



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ana Caroline Klemz

Remoção de compostos orgânicos solúveis de água produzida de petróleo por extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases

Florianópolis

2020

Ana Caroline Klemz

Remoção de compostos orgânicos solúveis de água produzida de petróleo por extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Coorientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli
Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis

2020

Klemz, Ana Caroline

Remoção de compostos orgânicos solúveis de água produzida de petróleo por extração líquido-líquido em um misturador decantador à inversão de fases / Ana Caroline Klemz ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientador, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Adriano da Silva, 2020.

121 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Água de produção. . 3. Extração por solvente. . 4. Ácidos naftênicos. . 5. Misturador decantador à inversão de fases.. I. Borges Valle, José Alexandre . II. Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene . III. da Silva, Adriano IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Ana Caroline Klemz

Remoção de compostos orgânicos solúveis de água produzida de petróleo por extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Silvio Edegar Weschenfelder

Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - PETROBRAS

Prof. Dr. Éliton Fontana

Universidade Federal do Paraná - PPGEQ

Prof. Dr. Jader Riso Barbosa Junior

Universidade Federal de Santa Catarina- PósMEC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Profª. Dra. Débora de Olivera

Coordenadora do Programa

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Orientador

Florianópolis, 2020.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade concedida para colaborar no desenvolvimento da pesquisa no programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Agradeço aos professores doutores Selene M. A. Guelli U. de Souza, Antônio Augusto Ulson de Souza, Adriano da Silva, José Alexandre Borges Valle e Sérgio Yesid Gomez Gonzalez pelo suporte, motivação, paciência e pelos conhecimentos compartilhados, sem os quais este projeto não teria sido realizado.

Agradeço ao Laboratório de Transferência de Massa e Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABMASSA/LABSIN) por toda infraestrutura e materiais disponibilizados para a realização desta pesquisa.

Agradeço à Petrobrás e à CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço aos meus colegas do LABMASSA/LABSIN que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, em especial à Mayra Stéphanie Damas Pascoal.

Agradeço à Sarah Mozzaquatro Pasini e à Fernanda Raquel Wust Schmitz pelos momentos de descontração, apoio e compreensão nos momentos de ausência.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os meus amigos e familiares, em especial ao Marcus Vinicius P. S. Nascimento, por ser meu apoio e inventivo em cada caminho percorrido.

Nada no mundo se compara à persistência. Nem o talento; não há nada mais comum do que homens mal sucedidos e com talento. Nem a genialidade; a existência de gênios não recompensados é quase um provérbio. Nem a educação; o mundo está cheio de negligenciados educados. A persistência e determinação são, por si sós, onipotentes.

Calvin Coolidge

RESUMO

O Petróleo é uma das mais importantes fontes de energia do planeta, além de ser peça chave na economia de diversos países. Apesar de sua importância, o processo de produção de petróleo gera grandes volumes de resíduos líquidos. A água separada, chamada de água produzida, representa a maior parte dos resíduos derivados, com dezenas de milhões de barris gerados diariamente em todo o mundo. E, devido à presença de compostos orgânicos solúveis e outros contaminantes, o tratamento da água produzida tornou-se uma grande preocupação para a indústria de petróleo, que tem o desafio de cumprir as normas de gerenciamento e descarte determinadas pelos órgãos ambientais. O presente trabalho investigou a remoção de compostos orgânicos solúveis da água produzida através do processo de extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases. Este equipamento apresenta como grande vantagem em relação aos separadores convencionais uma disposição vertical, que ocupa pouco espaço em unidades industriais, com elevada eficiência de separação de fases. Além disso, visando facilitar a logística de operação e diminuir os custos do processo, o presente trabalho investigou a possibilidade de utilização de uma corrente fluida coletada na própria plataforma de extração de petróleo como solvente de extração. Os resultados obtidos com esta abordagem inovadora foram comparados com solventes comerciais já utilizados na literatura. A eficiência da metodologia desenvolvida foi avaliada usando um efluente sintético e um efluente real inicialmente em um sistema em batelada, a partir do qual foram identificados os principais parâmetros que influenciam a eficiência do processo e selecionadas as condições ótimas para a implementação do sistema contínuo. Considerando 10% de condensado como solvente, pH 2 e uma vazão 10 L/h, foi observado que este processo tem potencial para remover compostos recalcitrantes, tais como o ácido ciclohexanocarboxílico, com uma eficiência de 64%. Nas mesmas condições, para o efluente real, observou-se que este processo alcançou até 80% de remoção de óleos e graxas. Além disso, foi observado que, em $\text{pH} \leq 4$, este processo é suficiente para enquadrar o efluente real às normas brasileiras de descarte com apenas uma etapa de extração, obtendo um teor de óleos e graxas pela análise gravimétrica em 20 mg/L. A metodologia proposta neste trabalho traz uma alternativa inovadora para superar um dos principais desafios enfrentados pela indústria do petróleo, uma vez que utiliza um solvente extrator que pode estar disponível nas plataformas e emprega um equipamento compacto de extração e separação operando em modo contínuo, facilitando a logística de operação.

Palavras-chave: Água de produção. Extração por solvente. Ácidos naftênicos. Misturador decantador à inversão de fases. Condensado.

ABSTRACT

Petroleum is one of the most important energy source of the planet, besides its key player role in the economy of many countries. Despite its importance, oil production generates large volumes of liquid waste. The separated water, called produced water, represents the most of waste products, with tens of millions of barrels generated daily around the world. And due to the presence of soluble organic compounds and other contaminants, the produced water treatment has become a major concern for the oil industry, which has the challenge of complying with management and disposal standards, set by environmental agencies. The present work investigated the removal of soluble organic compounds from the produced water by the liquid-liquid extraction process in a mixer-settler based on phase inversion. This equipment has as great advantage over conventional separators a vertical arrangement, which occupies little space in industrial units, maintaining high phase separation efficiency. In addition, in order to facilitate the operation logistics and reduce the process costs, the present work investigated the possibility of using a fluid stream that could be collected in the oil extraction platform itself as extraction solvent. The results obtained with this innovative approach were compared with commercial solvents already used in the literature. The present project investigated the developed methodology efficiency using a synthetic effluent and a real effluent initially in a batch system, from which the main parameters that influence the process efficiency were identified and the optimal conditions for the continuous system implementation were selected. Considering the use of 10% of condensate as solvent, pH 2 and a flow rate of 10 L/h, it was observed that this process has the potential to remove recalcitrant compounds, such as the cyclohexanecarboxylic acid, with an efficiency of 64%. Under the same conditions with the real effluent, it was observed that this process reached up to 80% of oil and grease removal. In addition, it was observed that at $\text{pH} \leq 4$ this process is sufficient to fit the real effluent to the Brazilian disposal rules in only one treatment step, with oil and grease content obtained by a gravimetric analysis at 20 mg/L. The methodology proposed in this paper offers an alternative to overcome the main challenges faced by the oil industry by using a platform available extractor solvent and employing a compact continuous extraction and separation equipment, facilitating operation logistics.

Keywords: Production water. Solvent extraction. Naphthenic acids. Mixer-settler based on phase inversion. Condensate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura típica de um reservatório de petróleo.	22
Figura 2 - Porcentagem de ocorrência dos ácidos naftênicos com base no número de carbonos.	26
Figura 3 - Estrutura molecular generalizada dos ácidos naftênicos.	27
Figura 4 - Número de publicações no tema de água produzida nos últimos 20 anos.	32
Figura 5 - Esquema de tratamento de água produzida em uma plataforma de extração de petróleo com o condensado como fluido extrator.	36
Figura 6 - Esquema geral de extração líquido-líquido em escala laboratorial.	37
Figura 7 - Equilíbrio químico e de fases.	43
Figura 8 - Misturador-decantador convencional.	50
Figura 9 - Esquema de inversão de fases.	52
Figura 10 - Componentes do misturador-decantador à inversão de fases.	53
Figura 11 - Modelo simplificado de transporte da gotícula orgânica.	60
Figura 12 - Linhas de corrente do escoamento do leito orgânico ascendente.	61
Figura 13 - Regimes hidrodinâmicos da câmara de decantação a) leito relaxado e b) leito denso.	61
Figura 14 - Desenho experimental.	64
Figura 15 - Ensaio no misturador decantador à inversão de fases.	65
Figura 16 - Imagens do sistema de extração líquido-líquido (batelada) nas etapas de (a) agitação no ultraturrax, (b) repouso da emulsão e (c) separação das fases, ilustrado para o efluente sintético.	68
Figura 17 - Componentes do sistema MDIF: a) agitador, b) taque de mistura, c) dispersor, d) bomba centrífuga, e) câmara de separação e f) coletor de solvente.	70
Figura 18 - Representação do sistema.	70
Figura 19 - Curva de calibração para quantificação do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico.	72
Figura 20 - Identificação do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico no pico 1708 cm^{-1}	73
Figura 21 - Eficiência de remoção média em função da (a) proporção de solvente, (b) pH e (c) temperatura para n-hexano e n-heptano como solventes extratores. As condições ótimas são ilustradas na figura (d).	80
Figura 22 - Curvas de eficiência de extração em função da temperatura e de diferentes proporções de solvente para (a) n-hexano e (b) n-heptano.	81

