas sim hidrocarbonetos total (Lee & Neff, 2011).

No método colorimétrico, óleo em água é determinado por extração da amostra com um solvente e então medido diretamente a cor da amostra extraída usando um espectrofotômetro com comprimento de onda no visível, por exemplo, de 450 nm. Para este método, é extremamente importante que o óleo a ser medido apresente cor (Lee & Neff, 2011). Uma metodologia usando esta técnica foi desenvolvida pela HACH (Hach Method 8041) para medições entre 0 – 80 mg/L. Este método colorimétrico é largamente usada pela Petrobras no Brasil (Lee & Neff, 2011).

Partindo da metodologia Hach 8041, foram preparados os padrões do petróleo em n-hexano para varredura dos comprimentos de ondas próximos ao citado por (Lee & Neff, 2011). Os padrões usados foram de 0, 10, 20, 50, 100 e 200 mg/L de TOG. O espectrofotômetro foi configurado para leituras de 200 nm a 800 nm. O resultado está mostrado na Figura 19.

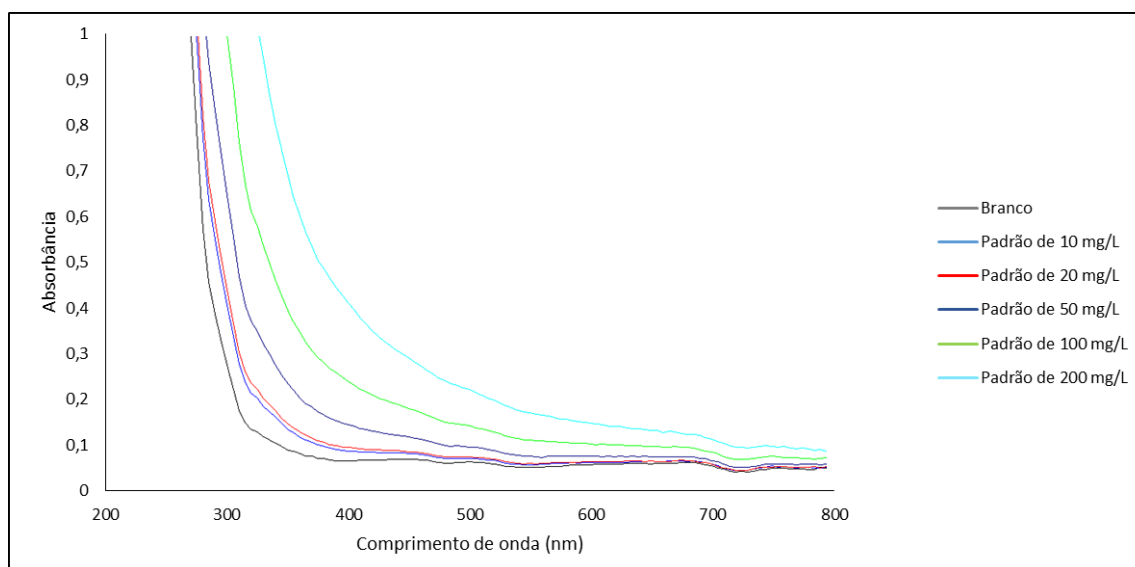


Figura 19 – Varredura no espectro de 200nm a 800nm das amostras de padrões.

Fonte: o autor.

Visto a legislação brasileira preconizar que um efluente tratado deva ter abaixo de 20 mg/L, a metodologia deverá ser capaz de medir com eficiência amostras nesta faixa. Também foi considerado que os efluentes industriais que foram estudados tem concentrações iniciais em torno de 200 mg/L, baseado nos valores médios de efluentes das unidades de processamento primário da bacia Potiguar (Silva *et al.*, 2015). Com isso, a metodologia deve ser capaz de ter bastante precisão em pequenas faixas e também ser capaz de abranger o range de 0 – 200 mg/L.

Considerando isto foi definido o comprimento de 405 nm para este estudo, como pode ser visto na Figura 20.

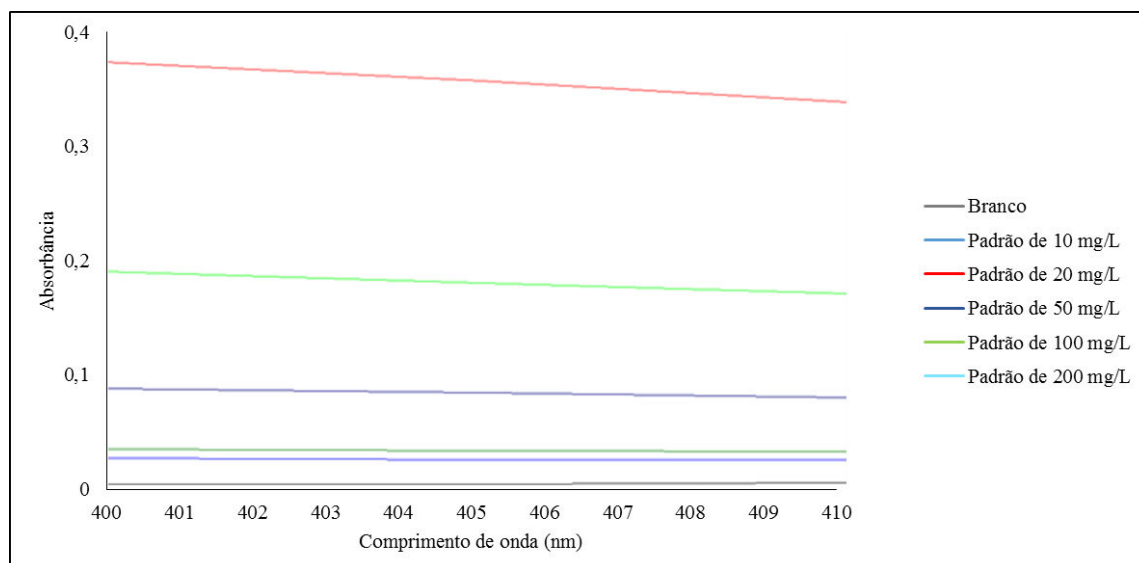


Figura 20 – Afastamento entre as curvas padrões entre o comprimento de onda de 400nm e 410nm.

Fonte: o autor.

3.1.7 Construção da curva analítica

Após a definição da metodologia a ser usada, espectrometria de absorção molecular no visível, visto o parâmetro TOG ser influenciado pela forma que se analisa, foram formulados os padrões de óleo em n-hexano para verificação do melhor comprimento de onda para realização das medições.

Foi usado o petróleo citado no item 3.1.1 e n-hexano comercializado pela VETEC com pureza acima de 99%. Primeiramente foi formulado uma solução-mãe de 1000 mg/L e em seguida preparado cinco padrões para análise: 10, 20, 50, 100 e 200 mg/L. N-hexano puro foi usado como branco.

Para as análises foi usado espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 50 CONC capaz de realizar medições nas regiões de ultra violeta (UV) e visível (VIS).

Primeiramente os padrões foram analisados no modo *scan* do equipamento. Neste modo é feito uma “varredura” desde 800nm até 200nm. Com isso é possível verificar em qual

comprimento de onda há um maior diferenciamento entre os padrões, mantendo a linearidade da lei de Beer-Lambert para a absorção.

