

# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

**REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA POR FLOTAÇÃO EM COLUNA USANDO TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL**

## AUTORES:

Raniere Dantas Valença<sup>1</sup>, Paula Katherine Leonez da Silva Valença<sup>2</sup>, Afonso Avelino Dantas Neto<sup>1</sup>, Eduardo Lins de Barros Neto<sup>1</sup>, Tereza Neuma de Castro Dantas<sup>3</sup>, Álvaro Daniel Teles Pinheiro<sup>4</sup>

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal – RN- Brasil.

<sup>2</sup>UFERSA – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais, Av. Francisco Mota, 572, Bairro Costa e Silva, CEP: 59.625-900, Mossoró – RN - Brasil.

<sup>3</sup>UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal – RN- Brasil.

<sup>4</sup>UFC - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, CEP 60.455-760, Fortaleza– CE- Brasil

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.*

## REMOÇÃO DO ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA POR FLOTAÇÃO EM COLUNA USANDO TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL

### Abstract

*The treatment of the produced water and his implications are continuously studied and several inquiries are directed to this area. In our region, the Petrobras' sites of the UN-RNCE, the reservoirs ONSHORE are in his majority ripe wells, with production of water in the belt of 90 %, some cases up to 100 %, however this AP cannot be discarded simply. Besides being a risk to the environment for the contamination of the ground, groundwater or even animals and plants, as well as in the bodies of water in the platforms, OFFSHORE, there are Laws, National Standards and Organs what they regulate and supervise it discard of this produced water, principally for the presence of hydrocarbons, salts and heavy metal. At present it are used polyelectrolytes what make easy the coalescence of the drops of oil, like coagulants agents, but besides not being biodegradable, are expensive when the process is getting dearer. This work has how I aim to propose a process of flotation in column using surfactants ionic vegetable origin in substitution of the polyelectrolytes as well as getting an experimental correlation that represents the obtained results. Before the analyses of the concentration of the oil in the water the efficiency of removal was brought near of 100 % and the obtained equation of the model adjusted well the experimental data.*

### Introdução

Na indústria petrolífera, o descarte de água oriunda de poços produtores de petróleo, que é sempre crescente e em alguns poços chega a 90% do seu volume, constitui um relevante problema. Ao ser lançada no meio ambiente sem um tratamento prévio, a Água Produzida (AP) pode provocar uma degradação da fauna e da flora locais.

Essa água proveniente de poços de petróleo tem quantidade considerável de hidrocarbonetos, sais e metais pesados, e as restrições legais e ambientais impedem que este efluente seja lançado diretamente em corpos d'água, descartado ou reaproveitado, segundo a resolução em vigor no país (CONAMA 357/2005 e 393/2007). A continua busca pela melhor qualidade dos processos pelas empresas tem sido exaustivamente estudada, sendo de fundamental importância o desenvolvimento de métodos adequados ao tratamento desse efluente.

Em virtude da AP estar confinada junto ao petróleo, o equilíbrio termodinâmico entre as fases óleo e água é alcançado. Assim, na maioria das vezes, essa água se encontra emulsionada, dificultando sua separação. Dentre os métodos de tratamento e remoção do óleo, o de flotação é um que tem alcançado bastante eficiência e seus estudos têm se tornado crescentes e relevantes. Nos últimos anos, os estudos de flotação em coluna alcançaram excelentes resultados na remoção do óleo presente nessa água e o conhecimento do fenômeno e como ele acontece, é primordial para a continuidade desses estudos.

Para melhorar a eficiência da flotação, a indústria do petróleo tem utilizado polieletrólitos que favorecem a coalescência do óleo presentes na AP, funcionando como coagulantes, porém aumentam o custo do processo e não são biodegradáveis.

Tensoativos são moléculas que possuem em sua estrutura características distintas, apresentam uma cabeça polar e uma cauda apolar, dando a eles propriedades, como adsorção nas interfaces líquido-líquido, sólido-líquido e gás-líquido, fazendo com que reduzam as tensões superficiais e

interfácias. Além disso, à medida que se aumenta a sua concentração no meio, forma aglomerados moleculares conhecidos como micelas na chamada Concentração Micelar Crítica.