Figura 23 - Curvas de eficiência de extração em função do pH e de diferentes proporções de solvente para (a) n-hexano e (b) n-heptano.	82
Figura 24 - Resultados do rastreamento do condensado como fluido extrator.	83
Figura 25 - Equilíbrio químico entre o ácido naftênico ciclohexanocarboxílico na forma protonada (HA) e desprotonada (A ⁻).	84
Figura 26 - Eficiência de remoção média em função da (a) proporção de solvente, (b) pH, (c) tempo de agitação e (d) concentração de AN para o condensado como solvente extrator.....	86
Figura 27 - Curvas de eficiência de extração em função de (a) diferentes concentrações iniciais de AN na AP e de (b) valores de pH.	87
Figura 28 - Curvas de eficiência de extração em função de diferentes concentrações iniciais de AN na AP e de tempos de agitação.	88
Figura 29 - Eficiência de remoção média em função da (a) proporção de solvente, (b) pH e (c) concentração inicial de AN para o condensado como solvente extrator.	89
Figura 30 - Curvas de eficiência de extração em função de diferentes concentrações iniciais de AN na AP para o (a) pH e (b) elevadas concentrações de solvente.	91
Figura 31 - Eficiência de remoção de AN utilizando o condensado como fluido extrator na proporção de 100%.	92
Figura 32 - Coeficiente de partição do AN utilizando o condensado como fluido extrator na proporção de 1:1.	92
Figura 33 - Efeito da concentração de sal na eficiência de extração.	93
Figura 34 - Comparação da eficiência de extração de AN obtida entre os diferentes solventes, avaliados nas mesmas condições operacionais.	95
Figura 35 - Comparação das eficiências de extração obtidas neste trabalho e por Huang et al. (2016).	97
Figura 36 - Eficiência de extração da água produzida real com diferentes solventes comerciais, na proporção de 10%, em função do pH.	100
Figura 37 - Eficiência de remoção de TOG em função da proporção de condensado em pH 2 e 4.	101
Figura 38 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais em batelada e na coluna MDIF para os diferentes solventes extratores.	104
Figura 39 - Eficiência de extração da água produzida real na coluna MDIF com o condensado como solvente extrator.....	106
Figura 40 - Influência da vazão na eficiência de extração da água produzida real no MDIF.	107
Figura 41 - Extração em série no sistema MDIF como etapa de polimento.	110

Figura 42 - Análises qualitativas das amostras de água produzida inicial e final. 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Histórico da produção de petróleo e água produzida (AP) entre os anos 2009 e 2018 no Brasil.....	23
Tabela 2 - Principais características e compostos presentes na água produzida brasileira.	24
Tabela 3 - Classificação física dos compostos orgânicos presentes na água produzida.....	25
Tabela 4 - Propriedades gerais dos ácidos naftênicos.	28
Tabela 5 - Níveis de descarte de óleo na água produzida em diferentes países do mundo e o respectivo método de análise.....	33
Tabela 6 - Comparação entre as diferentes tecnologias disponíveis para o tratamento da água produzida em termos de vantagens e desvantagens.	35
Tabela 7 - Vantagens e limitações de diferentes equipamentos de extração líquido-líquido...	49
Tabela 8 - Propriedades físico-químicas dos solventes avaliados.	66
Tabela 9 - Propriedades do modelo de ácido naftênico.....	71
Tabela 10 - Planejamento experimental Taguchi para o n-hexano e n-heptano como fluidos extratores.	78
Tabela 11 - Resultados do planejamento experimental Taguchi para o n-hexano como fluido extrator.....	79
Tabela 12 - Resultados do planejamento experimental Taguchi para o n-heptano como fluido extrator.....	79
Tabela 13 - Desenho experimental para o rastreamento do condensado como fluido extrator.	82
Tabela 14 - Planejamento experimental Taguchi para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e tempos de agitação.	85
Tabela 15 - Resultados do planejamento experimental Taguchi para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e tempos de agitação.	85
Tabela 16 - Planejamento experimental para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e elevadas concentrações de solvente.	88
Tabela 17 - Resultados obtidos para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e elevadas concentrações de solvente.	89
Tabela 18 - Desenho experimental para a obtenção do coeficiente de partição do AN entre a AP e o solvente condensado.	91
Tabela 19 - Avaliação do coeficiente de partição em diferentes concentrações de sal.	94

Tabela 20 - Desenho experimental para estudo comparativo entre a eficiência de extração dos diferentes solventes nas mesmas condições operacionais.	95
Tabela 21 - Comparação entre este trabalho e de Huang et al., (2016).	96
Tabela 22 - Ensaio de extração da água produzida real com diferentes solventes comerciais, na proporção de 10%, em função do pH.	98
Tabela 23 - Variação da proporção de condensado no tratamento da água produzida real, em pH 2 e 4.	101
Tabela 24 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais na coluna MDIF com o condensado como solvente extrator.	102
Tabela 25 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais na coluna MDIF com o n-hexano como solvente extrator.	103
Tabela 26 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais na coluna MDIF com o n-heptano como solvente extrator.	103
Tabela 27 - Eficiência de extração obtida na coluna MDIF com reciclo total e parcial do solvente extrator.	104
Tabela 28 - Tratamento da água produzida real na coluna MDIF com o condensado como solvente extrator.	105
Tabela 29 - Influência da vazão na eficiência de separação das fases no MDIF.	107
Tabela 30 - Comparação do valor de TOG obtido por espectrofotometria no Horiba OCMA-350 e pelo método gravimétrico 5520-B.	109

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 Objetivo geral	21
1.1.2 Objetivos específicos	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 ÁGUA PRODUZIDA	22
2.1.1 Características físico-químicas da água produzida	23
2.1.1.1 Compostos orgânicos dissolvidos e dispersos	25
2.2.1.1.1 Ácidos Naftênicos.....	26
2.2.1.1.2 Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - BTEX	28
2.2.1.1.3 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - HPAs.....	29
2.2.1.1.4 Fenóis	29
2.1.1.2 Minerais dissolvidos	29
2.1.1.3 Outras substâncias químicas	30
2.1.1.4 Sólidos	30
2.1.1.5 Gases dissolvidos.....	30
2.1.2 Impactos da descarga de água produzida e legislação	30
2.1.3 Gestão e tratamento de água produzida	33
2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	36
2.2.1 Solubilidade de líquidos e mistura de soluções	37
2.2.2 Força motriz no processo de extração líquido-líquido	38
2.2.3 Influência de parâmetros cinéticos	39
2.2.4 Seletividade do solvente	40
2.2.5 Influência da temperatura	41
2.2.6 Influência da presença de eletrólitos	41
2.2.7 Equilíbrio químico e de fases	42
2.2.8 Extração de compostos orgânicos solúveis da água produzida	44
2.2.9 Equipamentos para extração líquido-líquido	48
2.2.9.1 Misturador-decantador à inversão de fases – MDIF	50
2.2.9.2 Hidrodinâmica do misturador-decantador à inversão de fases.....	56
2.2.9.2.1 Hidrodinâmica da câmara de mistura	57
2.2.9.2.2 Estabilidade da emulsão	58
2.2.9.2.3 Hidrodinâmica do prato perfurado	59
2.2.9.2.4 Hidrodinâmica da câmara de decantação	60
2.2.9.3 Considerações finais sobre o misturador-decantador à inversão de fases.....	62

2.3 CONTRIBUIÇÕES	63
3 MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 REAGENTES	65
3.2 EQUIPAMENTOS	66
3.3 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM BATELADA	66
3.4 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NO MISTURADOR-DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES	68
3.5 PREPARO E ANÁLISE DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA.....	71
3.6 ANÁLISE DA ÁGUA PRODUZIDA REAL	73
3.6.1 Determinação do teor de óleos e graxas pelo método gravimétrico 5520-B.....	74
3.6.2 Determinação do teor de óleos e graxas por espectrofotometria – Horiba OCMA-350	75
3.6.3 Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas GC-MS.....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1 ENSAIOS REALIZADOS EM BATELADA.....	78
4.1.1 Água produzida sintética	78
4.1.1.1 Solventes n-hexano e n-heptano	78
4.1.1.2 Condensado	82
4.1.1.3 Ensaios comparativos: condensado, n-hexano, n-heptano e literatura	94
4.1.1.4 Considerações gerais referentes aos ensaios realizados em batelada com o efluente sintético.....	97
4.1.2 Água produzida real	98
4.1.2.1 Tipo de solvente: condensado, n-hexano e n-heptano	98
4.1.2.2 Proporção de solvente: condensado.....	100
4.2 ENSAIOS REALIZADOS NO MISTURADOR-DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES	102
4.2.1 Água produzida sintética	102
4.2.1.1 Tipo de solvente, pH e agitação	102
4.2.1.2 Reciclo do solvente.....	104
4.2.2 Água produzida real	105
4.2.2.1 pH	105
4.2.2.2 Vazão de operação.....	107
4.2.2.3 Verificação do efluente quanto a Resolução 393/2007 do CONAMA para o descarte no leito marinho através do método gravimétrico 5520-B.....	108
4.2.2.4 Tendência de “zero descarga” e extração em série como etapa de polimento	109
4.2.2.5 Identificação dos compostos orgânicos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas GC-MS	111
5 CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS	115

1 INTRODUÇÃO

O Petróleo é uma das mais importantes fontes de energia do planeta, além de ser peça chave na economia de diversos países, sendo sua produção descrita como uma das atividades industriais mais importantes do século XXI (OLIVEIRA; SANTELLI; CASSELLA, 2005). Desde o final da década de 1850, quando Edwin Drake perfurou o primeiro poço de petróleo, a demanda por petróleo continua a aumentar, onde estima-se que o consumo mundial de petróleo atingirá 106,6 milhões de barris/dia em 2030, sendo que já se alcançou o patamar de 99,8 milhões de barris/dia consumidos no ano de 2018 (EIA, 2009; IGUNNU; CHEN, 2014; ANP 2019). Apesar de sua importância, como a maioria das atividades industriais, o processo de produção de petróleo e gás natural gera grandes volumes de resíduos líquidos. A água separada, chamada de "água produzida" na literatura científica, representa a maior parte dos resíduos derivados da produção do petróleo bruto (EBRAHIMI *et al.*, 2009).