Para este estudo foi definido o comprimento de onda 405nm conforme citado no item 3.1.5. Após a definição do comprimento de onda mais sensível às variações de óleo e graxas das amostras, foram preparados padrões que abrangessem a totalidade das concentrações estudadas. Como branco foi usado apenas o solvente n-hexano e como fundo de escala a concentração e 200 mg/L, valor tipicamente superior ao encontrado nas amostras sem tratamento. Primeiramente foi preparado um padrão de 1000 mg/L e em seguida feito diluições sucessivas para os diversos padrões. Esses padrões foram lidos no modo *sample* do equipamento, onde pode-se definir o comprimento de onda onde a absorbância é lida. Os valores para cada padrão são mostrados na Tabela 10 e a curva dos padrões na Figura 21.

Tabela 10 – Valores de absorbância lidos para os respectivos padrões.

Padrões (mg/L)	1ª Leitura (abs)	2ª Leitura (abs)
0	0,00303	0,00416
10	0,02456	0,02428
20	0,03218	0,03231
50	0,08294	0,08632
100	0,17689	0,17973
200	0,3529	0,3564

Fonte: o autor.

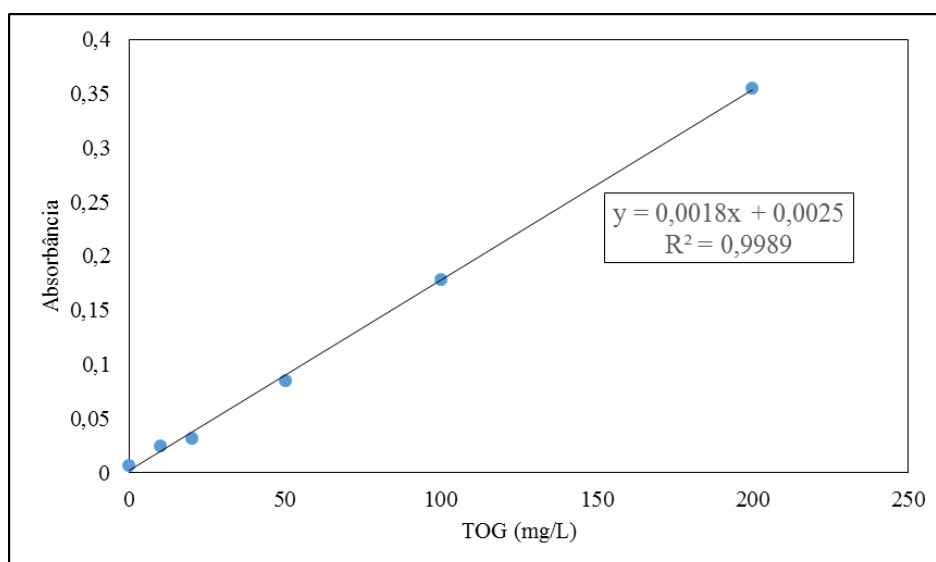


Figura 21 – Curva de absorvância versus TOG (mg/L) para os padrões lidos (a esquerda).

Fonte: o autor.

Para verificar a estabilidade da curva, após 1 semana de construção, foram formulados padrões de óleo em n-hexano de concentração conhecida e lidos no espectrofotômetro, usando a regressão linear acima para converter em TOG (mg/L). Para verificar as duas extremidades da curva, foram preparados padrões de 28 mg/L e 280 mg/L. Os erros absolutos encontrados foram de 7% e 5%, respectivamente. Com isso a curva foi considerada estável e capaz de analisar o proposto neste trabalho.

3.1.8 Formulação do efluente sintético

Os efluentes sintéticos foram preparados segundo a metodologia citada no item 3.1.2. Para cada grupo de testes foi preparado um litro de água produzida sintética. Essa AP após a formulação foi analisada e verificada que o nível de TOG estava sempre abaixo de 100 mg/L do TOG. Como a eficiência do tratamento é uma relação entre a concentração inicial e final, bem como, o tratamento de efluentes com menos óleo é mais complexo, foi dada continuidade aos testes usando efluentes sintéticos com concentrações de TOG abaixo dos valores encontrados industrialmente.

3.1.9 Tratamento do efluente sintético

Para avaliação da eficiência de cada produto química foi adotado uma metodologia de testes estáticos que é capaz de avaliar a capacidade de formação de flocos de cada produto químicos – etapa de coagulação. A etapa de coagulação é imprescindível, sendo que se esta não alcançar uma boa eficiência, todas subsequentes estarão prejudicadas (Rozeno *et al.*, 2016).

A floculação das partículas já coaguladas pela ação do polieletrólito resulta das várias forças de atração que atuam entre as partículas “neutralizadas” que se agregam umas às outras formando os denominados flocos (Vaz, *et al.*, 2010). Dentre as etapas, serão mais detalhadas as de mistura rápida (coagulação) e mistura lenta (floculação), onde, na mistura rápida, as partículas existentes em suspensão na massa líquida, cuja remoção se pretende efetuar, são bombardeadas por agentes químicos, com o objetivo de desestabilizá-las, para que, em fases posteriores do tratamento, sejam aglutinadas umas às outras, formando flocos que serão removidos por sedimentação, filtração ou flotação. Assim sendo, a coagulação deve ser efetuada em local de transmissão de grande energia à massa líquida, e no menor tempo possível, em vista da rapidez com que as reações de desestabilização se processam (Pelissari, 2006).

A metodologia usada nesta pesquisa pode ser ilustrada pela Figura 22 e descrita nas etapas abaixo:

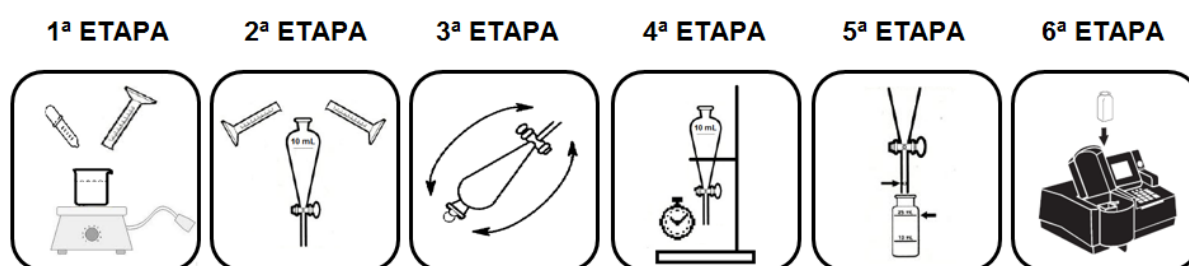


Figura 22 – Metodologia para teste de eficiência de produtos químicos usados em flotação.

Fonte: o autor.

1ª ETAPA

O tratamento de verificação da eficiência do produto consistia em coletar 100 mL da AP sintética em um bécher de 250 mL de vidro e adicionar o produto químico para teste na concentração desejada. Após a adição, o bécher foi colocado sob agitação magnética vigorosa por 2 minutos para garantir a homogeneização do produto químico (tempo de mistura rápida).

Após isso diminui a agitação, para que os flocos formados possam ir para a superfície do líquido. A amostra segue com agitação lenta por mais 13 minutos para garantir toda a captura do óleo pelo produto químico (tempo de mistura lenta). É necessária a agitação relativamente lenta, com o objetivo de proporcionar encontros entre as partículas menores para formar agregados maiores ou flocos e pelo fato de que com o aumento do tamanho dos flocos, as forças de cisalhamento podem causar sua ruptura (Pelissari, 2006).