O presente trabalho propõe a utilização de tensoativos iônicos derivados de óleos vegetais em uma coluna de flotação, em substituição aos polieletrólitos utilizados na indústria do petróleo, bem como a obtenção de uma correlação experimental que represente os resultados obtidos.

O balanço da transferência de massa e a modelagem cinética do método de flotação em coluna com o uso de tensoativos de origem vegetal usando os dados experimentais abrem caminho para uma fundamentação do processo e futuros projetos na elaboração de novos métodos industriais.

## **Metodologia**

Para determinar a concentração em ppm dos óleos nas amostras de acordo com o tempo e alíquotas foi utilizada a metodologia que se segue.

### **- Reagentes**

O óleo utilizado para a preparação das emulsões sintéticas foi cedido pela PETROBRÁS, e possui densidade de  $0,856 \text{ g/cm}^3$  e 35 de  $^{\circ}\text{API}$ . Para a remoção do óleo na água de produção, foram utilizados os tensoativos derivados de óleo vegetal: o óleo de soja saponificado (OSS) e o óleo de girassol saponificado (OGS), ambos sintetizados LTT (Laboratório de Tecnologia em Tensoativos), e em diferentes concentrações.

De acordo com Santos (2007), o OSS tem CMC de 6,46 mmol/L e o OGS de 3,81 mm/L. Como os tensoativos escolhidos apresentam balanço hidrofílico-lipofílico alto e tem a tendência de estabilizar emulsões óleo em água, utilizaram-se concentrações abaixo da CMC em g/L, conforme Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações dos tensoativos utilizados

Concentração de OSS (mmol/L)	Concentração de OGS (mmol/L)
0,425	0,280
1,275	0,840
2,125	1,121

### **- Preparação das emulsões**

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, coletava-se 50 mL da emulsão, acrescentava-se 10 mL de clorofórmio para extrair o óleo e levava-se para um agitador de tubos. A fase do clorofórmio era retirada e levada para uma centrífuga para garantir a separação das fases e no espectrofotômetro de absorção molecular era feita a leitura num comprimento de onda de 600 nm. À emulsão sintética preparada era acrescentado o tensoativo, levando-se novamente ao agitador mecânico por 2 min a uma rotação de 4.000 rpm.

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.

### - Coluna de flotação

O sistema de flotação utilizado é composto por uma coluna de flotação, um compressor de ar e um filtro de placa porosa, conforme apresentado na Figura 1.

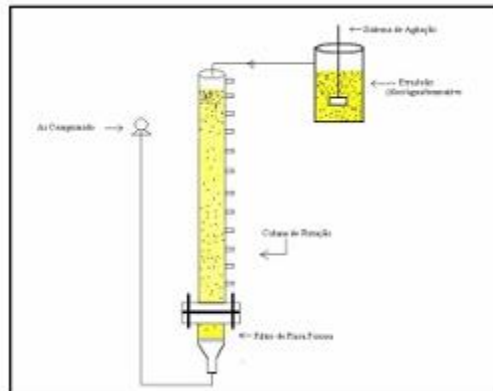


Figura 1. Esquema da coluna de flotação.

A coluna é de vidro borossilicato, permitindo a visualização das bolhas de ar e facilitando o acompanhamento da remoção do óleo ao longo do experimento. Ela possui uma altura de 0,93 m, diâmetro interno de 0,048 m e externo de 0,050 m. A vazão de ar foi fixada em 700 cm<sup>3</sup>/min e o filtro de placa porosa utilizado para distribuir as bolhas foi de porosidade de (16 – 40) µm, condições propostas por Patrício (2006), como de melhor eficiência.

### - Coleta e análise das amostras

Para cada amostra retirada, o parâmetro “tempo” foi o mesmo em todos os experimentos, e para se analisar a concentração do óleo, utilizou-se o clorofórmio como solvente.