A água produzida possui uma composição complexa, que varia consideravelmente dependendo da localização geográfica do campo, da formação geológica com a qual esteve em contato há milhares de anos e com o tipo de produto extraído (ABDOL HAMID *et al.*, 2008). De maneira geral, seus constituintes podem ser amplamente classificados em compostos orgânicos e inorgânicos (HAYES; ARTHUR, 2004), incluindo óleos dissolvidos e dispersos, metais pesados, minerais radioativos naturais, produtos químicos, sólidos, sais, gases dissolvidos, ceras e micro-organismos. Alguns destes compostos ocorrem naturalmente na água produzida, ao passo que outros estão relacionados a produtos químicos que foram adicionados ao longo do processo de extração de petróleo (IGUNNU; CHEN, 2014; SIRIVEDHIN; MCCUE; DALLBAUMAN, 2004). Em particular, a presença de compostos orgânicos solúveis na água produzida, como os ácidos naftênicos, representa uma grande preocupação ambiental, uma vez que são compostos de difícil remoção e podem ser tóxicos para a vida aquática e não aquática.

As principais diferenças na gestão e/ou tratamento da água produzida em alto mar e em terra estão relacionadas às limitações de espaço e de peso nas plataformas de extração de petróleo. O tratamento é feito considerando o posterior uso pretendido ou as regulamentações de descarte do país/região. Assim, a seleção da técnica utilizada no processo de tratamento será dependente da composição da água produzida, da logística da plataforma e dos custos envolvidos. Em particular, o processo de extração líquido-líquido apresenta-se como uma técnica muito promissora e versátil para a indústria do petróleo, que já conta com diversos equipamentos e solventes disponíveis para implementação.

Há uma série de fatores que podem afetar a eficiência de remoção de compostos orgânicos da água produzida através do processo de extração líquido-líquido, tais como: pH, temperatura, concentração de sal na água, tipo e concentração de solvente extrator. Embora cada parâmetro tenha sido individualmente investigado em trabalhos anteriores, não há na literatura uma avaliação do conjunto e da interação destes parâmetros. Dessa forma, este projeto teve por objetivo avaliar a remoção de compostos orgânicos solúveis da água produzida através do processo de extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases (MDIF), considerando todos os parâmetros anteriormente mencionados. O sistema MDIF apresenta como grande vantagem, em relação aos extratores convencionais, uma disposição vertical, que ocupa pouco espaço em unidades industriais e pode ser instalado sobre planos inclinados. Além disso, visto que a utilização de fluidos extratores já disponíveis na plataforma contribui para a viabilidade de aplicação desta técnica no tratamento da água produzida, no presente estudo, foi avaliada a utilização de uma mistura de solventes denominada “condensado”, que representa uma corrente gasosa que poderia ser coletada no fluxo de produção de petróleo, como solvente. Para dar suporte à investigação do condensado e para fins de comparação, n-hexano e n-heptano também foram investigados como solventes extratores. A eficiência da metodologia desenvolvida foi investigada usando um efluente sintético, contendo um composto orgânico modelo, e um efluente real.

Esta tese está organizada em cinco capítulos, onde cada um destes apresenta uma fase do desenvolvimento deste trabalho. Além da introdução apresentada no capítulo 1, o segundo capítulo apresenta uma revisão da literatura abordando os principais temas que constituem este trabalho, sendo eles: a água produzida — suas características e tratamento, e a extração líquido-líquido — seu mecanismo e equipamentos disponíveis. O terceiro capítulo diz respeito aos materiais e métodos utilizados nos ensaios experimentais realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA/UFSC. No capítulo quatro estão apresentados e discutidos os resultados obtidos que, por sua vez, levaram a elaboração de 3 artigos (Apêndices). Ao final, no capítulo cinco, são apresentadas as conclusões finais levando em conta os resultados obtidos e as sugestões futuras para continuidade desta linha de pesquisa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção de compostos orgânicos solúveis presentes na água produzida pelo processo de extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases utilizando uma corrente gasosa que poderia ser coletada no fluxo de produção de petróleo como fluido extrator. Este objetivo geral engloba os seguintes objetivos específicos:

1.1.2 Objetivos específicos

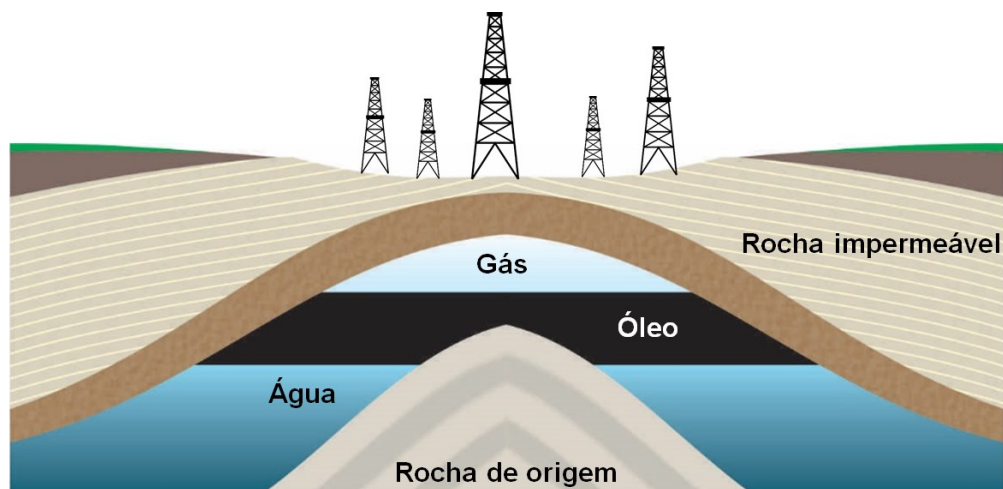
- 1) Avaliar a eficiência do processo de extração líquido-líquido aplicado à um efluente sintético em diferentes condições de pH, temperatura, tipo de solvente, concentração de solvente, tempo de agitação, concentração inicial de poluente e concentração de sal na fase aquosa em um sistema em batelada;
- 2) Determinar os principais parâmetros que influenciam a eficiência do processo de extração em batelada;
- 3) Avaliar o tratamento do efluente real de acordo com as condições ótimas definidas no sistema em batelada para o efluente sintético;
- 4) Avaliar a eficiência de extração e separação do misturador-decantador à inversão de fases aplicado ao tratamento do efluente sintético;
- 5) Determinar a melhor configuração operacional do misturador-decantador à inversão de fases e avaliar o tratamento do efluente real;
- 6) Enquadrar o efluente real de acordo com a norma brasileira de descarte de água produzida no leito marinho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ÁGUA PRODUZIDA

Água produzida ou água de formação é encontrada juntamente com o petróleo em seus reservatórios, conforme ilustrado na Figura 1. Durante a extração de óleo e gás natural ocorre uma redução da pressão do reservatório e, para manter a pressão hidráulica e aumentar a recuperação do óleo, injeta-se água adicional nesta camada (IGUNNU; CHEN, 2014). Além disso, à medida que a produção de petróleo e gás natural continua, pode ocorrer a saída da água do reservatório, chegando ao momento em que a água de formação atinge, ou até mesmo ultrapassa, a produção dos hidrocarbonetos. Dessa forma, pode-se considerar a água produzida uma mistura de água injetada, água de formação, hidrocarbonetos e produtos químicos que foram adicionados ao processo (STRØMGREN *et al.*, 1995).

Figura 1 - Estrutura típica de um reservatório de petróleo.



Fonte: Adaptado de Igunnu e Chen (2014).

A produção mundial de água produzida é estimada em cerca de 40 milhões de m³/dia em comparação com cerca de 13 milhões m³/dia de petróleo. Como resultado, a relação entre o volume de água/óleo produzido é de cerca de 3:1 (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009). No Brasil, a produção de petróleo em todo o ano de 2019 levou a uma geração de cerca de 129 milhões de m³ de água produzida para uma produção de 187 milhões de m³ de petróleo, conforme apresentado na Tabela 1 (ANP, 2019). Assim, a produção brasileira resultou em uma razão entre o volume de água/óleo de 0,69:1, relacionada à idade mais jovem dos campos de extração

brasileiros comparados a média mundial. Entretanto, nas fases finais das jazidas de petróleo, a geração de água produzida pode alcançar um volume até dez vezes maior que o volume de óleo produzido, representando um grande desafio econômico e ambiental.

Tabela 1 - Histórico da produção de petróleo e água produzida (AP) entre os anos 2009 e 2018 no Brasil.