Finalizando a agitação lenta, o bécher permanecia em repouso por 30 minutos, pois a eficiência de remoção de óleo ocorre, majoritariamente, até esse tempo (Lima, 2009).

2ª ETAPA

Ao final do repouso era coletado, foi retirado cuidadosamente com auxílio de uma pipeta uma alíquota de 10 mL da água tratada. Essa água tratada foi adicionada a um funil de decantação de 250 mL. No mesmo funil foi adicionado 10 mL de n-hexano. Conforme a Figura 23.



Figura 23 – Funis de decantação com a água tratada e n-hexano.

Fonte: o autor.

3ª ETAPA

O funil foi agitado vigorosamente por 30 segundos para garantir um maior contato possível do n-hexano com o restante de óleo daquela amostra. Por afinidade de polaridade, o n-hexano será capaz de retirar da água todas as moléculas orgânicas.

4ª ETAPA

Nesta etapa o funil foi mantido em repouso para a separação completa da fase aquosa da fase orgânica.

5ª ETAPA

A fase aquosa (inferior) foi descartada, juntamente com uma pequena interface que geralmente se forma. A fase superior (orgânica) foi coletada para análise.

6ª ETAPA

As amostras foram lidas considerando o comprimento de onda de 405 nm, conforme citado 3.1.5. Os resultados de absorvância foram convertidas para concentração de TOG (mg/L) usando a equação da reta mostrada no item 4.1. Todas as leituras foram realizadas em duplicadas.

As etapas de 2 a 6 foram adaptadas do manual do espectrofotômetro DR 4000 (HACH) e também do método *STD 5520 – Oil and Grease*, contido no *Standard Methods* (APHA, AWWA, & WPCF, 2005).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

Os resultados e discussão foram divididos em duas partes: (item 4.1) resultados obtidos na primeira etapa do trabalho referentes à construção e operação da planta piloto de tratamento de água produzida; (item 4.2) resultados dos testes obtidos em sistema estático de tratamento de efluentes.

4.1 Planta piloto para tratamento de água produzida

Considerando a definição da vazão de efluente seria de 8 L/h, conforme item 3.1.5, foram realizados os cálculos para o dimensional dos equipamentos.

Para o escalonamento do tanque de mistura rápida foram mantidos o tempo teórico de retenção, a rotação do impelidor e as relações entre largura e profundidade pela altura. A partir desses parâmetros e a equação 1, foi calculado o volume do tanque. A partir da determinação do volume e em posse das relações físicas do tanque real, os parâmetros dimensionais tanque piloto foram estabelecidos. A admissão de efluente bruto era realizada por cima, juntamente com a dosagem de produto químico no tanque de mistura rápida. A saída desse tanque para o tanque de mistura lenta se dava através da passagem no inferior que conectava ambos. A Tabela 11 apresenta os dados para o escalonamento.

O escalonamento do tanque de mistura lenta foi realizado por procedimento idêntico ao realizado para o tanque de mistura rápida, devido à similaridade geométrica entre ambos. Nesse tanque, a saída de efluente, já com flocos formados, se dava através de um vertedouro acima da parede do tanque. A Tabela 12 apresenta os dados para o escalonamento do tanque de mistura lenta.

Tabela 11 - Escalonamento do tanque de mistura rápida

Característica	Planta real	Planta piloto
Tempo teórico de detenção	0,11 h	0,11 h
Rotação do impelidor	50 rpm	50 rpm
Vazão	1450 m ³ /h	8 L/h
Volume	163 m ³	880 cm ³
Largura	5 m	9,4 cm
Profundidade	5 m	9,4 cm
Altura	6,5 m	10,0 cm
Relação largura/profundidade	1	1

Fonte: o autor

Tabela 12 - Escalonamento do tanque de mistura lenta

Característica	Planta real	Planta piloto
Tempo teórico de detenção	0,45 h	0,45 h
Rotação do impelidor	20 rpm	20 rpm
Vazão	1450 m ³ /h	8 L/h
Volume	655 m ³	3616 cm ³
Largura	14,2 m	27,0 cm
Profundidade	7,1 m	13,5 cm
Altura	6,5 m	10,0 cm
Relação largura/profundidade	2	2

Fonte: o autor

Para o tanque de flotação, o escalonamento também foi iniciado pela manutenção do tempo teórico de retenção. A partir da equação 1 e a vazão definida, foi calculado volume deste tanque. Para manutenção do gradiente de velocidade, a relação entre diâmetro e altura do tanque real foi mantida. Com isso foram calculadas as duas dimensões desse tanque cilíndrico. A

relação entre carga fresca e reciclo, bem como a pressão de saturação do reciclo, foram mantidas iguais à planta industrial. No flotador, o efluente à jusante do vaso de mistura lenta era admitido por baixo e no centro, bem próximo à alimentação da água já expandida e saturada das microbolhas. Os dados de escalonamento estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Escalonamento do tanque de flotação

Característica	Planta real	Planta piloto
Tempo teórico de detenção	0,52 h	0,52 h
Rotação do impelidor	2 rpm	2 rpm
Vazão	1450 m ³ /h	8 L/h
Vazão de reciclo	450 m ³ /h	2,5 m ³ /h
Pressão do reciclo	5 kgf/cm ²	5 kgf/cm ²
Volume	990 m ³	4162 cm ³
Diâmetro	20 m	32,2 cm
Altura	3,15 m	5,1 cm
Relação diâmetro/altura	6,3	6,3

Fonte: o autor.

Como a flotação é a ar dissolvido, a corrente de reciclo é pressurizada e expandida para gerar essas microbolhas dentro do flotador, retornando ao vaso. Para essa pressurização foi utilizado um vaso de saturação da AQUAFLOT pressurizado a ar comprimido, mostrado na Figura 24.



Figura 24 - Vaso saturador

Fonte: o autor.

Após a primeira etapa de projeto dos tanques e equipamentos, seria necessária a definição do material a ser usado. Primeiramente a construção iniciou com isopor coberto por massa epóxi em todos os vasos. Devido aos diversos vazamentos encontrados nas primeiras construções, se optou pela mudança no material de construção. Assim, os tanques de mistura rápida e lenta foram confeccionados de vidro. O flutuador foi construído com uma peça inteiriça de isopor impermeável revestido por massa epóxi.

Para dosagem do produto químico um titulador automático capaz de adicionar até 0,01mL por passe do motor foi utilizado. Para o bombeamento do efluente, foi utilizada uma bomba peristáltica capaz de realizar a dosagem de 8 L/h. Na Figura 25 pode ser visto o tratamento completo.



Figura 25 – Planta piloto.

Legenda:

- (1) Saturador de água
- (2) Flotador a ar dissolvido
- (3) Tanque de mistura lenta
- (4) Tanque de mistura rápida
- (5) Dosador de produto químico
- (6) Agitador lento
- (7) Agitador rápido

Nos primeiros testes para tratamento, o efluente industrial recebido durante a visita técnica foi utilizado. Esse efluente se mostrou muito instável e não foi possível mantê-lo emulsionado até o início do tratamento, uma vez que durante o traslado para a Universidade já ocorria a quebra da emulsão. Esse assunto foi tratado no item 3.1.8.