Com um bastão de vidro e algodão, coletava-se o óleo flotado na parte superior da coluna, conforme Figuras 2 e 3. As amostras eram coletadas até o momento que não havia mais óleo na coluna.



Figura 2. Óleo flotado.



Figura 3. Coleta da amostra.

O algodão contendo o óleo era imerso em clorofórmio por 30 minutos, sob refrigeração, para extrair o óleo. Removia-se o clorofórmio do algodão, e media-se o volume de clorofórmio obtido, ( $V_{cl}$ ) e em seguida, lia-se a absorvância no espectrofotômetro de absorção molecular em comprimento de onda de 600 nm.

Verificava-se a concentração do óleo no clorofórmio com o auxílio de uma curva de calibração, ( $C_{o,cl}$ ) e pesava-se o algodão contendo clorofórmio, depois seco, para obter a massa do resíduo de clorofórmio no algodão ( $m_{cl,al}$ ). Pelo balanço de massa determinava-se a massa de óleo extraído, conforme Equação (1).

$$m_{\text{oext}} = (V_{\text{cl}} \cdot d_{\text{cl}} + m_{\text{cl,al}}) \cdot C_{\text{o,cl}} \quad (1)$$

Onde:

$m_{\text{oext}}$ : massa de óleo extraído;

$V_{\text{cl}}$ : volume de clorofórmio obtido;

$d_{\text{cl}}$ : densidade do clorofórmio;

$m_{\text{cl,al}}$ : massa do resíduo do clorofórmio no algodão;

$C_{\text{o,cl}}$ : concentração do óleo no clorofórmio.

Finalmente, a concentração do óleo na água em cada ponto era calculada usando a Equação (2) abaixo.

$$C_{\text{oa}} = \frac{m_{\text{oc}}}{V_{\text{ac}}} \quad (2)$$

Onde:

$C_{\text{oa}}$ : concentração de óleo na água;

$m_{\text{oc}}$ : massa de óleo na coluna;

$V_{\text{ac}}$ : volume de água na coluna (1,5 L).

## Resultados e Discussão

### - Remoção do óleo

A remoção do óleo emulsionado da água utilizando os tensoativos de origem vegetal na flotação em coluna está representada nas Figuras 4 e 5, através da relação da concentração com o tempo. Os dados de concentração estão em g/L.

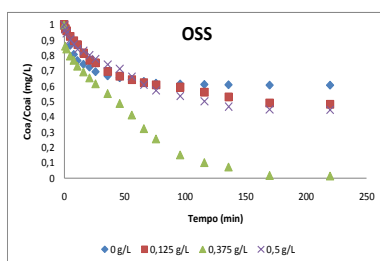


Figura 4. Relação da concentração do óleo ( $C_{\text{oi}}/C_{\text{oai}}$ ) em função do tempo (OSS).

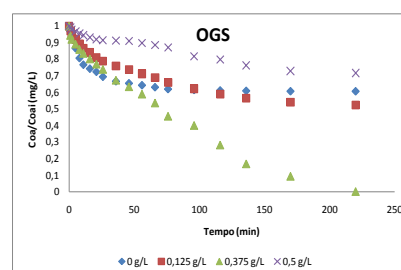


Figura 5. Relação da concentração do óleo ( $C_{\text{oi}}/C_{\text{oai}}$ ) em função do tempo (OGS).

Observa-se que após a maior remoção do óleo para ambos os tensoativos se dá até 100 min de flotação e que somente após 150 min percebe-se que não há mais diminuição da concentração do óleo, fato provavelmente explicado pelos diâmetros muito pequenos das gotas de óleo da emulsão preparada, dificultando o contato da gota com as bolhas de ar.

De acordo com as Figuras 4 e 5, nota-se que concentrações altas de tensoativo não resultam em maiores eficiências de remoção. Isto pode ser explicado pelo fato de que os tensoativos utilizados são iônicos e possuem um alto BHL, apresentando a tendência de estabilizar as emulsões do tipo O/A,

pois adsorvem na superfície do óleo provocando uma estabilização eletrostática, diminuindo a possibilidade de haver coalescência das gotas, diminuindo assim, a eficiência do processo.