Ano	Produção de petróleo (m³)	Produção de AP (m³)	Razão água:óleo
2009	92.957.037,08	65.314.964,79	0,70
2010	106.724.336,91	78.016.731,46	0,73
2011	109.752.101,51	77.005.275,51	0,71
2012	106.895.125,48	83.498.821,03	0,78
2013	105.544.655,34	92.665.324,39	0,88
2014	119.047.222,21	106.799.086,38	0,90
2015	130.082.938,50	110.537.092,70	0,85
2016	134.850.700,42	107.033.511,28	0,79
2017	142.626.732,58	116.807.809,00	0,82
2018	172.189.507,01	144.311.458,10	0,84
2019	186.546.465,50	128.576.554,80	0,69
Média	127.928.802,05	100.960.602,68	0,79

Fonte: Histórico de produção - ANP (2019).

2.1.1 Características físico-químicas da água produzida

Fatores como a localização e formação geológica do campo, a vida útil dos reservatórios e o tipo de hidrocarboneto produzido afetam as características físicas e químicas da água produzida (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007). De maneira geral, a composição da água produzida é qualitativamente similar à de petróleo (FILLO; KORAIIDO; EVANS, 1992) e inclui: compostos orgânicos dissolvidos e dispersos, minérios de formação, sólidos (incluindo sólidos de formação, corrosão, ceras e asfaltenos) e gases dissolvidos. Na Tabela 2 estão listados os principais componentes presentes água produzida brasileira, proveniente da bacia de campos, em concentrações médias (GABARDO, 2007). Em função do volume gerado e da composição complexa da água produzida, os processos de reutilização e descarte da água são temas relevantes nas recentes discussões a respeito do gerenciamento dos recursos hídricos.

Tabela 2 - Principais características e compostos presentes na água produzida proveniente da bacia de campos no Brasil.

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Mediana
pH	6,06	8,20	6,98
Temperatura (°C)	30	90	59
Salinidade (mg/L de NaCl)	38,182	179,766	75,434
Densidade (g/mL)	1,03	1,13	1,05
Sólidos suspensos totais (mg/L)	1,9	106,1	10,6
Sulfatos (mg/L)	17	2,243	481
Bicarbonatos (mg/L)	115	730	436
Nitratos (mg/L)	<0,1	0,4	<0,1
Cloretos (mg/L)	23,170	109,089	45,776
Fluoretos (mg/L)	<1	16	2,1
Cianeto (µg/L)	<10	<10	<10
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	22,3	91,0	51,7
Carbono orgânico total (mg/L)	86	971	307
Total de hidrocarbonetos de petróleo (mg/L)	4	66	10
Benzeno (mg/L)	0,625	13,462	1,579
Tolueno (mg/L)	0,484	5,979	2,11
Etilbenzeno (mg/L)	0,051	0,770	0,223
Xilenos (mg/L)	0,237	3,904	0,971
Fenóis (mg/L)	0,05	5,74	0,73
Total HPA (mg/L)	0,04	1,02	0,475
Ácido acético (mg/L)	45	783	365
Ácido propiônico (mg/L)	Não detectado	200	47
Total de ácidos orgânicos (mg/L)	45	928	412
Mercúrio (µg/L)	<0,2	0,63	<0,2
Alumínio (mg/L)	<0,003	0,32	0,10
Arsênio (mg/L)	<0,007	<0,2	<0,2
Bário (mg/L)	0,4	45,0	2,0
Boro (mg/L)	18,4	120,4	36,4
Cádmio (mg/L)	<0,001	<0,02	<0,02
Chumbo (mg/L)	<0,001	<0,1	<0,1
Cobre (mg/L)	0,01	0,29	0,12
Cromo (mg/L)	<0,005	<0,03	<0,005
Estanho (mg/L)	<0,002	0,02	<0,05
Ferro (mg/L)	0,04	17,0	1,1
Fósforo (mg/L)	<0,1	2,9	0,05
Manganês (mg/L)	0,04	5,89	0,35
Níquel (mg/L)	<0,01	0,15	<0,01
Prata (mg/L)	<0,001	<0,003	<0,003
Selênio (mg/L)	<0,2	0,4	<0,2
Vanádio (mg/L)	<0,002	0,37	<0,002
Zinco (mg/L)	<0,2	0,05	<0,2
²³⁶ Rádio (Bq/L)	0,02	10,9	0,42
²³⁸ Rádio (Bq/L)	<0,08	10,1	0,41

Fonte: Gabardo (2007).

2.1.1.1 Compostos orgânicos dissolvidos e dispersos

O petróleo representa uma mistura de diversos hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ácidos carboxílicos e fenóis. A água não tem capacidade de dissolver todos estes hidrocarbonetos e, dessa forma, a maior parte da fração orgânica se encontra na forma dispersa na água (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007). Além da classificação química, os compostos orgânicos podem ser avaliados com relação às suas características físicas, que também são fundamentais para a escolha da técnica de tratamento a ser utilizada. O nível de dispersão e estabilidade das gotículas de óleo no meio aquoso irá influenciar a velocidade da separação e os recursos que precisam ser empregados para alcançar o objetivo do tratamento (PINTOR *et al.*, 2016). Na Tabela 3 estão elencadas cinco classificações físicas do óleo de acordo com o diâmetro das suas gotículas:

Tabela 3 - Classificação física dos compostos orgânicos presentes na água produzida.

Classificação física	Diâmetro	Descrição
Óleo livre	> 150 μm	Gotas que sobem rapidamente para a superfície em condições de repouso, devido ao desequilíbrio de forças causado pela densidade diferencial entre o óleo e água.
Óleo disperso	20 - 150 μm	Gotículas estabilizadas por cargas elétricas e outras forças entre as partículas.
Óleo emulsionado	< 20 μm	Gotículas estabilizadas pela ação química de agentes ativos de superfície.
Óleo solúvel	< 5 μm	Gotículas dissolvidas ou muito finamente dispersas.
Óleo em sólidos suspensos		Sólidos suspensos com óleo aderido à sua superfície.

Fonte: Pintor et al., 2016.

A quantidade de compostos orgânicos dissolvidos estará relacionada aos seguintes fatores (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009):

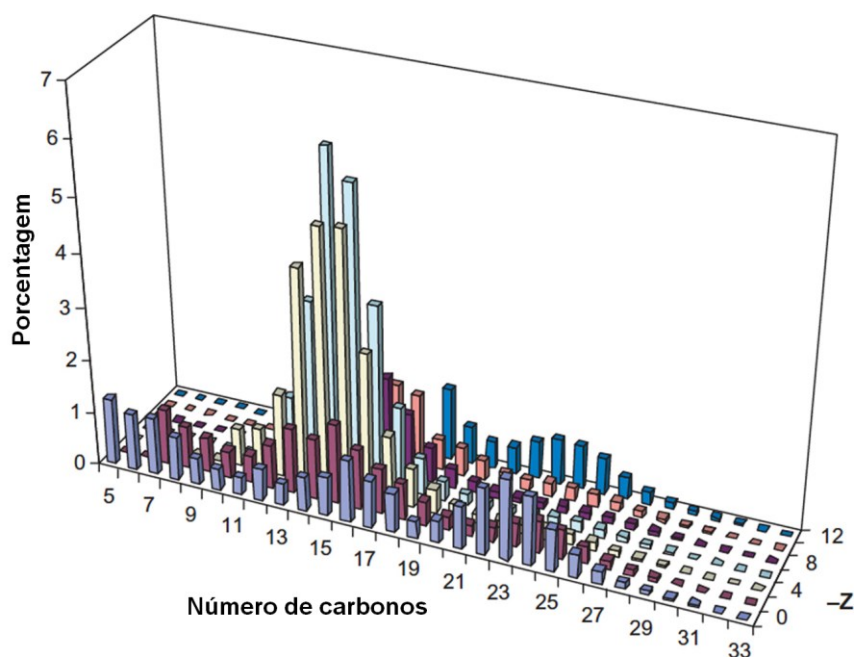
- Composição do petróleo;
- pH, salinidade e temperatura;
- Razão óleo/água;
- Tipo e quantidade de produtos químicos utilizados durante a extração do petróleo (estabilizantes, ceras, asfaltenos, sólidos finos).

2.2.1.1.1 Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos (AN) originam-se em depósitos de petróleo e são resultado de dois fenômenos naturais: a biodegradação aeróbia parcial (WATSON *et al.*, 2002) e a catagênese incompleta de compostos betuminosos (CLEMENTE; FEDORAK, 2005). Eventos geológicos naturais, como terremotos e erosão, expõem o betume a ambientes ideais para a biodegradação aeróbica e as altas pressões e temperaturas encontradas em alguns depósitos de petróleo são prováveis gatilhos para a catagênese da matéria orgânica (QUINLAN; TAM, 2015).

O termo “ácidos naftênicos” é usado para designar de modo geral os ácidos orgânicos encontrados no petróleo, tanto os saturados lineares quanto os ramificados. São genericamente representados pela fórmula $C_nH_{2n-z}O_2$, sendo n o número de carbonos e z o número de átomos de hidrogênio perdidos na ciclização da estrutura (igual a zero para acíclicos saturados, 2 em monocíclicos, 4 em bicíclicos, 6 em tricíclicos, 8 em tetracíclicos, etc.) (GRUBER *et al.*, 2012). Como a composição de cada petróleo é única, os tipos de ácidos presentes no óleo cru também variam de região para região. Na Figura 2 é apresentada a ocorrência percentual de ANs extraídos com valores variáveis de n e z .