Outra grande dificuldade foi operacionalizar o sistema de saturação. O sistema não se mostrava repetitivo e ao longo de uma campanha, a formação de bolhas variava sem haver nenhuma correlação com a pressão ou abertura da válvula de expansão. Foram testadas diversos modelos de válvulas para quebrar a pressão: globo, gaveta e agulha. No entanto não houve nenhum resultado animador. Nem mesmo a vazão do vaso continuava constante. Os melhores resultados foram encontrados com uma válvula agulha.

A recuperação de óleo no flotador também foi difícil de manter estável. Os três tanques funcionavam como vasos comunicantes e alteração no nível era comum aos três estágios. Essa dificuldade foi observada até os últimos testes. Apesar da indústria também utilizar a gravidade e controle de fluxo para manter o nível nos três vasos, as pequenas vazões da planta piloto dificultaram essa atividade em escala piloto.

Com isso, e após diversas literaturas e fabricantes de floculantes realizarem apenas testes em bateladas, optou-se pela realização de testes de coagulação e floculação estáticos e em batelada.

4.2 Testes estáticos de flotação

4.2.1 Avaliação do tratamento com polieletrólito convencional

Primeiramente foram feitos os testes utilizando o polieletrólito à base de taninos, usado para tratamentos de efluentes de diversos tipos de indústria. O efluente foi sintetizado conforme indicado na seção de Materiais e Métodos (Capítulo 3) apresentando TOG de concentração média de 48 mg/L. Tipicamente no processo real o efluente a montante deste tipo de tratamento apresenta concentrações superiores a 200 mg/L, no entanto decidiu-se permanecer com o efluente sintetizado devido à dificuldade relacionada ao tratamento ser mais acentuada em correntes com menores valor de TOG (Lima, 2009).

As concentrações de teste foram 10, 20, 40 e 60 mg/L do agente químico. Todos os testes foram realizados em duplicatas.

Verificou-se, nesse tratamento, que houve pequena formação de flocos de pequenas dimensões (Figura 26) capazes de flotar naturalmente e em pouca quantidade. Não se observou a decantação desses flocos, devido à baixa da densidade dos mesmos.



Figura 26 – Formação de flocos com polieletrólito convencional.

Fonte: o autor.

A Tabela 14 e a Figura 27 apresenta os dados da avaliação da eficiência de remoção de óleos e graxas mediante o tratamento usando somente o polieletrólito convencional. É possível observar que na concentração de 20 mg/L, a eficiência percentual do processo é maior que a verificada tanto com concentrações superiores, quanto inferiores. O aumento da concentração

para 40 mg/L ou 60 mg/L resulta em uma redução da eficiência, provavelmente devido à saturação eletrostática da superfície externa da gotícula de óleo. Com essa saturação a gota de óleo envolto ao polieletrólito volta a repelir a gota igualmente carregada ao seu lado, impedindo a formação de flocos.

Tabela 14 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando polieletrólito convencional.

Concentração do produto químico (mg/L)	Eficiência % (C/C ₀) 1 ^a Batelada	Eficiência % (C/C ₀) 2 ^a Batelada	Eficiência média do tratamento
10	29%	48%	39%
20	85%	85%	85%
40	81%	81%	81%
60	77%	70%	74%

Fonte: o autor.

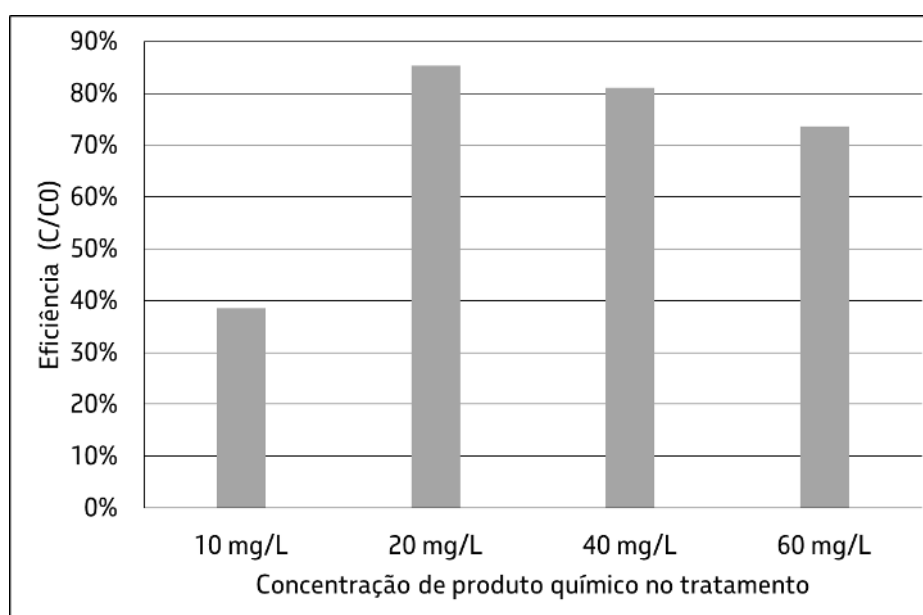


Figura 27 - Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando polieletrólito convencional.

Fonte: o autor.

Para confirmar a relação de dependência entre as concentrações e a eficiência do tratamento uma análise de variância foi realizada. Foi utilizado análise de fator único e considerado 95% de significância para julgamento das hipóteses de igual das médias. A Tabela 15 mostra o resumo da análise realizada.

Tabela 15 – Análise de variâncias do tratamento usando o polieletrólito convencional.

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,2715	3	0,0905	18,14	0,008584	6,59
Dentro dos grupos	0,0200	4	0,0050			
Total	0,2914	7				

Fonte: o autor.

Conforme análise, indicado por um valor de F calculado superior ao F tabelado, há uma interação significativa entre concentração do produto químicos usada e eficiência conseguida com o tratamento. Essa conclusão também é corroborada pelo valor-P bastante abaixo do 0,05 considerado na significância (alfa).

No trabalho de Vaz, *et al.* (2010), para o tratamento em efluentes de galvanoplastia, o mesmo polieletrólito apresentou eficiência similar. No entanto, a concentração ótima para este efluente foi de 400 mg/L, considerando um tempo de decantação de 30 minutos. Para concentrações maiores houve o mesmo efeito verificado neste estudo.

Trevisan (2014), em sua pesquisa para tratamento de efluente em uma ETA para consumo humano no Paraná, encontrou resultados similares fazendo acompanhamento da turbidez do efluente gerado. Para uma concentração inicial de 336 (uT), tratamentos com 25, 45 e 65 mg/L do mesmo polieletrólito convencional, obtiveram eficiência de 99,3, 99,7 e 97,0 %, respectivamente.

4.2.2 Avaliação do tratamento com uso de sabão base

Em seguida foram realizados os testes utilizando o sabão base como coagulante. Inicialmente o sabão base foi triturado em pequenos flocos para permitir a homogeneização em uma solução aquosa. Foi preparado uma solução com 1% de sabão base, que ficou sob agitação por 1 hora em agitador magnético à temperatura ambiente.

Foi sintetizado um efluente conforme citado no Capítulo 3. Ao final do processo a concentração de óleo e graxas média foi de 38 mg/L. Foram testadas concentração de 50, 100 e 200 mg/L de sabão base. Essas concentrações foram usadas em acordo com o trabalho

realizado por Lima (2009), em sua pesquisa sobre a eficiência de tensoativos para remoção de óleo em uma coluna de flotação a ar induzido.