Percebe-se também que, na concentração de 0,375 g/L, tanto para o OSS, como para o OGS, houve uma elevada remoção do óleo, chegando a 98,77 % e 99,65%, respectivamente. Este fenômeno pode ser explicado em função de na região de baixas concentrações dos tensoativos estudados, os mesmos adsorvem na superfície das gotículas de tal maneira que favoreça a coalescência das gotas de óleo, aumentando assim a possibilidade do choque com as bolhas de ar, aumentando sua eficiência no processo.

**- Correlação experimental**

Para descrever a variação da concentração do óleo na água com o tempo, utilizaram-se os dados obtidos para a concentração que apresentou a melhor eficiência de remoção para cada tensoativo estudado. Os resultados e a equação obtida da correlação experimental para cada tensoativo são apresentados nas Figuras 6 e 7.

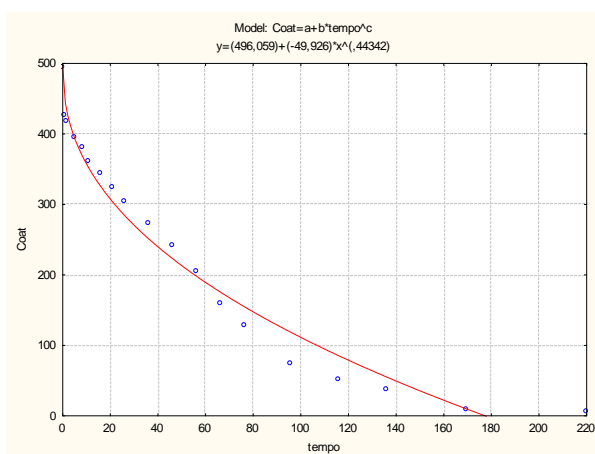


Figura 6. Curva de modelo empírico para o OSS.

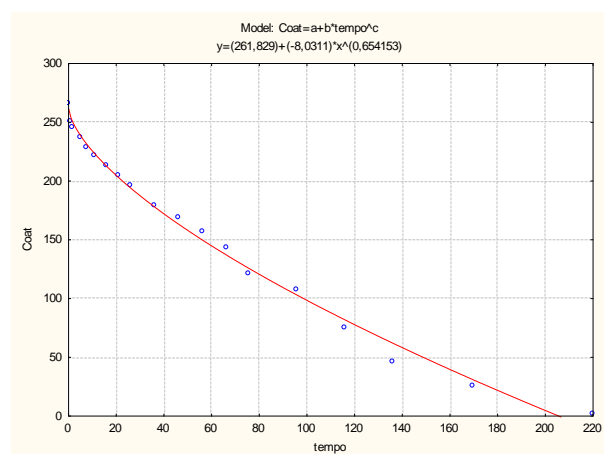


Figura 7. Curva de modelo empírico para o OGS.

As equações obtidas utilizando uma regressão não-linear para ambos tensoativos foram:  $C_{oaOSS} = 496,059 - 49,926 * t^{0,44342}$  e  $C_{oaOGS} = 261,829 - 8,0311 * t^{0,654153}$ , onde  $C_{oa}$  é a concentração do óleo na água e  $t$  é o tempo. Esta equação é válida somente para concentrações de óleo em torno de 300 ppm e de tensoativo com concentração na faixa de 20% de sua CMC.

A equação obtida ajustou bem os dados experimentais, como se pode observar nas Figuras 8 e 9, através da comparação entre os pontos experimentais e os calculados a partir da correlação, com  $R^2$  de 0,98 para OSS e 0,99 para OGS.