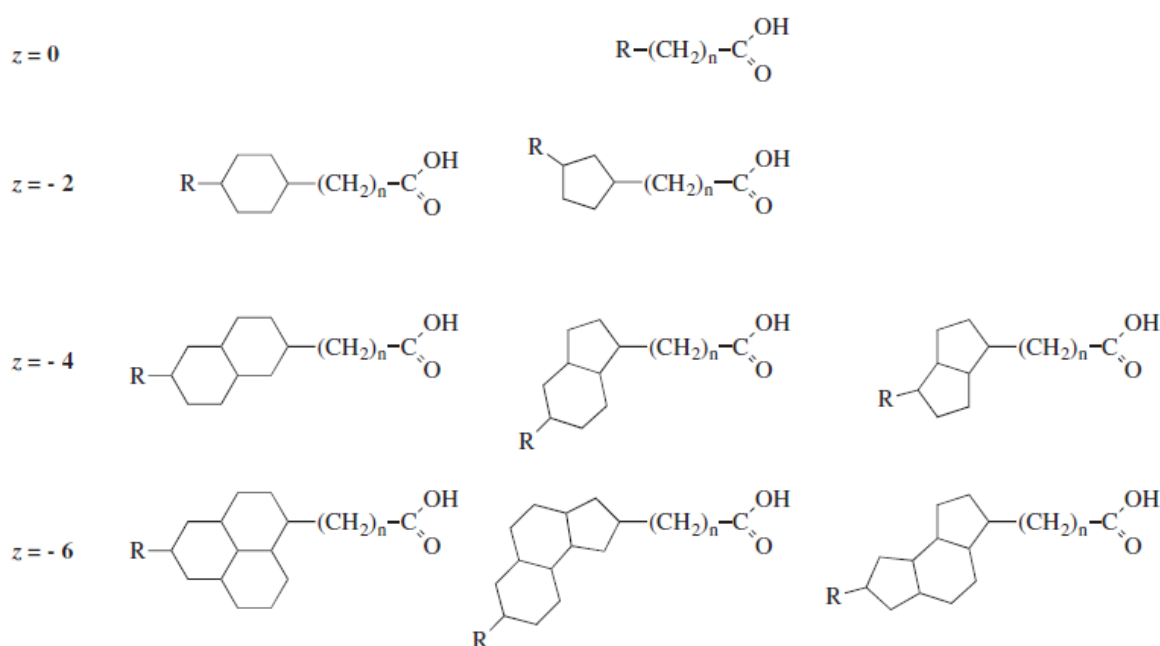
Figura 2 - Porcentagem de ocorrência dos ácidos naftênicos com base no número de carbonos.



Fonte: Adaptado de Clemente e Fedorak (2005).

Os ANs são ácidos fracos com um pKa na faixa de 5-6 e possuem propriedades anfífilas, nas quais o segmento hidrofóbico é normalmente composto de anéis saturados em uma variedade de combinações, e o segmento hidrofílico é constituído de um grupo carboxila separado da estrutura do anel (FRANK *et al.*, 2009). Algumas estruturas moleculares monoacídicas de AN generalizadas são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura molecular generalizada dos ácidos naftênicos.



Fonte: Quinlan e Tam (2015).

As moléculas menores são rapidamente dissolvidas na fase aquosa a $\text{pH} \geq 5$, ao passo que moléculas maiores são preferencialmente solúveis na fase orgânica (HAVRE; SJÖBLÖM; VINDSTAD, 2003). Em geral, quanto maior a porção hidrofóbica da molécula do ácido, menor será a sua solubilidade em água. Moléculas lineares alifáticas são, dessa forma, mais hidrofóbicas e menos solúveis comparadas a moléculas equivalentes mas ramificadas, com anéis ou grupos aromáticos (SCHRAMM; STASIUK; MACKINNON, 2000).

O efeito do pH sobre a solubilidade dos ANs na fase aquosa está relacionado ao equilíbrio de protonação/desprotonação dos ácidos, de forma que em valores mais baixos de pH, os ANs encontram-se protonados e, portanto, menos solúveis na água. Além do pH, a solubilidade dos ANs na fase aquosa também é influenciada por parâmetros como: pressão, temperatura e salinidade. Durante a depressurização do poço de extração de petróleo, ocorre uma redução da solubilidade de CO_2 na água, liberando esse gás para o meio e aumentando o

pH da água, o que, por sua vez, aumenta a solubilidade dos ANs na fase aquosa (STRENG, 2011). O efeito da salinidade, por sua vez, está relacionado às forças de hidratação, que levam os íons ao estado solvatado na água e reduzem a solubilização dos ANs (efeito de *salting out*). Em geral, o aumento da salinidade da água leva a uma redução na estabilidade das emulsões, mas a presença do sal pode também levar a formação de carboxilatos, os quais podem permanecer na fase aquosa ou migrar para a interface óleo/água e afetar de forma complexa as propriedades da emulsão (CHOU; TANIOKA; TSENG, 2002). A alteração da temperatura também pode levar a processos de solvatação, impactando o coeficiente de distribuição do AN nas fases. Na Tabela 4 estão elencadas as propriedades físicas e químicas comumente observadas nos ANs.

Tabela 4 - Propriedades gerais dos ácidos naftênicos.

Parâmetro	Característica
Cor	Amarelo pálido ao âmbar escuro
Estado	Cristalino a líquido viscoso
pKa	5 – 6
Ponto de ebulição	250 – 350°C
Número de acidez	150 – 310 mg KOH/g
Índice de refração	~ 1,5

Fonte: Quinlan e Tam (2015).

Sendo assim, os ANs representam um dos maiores desafios no tratamento da água produzida, visto que além de sua elevada solubilidade na água e alta concentração, estes compostos também podem resultar em toxicidade aguda e crônica em ambientes aquáticos e não aquáticos (CLEMENTE; FEDORAK, 2005). Além disso, a presença dos ANs influencia a estabilidade da emulsão água/óleo, fator que compromete a eficiência dos processos de separação dos demais poluentes presentes na água produzida (HAVRE; SJÖBLOM; VINDSTAD, 2003).

2.2.1.1.2 Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - BTEX

Os compostos BTEX são emitidos para o meio ambiente a partir de uma extensa variedade de fontes, sendo o refino de petróleo a principal delas. Esses compostos são matéria-prima para intermediários petroquímicos e são utilizados na produção de polímeros, solventes, resinas, tintas, polimentos, poliésteres, plásticos, borracha, fibras, agentes farmacêuticos e de processamento de alimentos (AL-RASHED et al., 2014). Os efeitos da exposição humana a

estas substâncias, que pode ocorrer por ingestão (consumo de água ou alimentos contaminados), inalação ou absorção através da pele, podem danificar o fígado, rins, coração, pulmões e sistema nervoso (KONGGIDINATA et al. 2017). Além disso, a presença dos compostos BTEX no ar, na água e no solo também representam uma preocupação ambiental, e um controle químico com um tratamento adequado é necessário (AGUILERA-HERRADOR et al., 2008; ENZWEILER et al., 2014).

2.2.1.1.3 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - HPAs

Os HPAs são contaminantes orgânicos semi-voláteis encontrados no petróleo. Dos mais de 100 HPAs conhecidos, 16 deles são considerados prioritários pela USEPA para monitoramento e, destes, 7 são classificados pela IARC (International Agency for Research on Cancer) como substâncias lipofílicas que podem se acumular nos tecidos e exercer seus efeitos a longo prazo in vivo, apresentando atividades carcinogênicas, teratogênicas e mutagênicas (TOPUZ e UYAR 2017, de JESUS et al. 2017).

2.2.1.1.4 Fenóis

Os fenóis são reconhecidamente tóxicos, persistentes e bioacumuláveis, podendo causar danos aos rins e ao sistema endócrino. Além disso, são uma das substâncias recalcitrantes predominantes nos efluentes das refinarias de petróleo (LEAL et al., 2018; NOGUEIRA e MODE, 2002; CUNHA, 2005).

2.1.1.2 Minerais dissolvidos

Os compostos inorgânicos dissolvidos na água produzida incluem ânions e cátions, metais pesados e materiais radioativos de ocorrência natural (FAKSNESS; GRINI; DALING, 2004), tais como:

- Cátions e ânions: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- afetam as propriedades químicas da água produzida em termos da capacidade de tamponamento, salinidade e potencial elétrico (HANSEN, 1994).
- Metais pesados: As concentrações de metais pesados na água produzida dependem da idade dos poços e da sua geologia de formação. Em geral, a água produzida contém

vestígios de metais pesados como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (HANSEN, 1994).

- Materiais radioativos de ocorrência natural: A fonte de radioatividade é principalmente composta por rádio e sulfato de bário co-precipitados (STEPHENSON, 1992).

2.1.1.3 Outras substâncias químicas

Durante o processo de produção de petróleo e gás natural alguns produtos químicos são adicionados para tratar ou prevenir problemas operacionais. Inibidores de corrosão, biocidas, emulsionantes, antiespumantes e produtos químicos para tratamento de água são exemplos de produtos utilizados nestes processos e que podem, portanto, também estar presentes na água produzida (STEPHENSON, 1992).

2.1.1.4 Sólidos

Os sólidos representam uma vasta gama de materiais, incluindo sólidos de formação, produtos de corrosão, bactérias, ceras e asfaltenos. Além disso, algumas substâncias cristalinas inorgânicas como SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e BaSO_4 são encontradas como sólidos suspensos na água produzida (DENG *et al.*, 2009).