Logo no início da agitação lenta já se observava uma grande formação de flocos longos e irregulares por toda a solução. Os flocos têm coloração clara e podem ser vistos na Figura 28. Segundo Melo (2015) tensoativos aniônicos, em presença de metais multivalentes, como o íon cálcio (Ca^{+2}), presente na água produzida sintética, promove a formação de um floco insolúvel (tensoativo de cálcio), que manterá interação entre o tensoativo e as gotas oleosas.

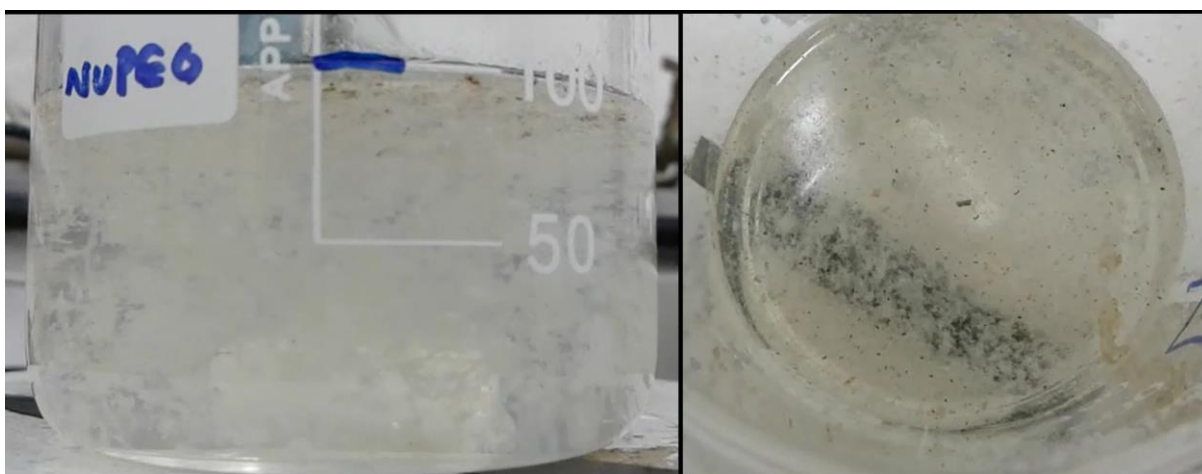


Figura 28 - Flocos no tratamento com sabão base.

Fonte: o autor.

Apesar da curva de eficiência continuar ascendente, o último teste foi realizado com a concentração de 200 mg/L de sabão base, para evitar o excesso de tensoativo na amostra. Segundo Lima (2009), por ser um tensoativo de alto BHL, característico por estabilizar emulsões óleo em água, após a saturação da camada elétrica externa da gotícula de óleo, ocorre a estabilização eletrostática da emulsão e isso reduzirá a eficiência de remoção de óleo.

Os resultados desse tratamento são mostrados na Tabela 16 e na Figura 29.

Tabela 16 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base.

Concentração do produto químico (mg/L)	Eficiência (C/C ₀) 1ª Batelada	Eficiência (C/C ₀) 2ª Batelada	Eficiência média do tratamento
50	60%	65%	63%
100	73%	65%	69%
200	83%	86%	84%

Fonte: o autor.

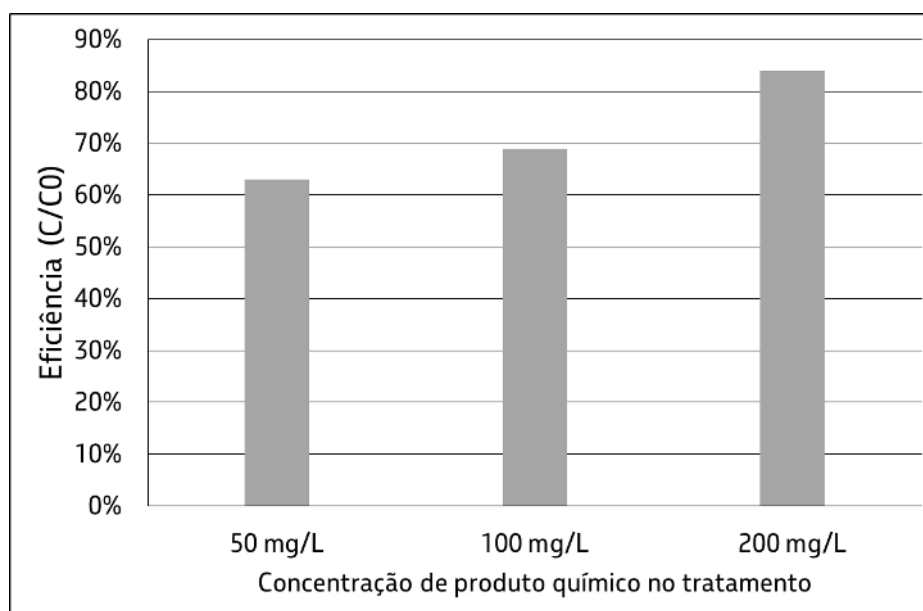


Figura 29 - Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base.

Fonte: o autor.

Para confirmar a relação de dependência entre as concentrações e a eficiência do tratamento foi usada uma análise de variância. Foi utilizada análise de fator único e considerado 95% de significância para julgamento das hipóteses de igual das médias. Tabela 17 mostra o resumo da análise realizada.

Tabela 17 – Análise de variâncias do tratamento usando o sabão base.

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0876	2	0,0438	29,20	0,000808	5,14
Dentro dos grupos	0,0090	6	0,0015			
Total	0,0966	8				

Fonte: o autor.

Conforme análise, indicado por um valor de F calculado superior ao F tabelado, há uma interação significativa entre concentração do produto químicos usada e eficiência conseguida com o tratamento. Essa conclusão também é corroborada pelo valor-P bastante abaixo do 0,05 considerado na significância (alfa).

Em sua análise de eficiência deste mesmo tipo de tensoativo para remoção de óleo em um sistema de flotação, Lima (2009), encontrou resultados da ordem de 80% na eficiência de remoção de óleo, considerando uma concentração de tensoativo de 91 mg/L, considerando uma

vazão de gás de 300 cm³/min. Esta mesma autora realizou testes em concentrações abaixo e acima desta concentração, encontrando eficiências menores. Isto pode ser explicado pela presença de dois fatores, o primeiro na região de baixas concentrações, onde o tensoativo age na superfície da gotícula sem saturá-la, somente viabilizando a coalescência e, conseqüentemente, ocasionando o arraste do óleo pelas bolhas para a superfície. O outro fator ocorre pelo princípio de estabilização de uma emulsão óleo em água por um tensoativo de alto BHL, conforme citado no início deste tópico.

4.2.3 Avaliação do tratamento combinado de polieletrólito com sabão base

Finalmente, após os testes dos produtos segregados, foram realizados os testes com a mistura dos dois produtos químicos. Os testes foram iniciados usando uma concentração fixa de 10 mg/L de polieletrólito e variando a concentração do sabão base. A partir dos testes realizados no item 4.1, somente 10 mg/L de polieletrólito consegue uma remoção de apenas 39%.

Os produtos químicos eram inicialmente postos em contatos no bécher e em seguida foi adicionada a água produzida. Os resultados são mostrados na Tabela 18 e Figura 30.

Tabela 18 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 10 mg/L de polieletrólito (P).