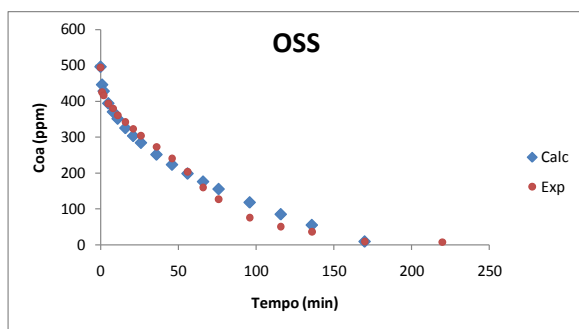


Figura 8. Comparação da remoção do óleo com

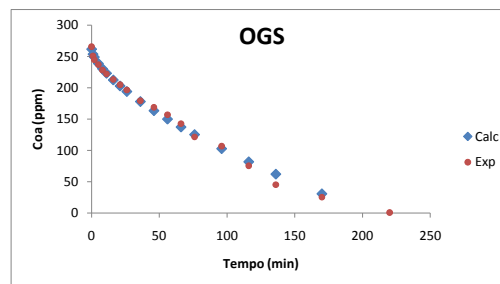


Figura 9. Comparação da remoção do óleo com

dados experimentais e calculados (OSS).

dados experimentais e calculados (OSS).

## Conclusões

O trabalho propôs a utilização de tensoativos iônicos derivados de óleo vegetal OSS e OGS na remoção do óleo de uma coluna de flotação, além de uma correlação empírica que represente os dados obtidos experimentalmente. Diante disto, percebeu-se que para ambos os tensoativos existe uma concentração ótima para a redução do óleo na água, devido ao BHL alto de ambos os tensoativos, dificultando em outras concentrações o arraste das gotículas, pois estabiliza emulsões O/A.

A correlação empírica encontrada para as concentrações ótimas em ambos os tensoativos ajustou bem os dados experimentais, podendo ser utilizada para concentrações de óleo em torno de 300 ppm.

Uma grande vantagem dos tensoativos utilizados reside no fato de eles serem biodegradáveis e possuírem um baixo custo de obtenção, sendo assim uma boa alternativa para as indústrias de petróleo na remoção de óleos da água.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) através do programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ), ao Núcleo de Pesquisa de Petróleo e Gás (NUPEG) e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP-14).

## Referências Bibliográficas

ANDRADE, J. M. *Remoção, por flotação, de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo*. 139p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DQ/PPGQ, 2009.

ARAÚJO, R. S. *Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação*. 216 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

BIRD, R. BYRON; STEWART, W.E; LIGHTFOOT, E.N. *Fenômenos de Transporte*. 2 ed. São Paulo: LTC, 2002.

BOSCH, P. P. J. van den and A. Klauw (1994). *Modeling, identification and simulation of dynamical systems*. CRC Press, Florida.

CUNHA, G. M. A.; Evangelista Neto, A. A.; Chiavone Filho, O.; Silva, D. N.; Nascimento, C. A. O. Tratamento preliminar da água produzida em campos de petróleo utilizando o processo foto-fenton. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference, 2006, Rio de Janeiro.

DANTAS, T. N. C. SOUSA, P.F. *A new alternative in petroleum emulsion break down: microemulsions*. First International Symposium on Colloid in Oil Production, UFRN, Rio de Janeiro, Brazil, 267-273, 1995.

FIGUEIRA, H. V. O. *Flotação*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1981. p. 130.

GU, X., CHIANG, S. H. *A novel flotation column for oily water cleanup*. Separation and Purification Technology, v. 16, p. 193-203, january, 1999.

## 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

LEITCH, R. R. (1987). *Modeling of complex dynamic systems*. IEE Proceedings Pt D, 134(4):245-250.

LIMA, L. M. O. *Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção*. 176p., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2009.

PATRICIO, A. A. R. *Estudo de parâmetros hidrodinâmicos de uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de águas produzidas de petróleo*. 30 p. Monografia (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PRH 14-ANP, 2006.

RUBIO, J., SOUZA, M. L., SMITH, R. W. *Overview of flotation as a wastewater treatment technique*. Minerals Engineering, v. 15, p. 139-155, december, 2002.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; BARROS NETO, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4, 2007, Campinas. *Artigo Técnico*. Campinas: 2007. v.4, 9 p.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 159 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.