2.1.1.5 Gases dissolvidos

Dióxido de carbono (CO_2), oxigênio (O_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) são os gases mais comumente encontrados na água produzida. Particularmente, a presença de elevadas concentrações de H_2S representa uma grande preocupação devido a sua toxicidade, potencial corrosivo e inflamável (HANSEN, 1994).

2.1.2 Impactos da descarga de água produzida e legislação

Uma vez que a maioria das substâncias presentes na água produzida tem uma baixa biodegradabilidade, a sua liberação para o meio ambiente através de águas residuárias pode impactar significativamente a biosfera (WAHI *et al.*, 2013). Mesmo a camada mais fina de óleo pode afetar a vida aquática ao diminuir a penetração da luz e a transferência de oxigênio entre

o ar e a água (ROQUES; AURELLE, 1991). Entre os impactos ambientais causados pela descarga inadequada da água produzida, de acordo com os seus componentes, pode-se elencar:

- Salinidade: É um dos principais contribuintes da toxicidade (HANSEN, 1994);
- Compostos orgânicos dispersos e solúveis: O óleo disperso e as gotículas não precipitam no fundo do mar, mas se elevam para a superfície da água. Esses materiais aumentam a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) da água e podem causar toxicidade aguda e crônica (CLEMENTE; FEDORAK, 2005);
- Produtos químicos: Alguns produtos químicos podem aumentar a fração de compostos orgânicos na fase aquosa. Além disso, podem precipitar-se e acumular-se em sedimentos marinhos (GRIGSON *et al.*, 2000);
- Metais pesados: A concentração de metais pesados na água produzida é muitas vezes maior do que a água do mar, podendo ser tóxica para o ecossistema (GRANT; BRIGGS, 2002);
- Materiais radioativos de ocorrência natural: A presença de metais radioativos na água produzida depende da fonte e da formação geológica do poço (STEPHENSON, 1992) e pode ser altamente prejudicial ao leito marinho (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

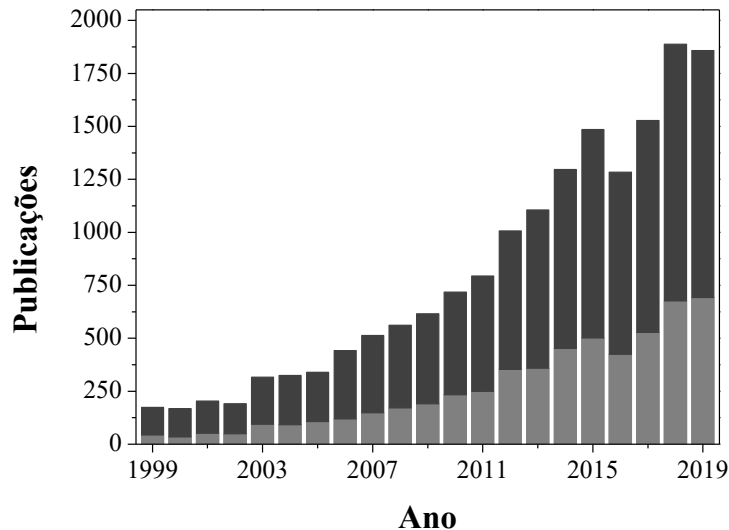
A magnitude e a extensão dos impactos causados pelo descarte inadequado da água produzida podem variar. Dependem de todo o contexto ambiental em que a atividade petrolífera está inserida, considerando a natureza e a sensibilidade do meio ambiente, o tempo de exposição aos fatores que o agridem, o tamanho e a complexidade do projeto, as medidas tomadas para evitar a poluição e o controle de seus efeitos. Para atribuir um grau de significância aos impactos ambientais, também é importante verificar a biodiversidade local ou regional, os recursos sensíveis e o uso da região para outros usos, como a pesca artesanal ou comercial (VEIL, J. A.; PUDER, M. G; ELCOCK, D.; REDWEIK JR, 2004).

Diversos pesquisadores direcionaram os seus estudos na busca de tecnologias eficientes para o tratamento da água produzida. Nos últimos 20 anos, mais de 2 mil trabalhos foram publicados, conforme ilustrado na Figura 4 (base de dados Scopus), onde observa-se uma tendência de aumento com o passar dos anos. De acordo com o Relatório da Conferência do Mar do Norte (*North Sea Conference* - NSC, 2002), o descarte de água produzida começou a receber maior atenção a partir dos anos 2000, por ser uma das principais responsáveis pelo aumento da descarga de óleo no meio ambiente. Na União Europeia e na região do Mar do

Norte (representada pela Comissão OSPAR) vários projetos iniciaram neste período para propor novas tecnologias para o tratamento de água produzida, também estimuladas pelo aumento do rigor da regulamentação local.

Figura 4 - Número de publicações no tema de água produzida nos últimos 20 anos.

Palavras-chave: ■ Água produzida ■ Tratamento de água produzida



Fonte: Scopus.

Na maioria dos países onde há significativa produção de petróleo, o descarte da água produzida é regulamentado. No entanto, tais regulamentações variam entre os países e atividades *onshore* e *offshore*, pois levam em consideração as sensibilidades ambientais, econômicas e sociais de cada região, bem como as especificações técnicas, operacionais e logísticas de cada atividade. É comum que vários países usem acordos definidos em convenções internacionais como base para a elaboração de suas próprias regulamentações sobre a gestão da água produzida, visando a proteção ambiental de ecossistemas comuns a mais de um país. Isso é ainda mais comum quando se trata de atividades *offshore*, onde as regulamentações estão focadas nos descartes feitos no oceano e no limite do teor de óleos e graxas (TOG) que pode ser descartado junto com a água produzida.

No Brasil, a água produzida pode ser descartada ou reutilizada na injeção de poços de petróleo. Para que seja feito o descarte em plataformas marítimas de petróleo (*offshore*), a Resolução 393/2007 do CONAMA estabelece a média aritmética simples mensal de teor de óleos e graxas seja no limite de 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Para a sua reutilização na injeção de poços de petróleo não há uma legislação específica quanto ao TOG

pois são observadas as limitações e necessidades de cada plataforma (CURBELO GARNICA *et al.*, 2017).

Apesar de ser o parâmetro chave com o qual a qualidade da água produzida é verificada, o teor de óleo e graxas representa um termo geral que engloba todos os compostos orgânicos solúveis e dispersos, sendo sua quantificação totalmente dependente do tipo de método de medição utilizado. Sendo assim, a falta de especificação do método utilizado para determinar este parâmetro pode levar a resultados enganosos e inaproveitáveis, principalmente no que diz respeito aos limites de descarte. Na Tabela 5 estão indicados os principais limites de descarte de óleo presente na água produzida encontrados na literatura e os respectivos métodos de medição utilizados. No Brasil, de acordo com o entendimento adotado pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), a concentração de óleos e graxas presente em efluentes aquosos deve ser determinada pelo método gravimétrico descrito pela norma 5520 B (sem adsorção em sílica) do *Standard Methods*.

Tabela 5 - Níveis de descarte de óleo na água produzida em diferentes países do mundo e o respectivo método de análise.

País	Limite de TOG (mg/L)	Método
Brasil	Média mensal de 29 mg/L e máximo diário de 42 mg/L.	SM 5520 B Gravimétrico
Canadá	Média mensal de 30 mg/L e máximo diário de 44 mg/L	SM 5520 C Infravermelho SM 5520 F Gravimétrico
Membros OPSPAR (Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Países Baixos, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Luxemburgo e Suíça, Reino Unido)	Média mensal de 30 mg/L	Cromatografia gasosa e detecção de ionização por chamas (GC-FID)
Estados Unidos	Média mensal de 29 mg/L e máximo diário de 42 mg/L.	EPA 1664 SM 5520 F Gravimétrico

Fonte: do Autor.

2.1.3 Gestão e tratamento de água produzida

Há uma vasta gama de estudos na literatura sobre o tratamento da água produzida, geralmente associados à remoção de óleos e graxas, incluindo os resultados da aplicação de várias tecnologias. Visto que a água produzida pode possuir diferentes composições químicas, propriedades físicas e fontes, o projeto da unidade de tratamento dependerá dessas

especificações. Além disso, diferentes regulamentações e volume de água produzida também levam a diferentes opções para o seu gerenciamento. Algumas alternativas para o gerenciamento de água produzida foram propostas por ARTHUR, LANGHUS e PATEL (2005) e incluem:

- Injeção: injeção de água produzida na mesma formação a partir da qual o óleo é produzido ou manuseio para outra formação;
- Descarga: tratamento de água produzida para atender às regulamentações de descarga em terra ou no mar;
- Reutilização na operação de petróleo e gás: tratar a água produzida para atender a qualidade necessária para usá-la para outras operações de campos de petróleo e gás;
- Consumo: tratamento de água produzida para atender à qualidade exigida para uso em irrigação, restauração de pastagens, consumo de gado e animal e água potável.

Para alcançar os padrões de gerenciamento e descarte, operações e processos de tratamento podem ser combinados para fornecer tratamentos primários, secundários e terciários. O tratamento primário visa a remoção de óleos e graxas na forma de óleo livre e a sedimentação de partículas sólidas e coloidais, geralmente realizadas por forças gravitacionais. O tratamento secundário visa separar o óleo restante, que se encontra principalmente na forma emulsionada. A emulsão óleo/água não se separa espontaneamente sob a ação da gravidade, e a quebra pode ser alcançada através de métodos químicos, elétricos ou físicos (PINTOR et al., 2016). No tratamento terciário, até 99% dos poluentes são removidos e a água produzida é convertida em água tratada, que pode ser utilizada de diferentes formas (GUPTA et al., 2012).