Concentração do produto químico (mg/L)	Eficiência (C/C₀) 1^a Batelada	Eficiência (C/C₀) 2^a Batelada	Eficiência média do tratamento
100 mg/L (SB) + 10 mg/L (P)	58%	81%	70%
200 mg/L (SB) + 10 mg/L (P)	75%	83%	79%

Fonte: o autor.

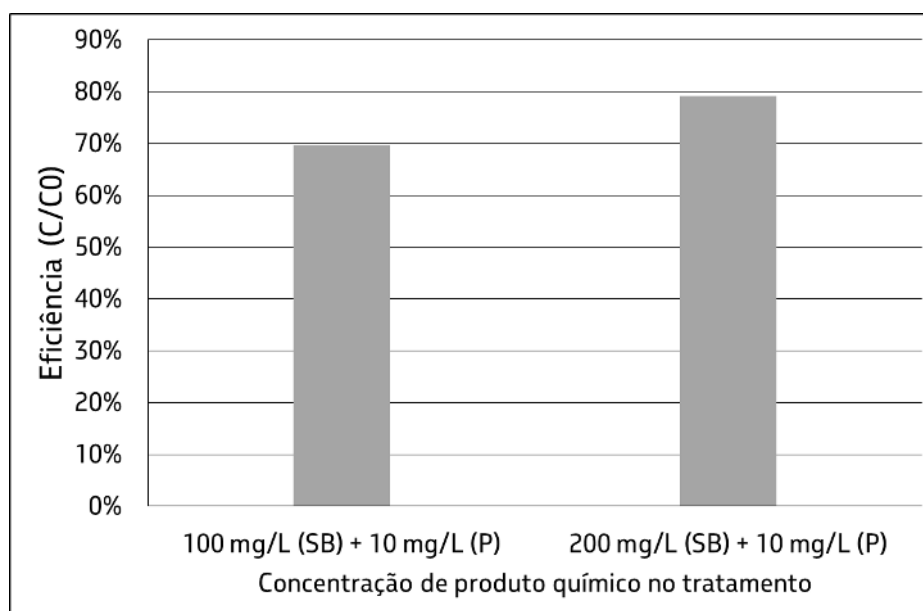


Figura 30 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 10 mg/L de polieletrólito (P).

Fonte: o autor.

Novamente foi observado uma grande formação de flocos brancos quando o tensoativo entrava em contato com a água produzida. Neste caso foi observado um maior escurecimento dos flocos brancos, provavelmente o floco passou a capturar ainda mais fácil os aglomerados de gotículas de óleo formadas pela ação do polieletrólito. Os resultados dos testes apresentados na Figura 30 mostram um crescimento, porém, quando comparado com os valores de eficiência usando individualmente cada produto químico, visto na Figura 31, observa-se que não há uma sinergia na eficiência.

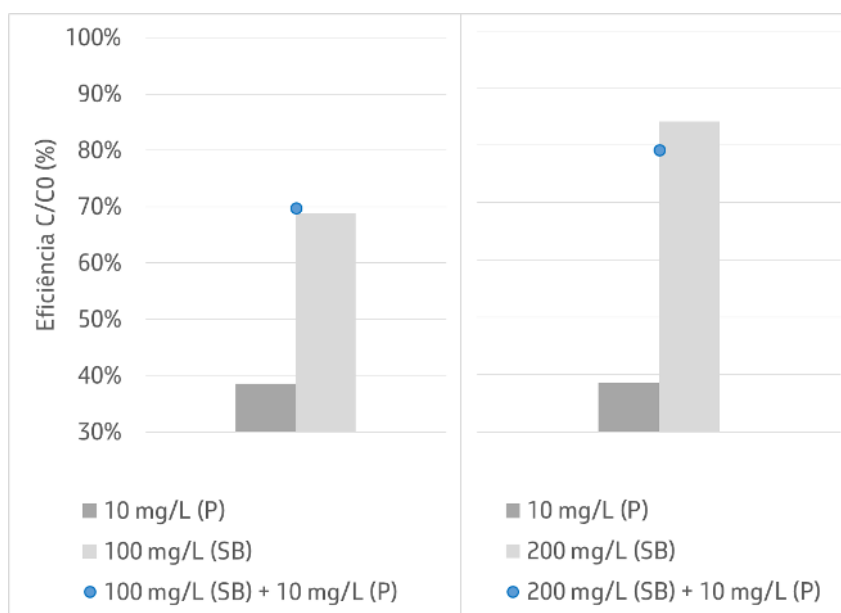


Figura 31 – Comparação entre eficiência do tratamento usando os produtos químicos separados e conjugados.

Fonte: o autor.

Considerando as diversas variações, tanto no tratamento como a própria precisão da metodologia de análise, os resultados vistos na Figura 31 foram considerados estatisticamente iguais aos encontrados quando foi usado o sabão base isoladamente. Para evidenciar essa ausência de interação entre o resultado da concentração e a variação das concentrações, foi realizada uma análise de variância de fator único e considerado 95% de significância para julgamento das hipóteses de igualdade das médias. A Tabela 19 mostra o resumo da análise realizada.

Tabela 19 - Análise de variâncias do tratamento usando o sabão base (SB) e 10 mg/L de polieletrólito (P).

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0088	1	0,0088	0,59	0,52233	18,51
Dentro dos grupos	0,0297	2	0,0149			
Total	0,0385	3				

Fonte: o autor.

Como visto na tabela acima, o F calculado bastante inferior ao F crítico, rejeitando a hipótese de interação entre os parâmetros e diferença das médias. Corroborando com a

comparação entre os F calculado e crítico, o valor da probabilidade dessas médias serem iguais está bastante acima do α usado no teste, 0,05.

Foi repetido o mesmo procedimento para os testes, usando agora 20 mg/L de polieletrólito e variando a concentração de sabão base. Nesse caso, a aparência dos flocos formados foi idêntica a situação anterior, no entanto, com um maior escurecimento dos flocos. Os resultados estão mostrados na Tabela 20 e Figura 32.

Tabela 20 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 20 mg/L de polieletrólito (P).

Concentração do produto químico (mg/L)	Eficiência (C/C ₀) 1ª Batelada	Eficiência (C/C ₀) 2ª Batelada	Eficiência média do tratamento
50 mg/L (SB) + 20 mg/L (P)	79%	70%	75%
100 mg/L (SB) + 20 mg/L (P)	92%	78%	85%
200 mg/L (SB) + 20 mg/L (P)	100%	88%	94%

Fonte: o autor.

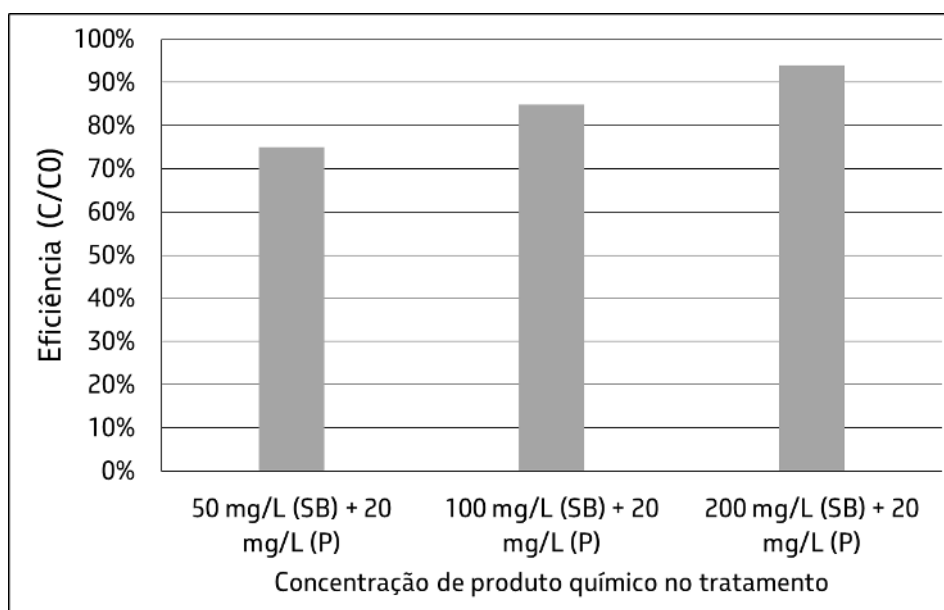


Figura 32 – Resultados de eficiência de remoção de óleos e graxas usando sabão base (SB) e 20 mg/L de polieletrólito (P).