As limitações de espaço nas plataformas de extração de petróleo representam um dos principais desafios na gestão da água produzida. Nas plataformas de extração em alto mar são preferidas tecnologias compactas de tratamento físico e químico, ao passo que em estações de tratamento terrestres, tratamentos biológicos e/ou de sedimentação também podem ser alternativas viáveis (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009). Mas apesar do desenvolvimento de diferentes tecnologias para o tratamento da água produzida, a seleção de um único método que seja econômico, eficaz e rápido em nível industrial ainda representa uma tarefa desafiadora. Isto está relacionado ao fato de que cada plataforma de extração de petróleo é única, ou seja, gera um volume de água produzida com características específicas da região em que o poço é perfurado, e não há como eleger uma tecnologia de tratamento como a melhor para todas as situações. Geralmente, a descontaminação completa da água produzida é alcançada através do

acoplamento de diferentes processos. No entanto, na literatura, é mais comum encontrar estudos que explorem as possibilidades de cada tecnologia isoladamente, onde muitos pesquisadores buscam aprimorar as tecnologias já existentes, além de desenvolver novas metodologias. Os processos mais utilizados para tratamento e recuperação da água produzida em termos de aplicabilidade, adequação e custos incluem: adsorção, filtração por membranas, coagulação/floculação, processos oxidativos avançados e extração líquido-líquido. As vantagens e desvantagens das tecnologias mais aplicadas para o tratamento da água produzida são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação entre as diferentes tecnologias disponíveis para o tratamento da água produzida em termos de vantagens e desvantagens.

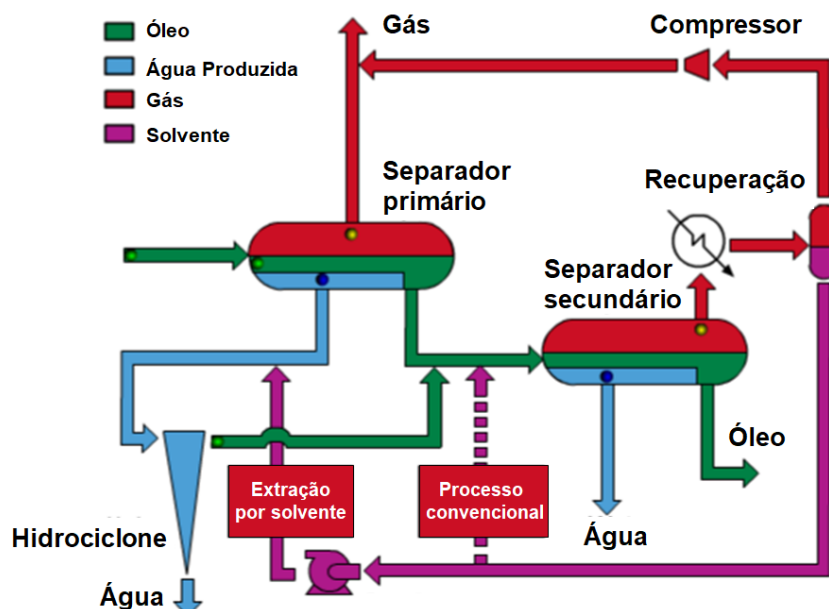
Método	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Alta eficiência de remoção Baixo/nenhum consumo de solventes Fácil de operar Possibilidade de regeneração	Pode não ser adequado para emulsões finamente dispersas Pode sofrer interferência de outros poluentes
Separação por membranas	Alta eficiência de remoção Baixo/nenhum consumo de solventes Possibilidade de recuperação do retentado Possibilidade de remover outros poluentes simultaneamente	Alto consumo de energia Elevados custos de manutenção devido à ocorrência de incrustações na membrana Pode exigir pré-tratamento (outro tratamento secundário)
Coagulação/ Floculação	Alta eficiência de remoção Geralmente fácil de operar	Alto consumo de reagentes Produção de lodo perigoso Custos operacionais elevados para maior eficiência (reagentes, difusores de ar, etc.)
Processos oxidativos avançados	Possibilidade de eliminação total dos contaminantes orgânicos Possibilidade de remover outros poluentes simultaneamente	Adequado apenas para águas residuárias com baixa concentração de contaminantes Alto consumo de reagentes
Extração líquido-líquido	Possibilidade de eliminação total dos contaminantes orgânicos Fácil de operar Possibilidade de recuperação do solvente	Alto consumo de reagentes

Fonte: Adaptado de Pintor et al., 2016.

Dentre todas as técnicas citadas acima, o processo de extração líquido-líquido exibe como grande vantagem a sua logística facilitadora, uma vez que as indústrias petrolíferas podem aproveitar as instalações da plataforma para incluir uma etapa de tratamento adicional, bem como utilizar os seus produtos ou subprodutos como solventes extratores. A Figura 5 ilustra

como a técnica de extração líquido-líquido pode ser incluída nas plataformas de extração de petróleo visando o tratamento da água produzida. Ao utilizar como solvente uma corrente proveniente da própria linha de produção, a técnica pode ser inserida como uma etapa anterior à passagem pelo hidrociclone (comumente utilizado para separar as gotículas de óleo presentes na água), por exemplo, e assim remover os contaminantes. Neste cenário, o gás gerado na plataforma, por exemplo, pode ser condensado e utilizado como solvente extrator e posteriormente regenerado ou descartado na linha de processamento.

Figura 5 - Esquema de tratamento de água produzida em uma plataforma de extração de petróleo com o condensado como fluido extrator.



Fonte: Adaptado de Grini, Hjelsvold e Johnsen (2013).

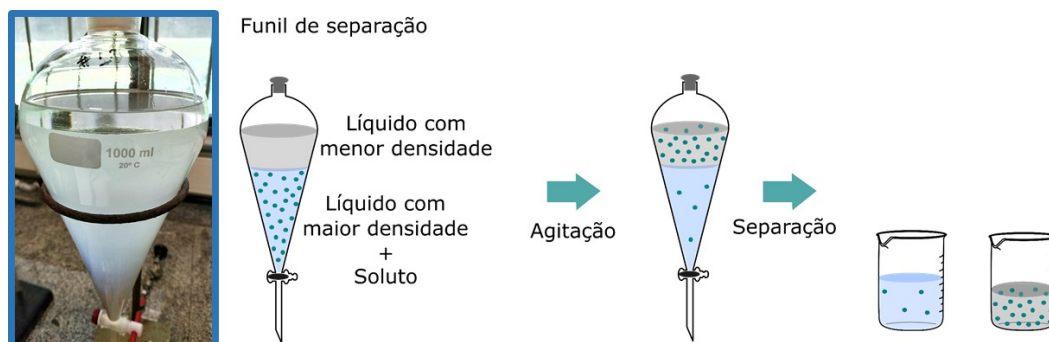
2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A separação dos componentes de uma mistura líquida por tratamento com um solvente, em que um ou mais componentes desejados é preferencialmente solúvel, é conhecida como extração líquido-líquido – uma operação amplamente aplicada na separação de hidrocarbonetos na indústria do petróleo. A extração por solvente é uma excelente técnica de separação devido à sua elevada seletividade, velocidade, ampla faixa de operação e por utilizar equipamentos relativamente simples, como ilustrado na Figura 6 para uma escala laboratorial. Nesta operação, é essencial que a corrente de alimentação (soluto + diluente) e o solvente sejam ao menos

parcialmente imiscíveis e, em essência, estejam envolvidas três etapas (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2013):

- 1 Contato entre as correntes de alimentação e de solvente;
- 2 Separação das duas fases resultantes;
- 3 Recuperação do solvente.

Figura 6 - Esquema geral de extração líquido-líquido em escala laboratorial.



Fonte: do Autor.

2.2.1 Solubilidade de líquidos e mistura de soluções

Tendo em vista que o processo de extração líquido-líquido (ELL) representa a distribuição de um soluto entre duas fases imiscíveis, a técnica comumente emprega soluções aquosas e orgânicas, a pressão atmosférica e temperatura ambiente. As principais características dos líquidos envolvidos no processo de ELL, que influenciam na performance do mesmo, são: viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor, densidade, polaridade (eletronegatividade, momento dipolo) e capacidade de polarização. A lei de Gibbs identifica o grau de liberdade de um sistema multifásico sob condições de equilíbrio a pressão constante. Esta lei fornece o número de propriedades termodinâmicas intensivas independentes para cada fase e o número de fases de um sistema (KISLIK, 2012). Para um sistema que não ocorre uma reação química, o comportamento das fases segue a Equação 1:

$$p + f = n + 2 \quad (1)$$

onde p é o número de fases, f é o número de graus de liberdade e n é o número de componentes.

Um sistema que consiste em dois solventes imiscíveis e um soluto distribuído entre eles (ou seja, 2 fases e 1 componente) tem um grau de liberdade, a temperatura e pressão

constantes. Assim, a solubilidade de cada componente no equilíbrio ou a miscibilidade das soluções é a principal questão para o sistema bifásico de dois componentes no processo de ELL. Em misturas ideais, a energia de interação entre as moléculas de cada líquido é semelhante a interação entre moléculas dos líquidos A e B. Neste caso, a entropia de mistura é máxima e obedece as leis de Raoult e Henry (KISLIK, 2012). O potencial químico de A na mistura ideal é definido pela Equação 2:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \chi_A \quad (2)$$

onde μ_A^0 é o potencial químico de A puro e χ_A é a fração molar de A na mistura. Para o líquido B a equação é similar.