Fonte: o autor.

Quando comparado a eficiência dos produtos conjugados e de cada produto individualmente, pode-se observar o ganho de eficiência, principalmente no teste com 200 mg/L de sabão base. A comparação entres os testes pode ser visto na Figura 33.

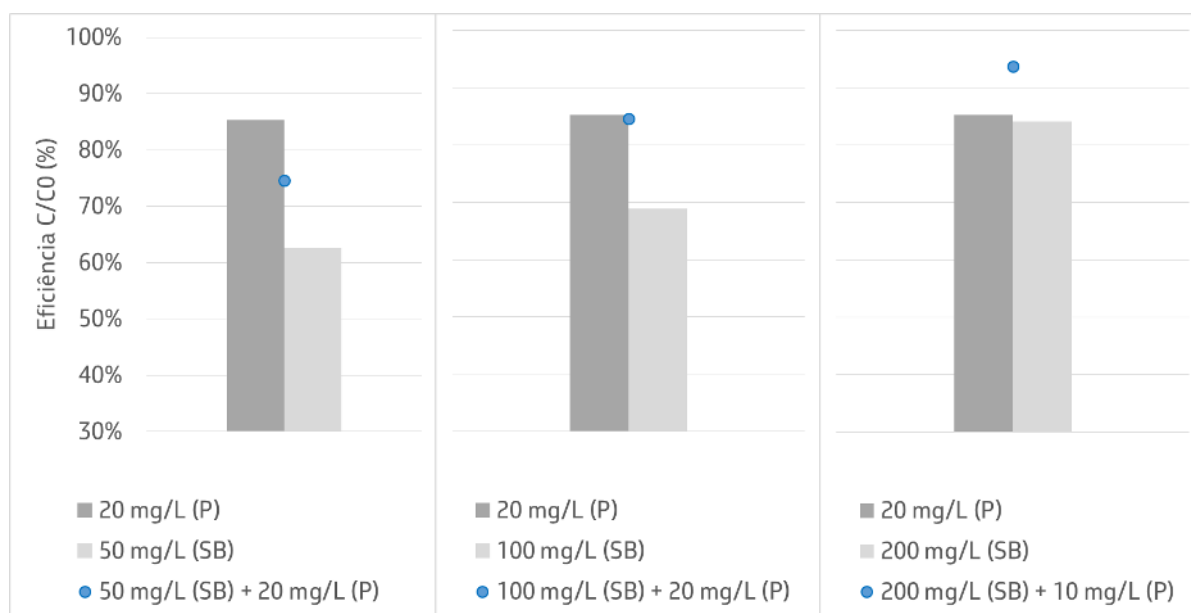


Figura 33 - Comparação entre a eficiência do tratamento usando os produtos químicos separados e conjugados.

Fonte: o autor.

Para o primeiro patamar de testes, adição de 50 mg/L de sabão base, observou-se que não houve melhora do tratamento, considerando os resultados obtidos nos testes com apenas o polieletrólito em solução. O resultado da mistura obteve 73% de eficiência contra um resultado de 85% considerando somente o polieletrólito.

Já para os testes seguintes, adição de 100 mg/L e 200 mg/L, a evolução da eficiência chegando a patamares superiores a 90% de remoção de óleo. Para o caso da adição de 200 mg/L de sabão base, o acréscimo de eficiência foi de 11%, levando a eficiência do tratamento de 85% para 94%.

Para confirmar a relação de dependência entre as concentrações e a eficiência do tratamento foi usado uma análise de variância. Foi utilizada análise de fator único e considerado 95% de significância para julgamento das hipóteses de igual das médias. Tabela 21 mostra o resumo da análise realizada.

Tabela 21 – Análise de variâncias do tratamento usando o sabão base (SB) e 20 mg/L de polieletrólito (P).

Fonte da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrada	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,0516	2	0,0258	5,48	0,044257	5,14
Dentro dos grupos	0,0282	6	0,0047			
Total	0,0798	8				

Fonte: o autor.

Conforme análise, indicado por um valor de F calculado superior ao F tabelado, há uma interação significativa entre concentração do produto químicos usada e eficiência conseguida com o tratamento. Essa conclusão também é corroborada pelo valor-P ainda abaixo do 0,05 considerado na significância (alfa).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. Conclusões

Através dos testes, análises e observações realizadas nesse trabalho, pode-se chegar a algumas conclusões que atenderam aos objetivos desse trabalho.

Na primeira etapa, de síntese de efluente, a metodologia utilizada se mostrou satisfatória no tangente à estabilidade da emulsão gerada para suportar a batelada de testes seguintes sem quebra espontânea da emulsão óleo em água. As amostras com alto teor de cloretos (em torno 55.000 mg/L) são compatíveis com a literatura estudada e mostrou-se efetiva também neste estudo.

Quanto à metodologia usada para quantificação dos testes, a espectrometria de absorção molecular no comprimento de onda do visível se mostrou aplicável e capaz de quantificar pequenas variações de TOG na faixa utilizada para o estudo. A estabilidade da curva após alguns dias também foi verificada. Dessa forma, a metodologia de avaliação se mostrou robusta o suficiente para ser usada neste trabalho.

No relativo à avaliação da eficiência dos produtos químicos testados, os resultados obtidos foram mais interessantes mediante uso do tratamento combinado de polieletrólitos e sabão base, do que aplicando cada um isoladamente. O uso exclusivo do polieletrólito, nas condições de teste utilizadas, permitiu alcançar o patamar de eficiência indicado pelo fabricante e também por outros trabalhos encontrados na literatura. O uso isolado do tensoativo, usado nesse estudo apresentou, também, resultados compatíveis com o listado em diversas literaturas.

Como sendo o principal objetivo deste trabalho, a eficiência dos testes utilizando os dois produtos em combinado, apresentou uma sinergia e alcançou aumentos de eficiência expressivos, justificando a aplicação em escala piloto e quiçá industrial. Os ganhos de eficiência com uso combinado chegaram a 11% de acréscimo na eficiência, com um tratamento usando 200 mg/L de sabão base e 20 mg/L de polieletrólito. A substituição do produto eletrólito por tensoativo, quando aplicado, pode trazer ganhos significativos financeiros e logísticos para uma estação de tratamento de efluentes oleosos industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

AL-SHAMRANI, A., JAMES, A., XIAO, H. Destabilization of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research*, v.36, p.1503-1512, 2002.

ANDRADE, J. M. *Remoção, por flotação, de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo*, 2009, 137f.. Tese (Doutorado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ANP. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*. Rio de Janeiro. 2016.

APHA, AWWA, & WPCF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BAKKE, T., KLUNGSOYR, J., SANNE, S. *Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry*. *Marine Environmental Research*, v. 92, p. 154-169, 2013.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L.K.; MACEDO, G.A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos, *Alimentos e Nutrição*. v.15, n.1, p.63-72, 2004.

BRASIL, N. Í., ARAÚJO, M. A., SOUSA, E. C. *Processamento de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

BRITO, E. *Avaliação do teor de óleo e graxas sob a perspectiva da resolução conama nº 393/207 para o descarte de água produzida em plataformas de petróleo na costa do Espírito Santo*. 2015, 58f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Campo)- Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

CARDOSO, L. C. *Petróleo Do Poço ao Posto*. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2006.

CASTEJON, F.V.; Taninos e Saponinas. 2011, 29f. Seminário – Escola de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

CAVACO, P. C., DE BARROS, A. B. Gestão de efluentes e recursos hídricos em campos de produção de petróleo terrestres. In: II SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA - SEGeT. 2005, p.576 – 588.

CLARISSE, M. D. *Síntese e caracterização de resinas porosas e avaliação do potencial de utilização no tratamento de água oleosa*. 2005, 172f, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros com ênfase em Macromoléculas Aplicadas ao Setor de Petróleo e Gás) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

CLARISSE, M. D., CARVALHO, D. L., BARBOSA, C. C., LUCAS, E. F. Tratamento de águas oleosas com polímeros de dimetacrilato de etileno glicol. In: II CONGRESSO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. Rio de Janeiro. 2013.

CORAL, L. A., R., R. B., BASSETTI, F. J. Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao sulfato de alumínio no tratamento de águas para consumo. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION. São Paulo. 2009.

CRUZ, K. G. *Sistemas microemulsionados à base de tensoativos hidrocarbônicos para aplicação como suportes para dispersão de compostos antibióticos*, 2013, 80f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

DA ROCHA E SILVA, F. C., DA ROCHA E SILVA, N. M., DE MOURA, A. E., GALDINO, R. A., LUNA, J. M., RUFINO, R. D., SARUBBO, L. A. Effect of biosurfactant addition in a pilot scale dissolved air flotation system. *Separation Science Technology*, v. 50, p. 618 – 625, 2014.

DALTIN, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Edgard Blucher, 2011.

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, 250 f. Tese (Doutorado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GOMES, A. P. *Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais*. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE, Rio de Janeiro.

GRIFFIN, W. C. Classification of surface-active agents by HLB. *Journal Society Cosmetic Chemistry*, v. 1, pp. 311 – 326, 1949.

HOLMBERG, K., JONSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. *Surfactants and polymers in aqueous solution* 2^a ed. Inglaterra: John Wiley and Sons LTD, 2003.

JUNIOR, W. E. F. *Projeto e operação em escala semi-industrial de um equipamento para tratamento de águas produzidas na indústria do petróleo utilizando nova tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases (MDIF)*. 2016. 216 F. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.

LEE, K., NEFF, J. *Produced Water - Environmental risks and advances in mitigation technologies*. New York: Springer Science, 2011.

LIMA, L. M. O. *Utilização de uma colina de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção*. 2009. , 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MELO, R. P. F. *Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica*. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MENEZES, C. T., BARROS, E. C., RUFINO, R. D., LUNA, J. M., SARUBBO, L. A. (2011). Replacing synthetic with microbial surfactants as collection in the treatment of aqueous effluent produced by acid mine drainage, using the dissolved air flotation technique. *Applied Biochemistry Biotechnology*, v. 163, p. 540 – 546, 2011.

MOSFERA, N. M., TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. *Desalination*, p. 115-121, 2004.

MONTEIRO, J.M.; ALBUQUERQUE, U.P.; ARAUJO, E.L.; AMORIM, E.L.C. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. *Química Nova*, v.28, n.5, p. 892-896, 2005.

MYERS, D. *Surfactant science and technology*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006.

NUNES, S. K. S. *Remoção conjugada de metais e óleo de água produzida*. 2009, 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OTTAVIANO, J. G., CAI, J., MURPHY, R. S. Assessing the decontamination efficiency of a three-component flocculating system in the treatment of oilfield-produced water. *Water Research*, v. 52, p. 122-130, 2014.

PAES, J.B.; DINIZ, C.E.F.; LIMA, C.R.; BASTOS, P.M.; MEDEIROS NETO, P.N. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* var. *Cebil*) extraídos com soluções de hidróxido de sódio e sulfito de sódio. *Revista Caatinga*, v. 26, n. 3, p. 22 – 27,, 2013.

PAIXÃO, M. V. (2015). *Aplicação de géis de goma guar no processo de clarificação de salmouras e águas produzidas*. 2015, 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PELLISSARI, L. M. T. *Influência de parâmetros de projeto no desempenho do floculador tubular helicoidal aplicado ao tratamento de água de abastecimento*. 2006, 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

RIBEIRO, F. A., ROSÁRIO, F. F., BEZERRA, M. C., WAGNER, R. C., BASTOS, A. L., MELO, V. L., POPPI, R. J. Evaluation of chemical composition of waters associated with petroleum production using Kohonen neural networks. *Fuel*, v. 117, pp. 381-390, 2014.

RIBEIRO, L. S. *Uso de água produzida na formulação de fluido de perfuração*. 2015, 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ROZENO, N. S., RIBEIRO, E. A., CANOBRE, S. C., FILHO, G. R., AMARAL, F. A. Investigação de tanino como coagulante primário associado à poliacrilamida para tratamento de efluente de biodiesel. In: XIV ENEEAAMB & FÓRUM LATINO AMERICANO DE ENGENHARIA DE SUSTENTABILIDADE. Brasília, DF, 2016.

SANTOS, F. K. G. (2009). *Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo*. 2009, 116f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SCIENTIA. Petróleo Pré-Sal. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/petroleo-pre-sal> >. Acesso em: 12 de setembro de 2016.

SILVA, F. C. P. R. *Estudo teórico-experimental da separação gravitacional de emulsões compostas por água do mar, derivados de petróleo e biossurfactantes*. 2013, 105f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Centro de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, Recife.

SILVA, P. K. *Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal*. 2008, 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, S. S., CHIAVONE-FILHO, O., NETO, E. L., FOLETTTO, E. L. Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal of Environmental Management*, p. 257-263, 2015.

STEWART, M., ARNOLD, K. *Produced water treatment field manual*. 1ª ed. Waltham: GPP.2011.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TREVISAN, T. S. *Coagulante Tanfloc SG como alternativa ao uso de coagulante químico no tratamento de água na ETA Cafezal*. 2014. Monografia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina.

VALENÇA, R. D., VALENÇA, P. K., DANTAS NETO, A. A., BARROS NETO, E. L., DANTAS, T. N., PINHEIRO, A. D. Remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna usando tensoativos de origem vegetal. In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. Florianópolis, 2011.

VAZ, L. G., KLEN, M. R., VEIT, M. T., SILVA, E. A., BARBIERO, T. A., BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluentes de galvanoplastia. *Eclética Química*, v. 35, 2010.

WANG, L. K., SHAMMAS, N. K., SELKE, W. A., AULENBACH, D. B. *Flotation Technology* (Vol. 12). New York: Humana Press, 2010.