Em sistemas contendo mistura reais (não muito diluídos), observam-se desvios das leis de Raoult e Henry. Nestes casos, os potenciais químicos dessas misturas são relacionados aos coeficientes de atividade (concentrações termodinâmicas) da substância na mistura, e não às suas concentrações, conforme a Equação 3:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \gamma_A \quad (3)$$

onde γ_A é o coeficiente de atividade de A na mistura.

2.2.2 Força motriz no processo de extração líquido-líquido

Solutos têm diferentes forças de interação com diferentes solventes, ou seja, diferentes solubilidades. Na distribuição simples de soluto (sem interações químicas), o transporte do soluto para e da interface da fase é proporcional aos potenciais químicos ou aos gradientes de concentração do soluto nas fases e ao coeficiente de partição k_D (a constante que dá a relação de concentração do soluto entre ambas as fases em equilíbrio). O coeficiente de partição pode também ser denominado como o coeficiente de distribuição estequiométrico, sendo expresso pela Equação 4 e 5 (SCHULTE *et al.*, 1998):

$$C_{aq} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C_{org} \quad (4)$$

e

$$k_D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (5)$$

onde C_{aq} e C_{org} denotam a concentração do soluto na fase aquosa e orgânica, respectivamente, no equilíbrio.

A adição de uma nova substância pode afetar os coeficientes de atividade de todas as espécies em uma mistura, o que pode gerar alguns efeitos de interesse. Por exemplo, a adição de uma determinada substância pode aumentar ou diminuir a solubilidade mútua dos dois solventes, ao ponto de que os dois possam tornar-se completamente miscíveis. Além disso, a adição de um segundo soluto pode mudar o coeficiente de distribuição do primeiro soluto. De maneira geral, a maioria das substâncias obedecem a lei de distribuição de maneira satisfatória, desde que o soluto tenha a mesma massa molecular em ambos os solventes (CUSSLER, 1984).

2.2.3 Influência de parâmetros cinéticos

A maioria dos sistemas de extração envolve a agitação das fases para minimizar o tempo de difusão das espécies dissolvidas em direção e para longe da interface. Comumente, o transporte das espécies para uma região muito próxima da interface pode ser considerado instantâneo e o processo de difusão pode ser negligenciado. Mas mesmo os sistemas mais vigorosamente agitados possuem dois filmes finos na interface aquosa-orgânica que estão essencialmente estagnados. Esses filmes, muitas vezes referidos como filmes ou camadas de difusão, podem ser cruzados apenas por processos de difusão (BIRD e STEWART, 1960).

As barreiras ao transporte impostas pela necessidade de difusão através da interface podem ser minimizadas pela diminuição da espessura do filme ou pelo aumento da mobilidade das espécies difusíveis. A espessura dos filmes difusórios dependerá, principalmente, da velocidade de agitação das fases e do tipo de agitador utilizado, sendo inversamente relacionada à energia mecânica fornecida. A viscosidade e a densidade dos líquidos utilizados, bem como a geometria do equipamento, também afetam a espessura da película, mas as películas interfaciais aparentemente não podem ser completamente eliminadas (RIDBERG et al., 2004).

A cinética das reações químicas também pode desempenhar um papel fundamental sobre a cinética global do processo de extração. Quando uma ou mais reações químicas são suficientemente lentas em comparação com a taxa de difusão, a difusão pode ser considerada "instantânea" e a cinética de transporte do soluto ocorre em um regime cinético (LI, Y. *et al.*, 1994). Estudos cinéticos de reações químicas entre soluto e reagente (extrator) procuram elucidar os mecanismos de tais reações, sendo:

- Partição do soluto e interações químicas com o solvente extrator (ou solventes) e formação do complexo soluto-solvente (complexação).
- Liberação do soluto da fase orgânica com interações químicas e quebra do complexo (descomplexação) e partição do soluto entre as fases orgânica e aquosa.

Quando as reações químicas e os processos de difusão pelos filmes interfaciais ocorrem a taxas comparáveis, a cinética ocorre em um regime misto (difusional-cinético) e é frequentemente referido como "transferência de massa com reações químicas lentas". Representa o caso mais desafiador, uma vez que a taxa de extração deve ser descrita em termos de processos difusivos e químicos, e uma descrição matemática completa pode ser obtida apenas pela resolução simultânea das equações diferenciais de difusão e da cinética química. A identificação inequívoca do regime que rege a extração (difusional, cinética ou mista) é difícil tanto do ponto de vista experimental como teórico (WÓDZKI; SZCZEPAŃSKA; SZCZEPAŃSKI, 2004). Frequentemente, as equações diferenciais não possuem soluções analíticas e as condições de contorno devem ser determinadas por experimentos específicos.

2.2.4 Seletividade do solvente

Nos processos de extração líquido-líquido, a característica mais importante do sistema é a natureza seletiva do solvente (ou fluido extrator), visto que a separação dos compostos se baseia em diferenças de solubilidades, ao invés de diferenças de volatilidades como na destilação. A técnica de separação mais simples se baseia na utilização de um solvente que prontamente interage com o composto (ou compostos) de interesse para formar um complexo, e não interage com os demais componentes presentes. Dessa forma, o desempenho do processo de extração estará fortemente relacionado às características do solvente utilizado. Assim, para a escolha do solvente a ser utilizado no processo, os seguintes parâmetros devem ser levados em consideração (KISLIK, 2012):

- Alta seletividade das espécies que devem ser separadas;
- Alta capacidade de se complexar e se descomplexar do soluto de interesse;
- Elevada velocidade de difusão do complexo solvente-soluto através da interface entre as fases;
- Estabilidade;
- Nenhuma reação secundária, irreversível ou de degradação;

- Baixa solubilidade no diluente;
- Deve ser facilmente regenerado;
- Deve ter propriedades físicas adequadas, como densidade, viscosidade e tensão superficial;
- Baixa toxicidade para sistemas biológicos e baixa corrosividade;
- Preço razoável em aplicações industriais.

Além disso, o grau de interação entre o solvente e o diluente ao longo do processo de extração pode ser avaliado a partir de valores de permissividade e parâmetros de solubilidade. Assim, a taxa de extração e a seletividade dependem fortemente das propriedades do sistema diluente-solvente. As características do solvente também influenciam na constante de equilíbrio de interação entre o soluto e o solvente e na difusividade das espécies químicas no sistema (IZATT *et al.*, 1986).

2.2.5 Influência da temperatura

A introdução de um complexo em uma fase orgânica envolve uma série de processos que podem ser associados a grandes mudanças na entalpia (processos de solvatação) e na entropia (orientação e reestruturação do solvente) e, dessa forma, os efeitos da variação da temperatura sobre o coeficiente de distribuição no sistema podem ser consideráveis (KISLIK, 2012).

Levando em consideração que cada plataforma de extração de petróleo pode apresentar diferentes temperaturas de operação, é fundamental verificar a sensibilidade do processo de extração de acordo com a temperatura da corrente de água produzida gerada no processo.

2.2.6 Influência da presença de eletrólitos

A interação entre as moléculas de uma solução exerce um significativo papel na distribuição espacial das mesmas. Para uma substância dissolvida em água, o arranjo das moléculas próximas ao soluto é diferente daquelas distantes do mesmo, sendo a alteração da estrutura local (induzida pela adição do soluto) dependente da natureza da força de interação com a água. Se o soluto apresenta carga, por exemplo, a combinação de um campo elétrico forte

agindo sobre as moléculas de água pode produzir uma diferença significativa entre o arranjo das moléculas de água e de soluto (BERRY et al., 1980).

A alteração do equilíbrio de fases em misturas não eletrolíticas devido à presença de um sal, conhecido como “efeito sal”, é referenciado na literatura como *salting in* ou *salting out*, sendo este efeito usualmente acompanhado por uma queda na pressão de vapor, que é mais intensa à medida que se aumenta a concentração de sal. Para a água, a redução da pressão de vapor é aproximadamente uma função linear da concentração do sal no sistema (ELIAS, FURTADO e COELHO, 2014).

Com relação aos compostos orgânicos, quando eletrólitos são adicionados à água, a solubilidade destes compostos pode ser reduzida ainda mais, ou seja, eles são *salted-out*, e o processo de extração é facilitado. Na literatura, diversos estudos foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito da presença de sal em sistemas ternários, onde foi observado que sais como cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl) aumentam a área de região bifásica pois diminuem a solubilidade entre a água e o solvente orgânico (TAN e ARA VINTH, 1999). Para sistemas formados por água, solvente orgânico e etanol, por exemplo, observou-se que a adição de sal aumentou a solubilidade do etanol na fase orgânica, visto que o sal modifica o equilíbrio de fases do sistema. À medida que a concentração de sal no sistema foi aumentada, observou-se o aumento do coeficiente de distribuição do etanol e da seletividade do solvente (OLAYA et al., 1997; MARCIILA et al., 1995). Sendo assim, a investigação destas propriedades é fundamental para adequar as condições operacionais do sistema de extração líquido-líquido, especialmente para a água produzida de petróleo, que pode apresentar concentrações de sal distintas a depender do campo em que foi obtida.

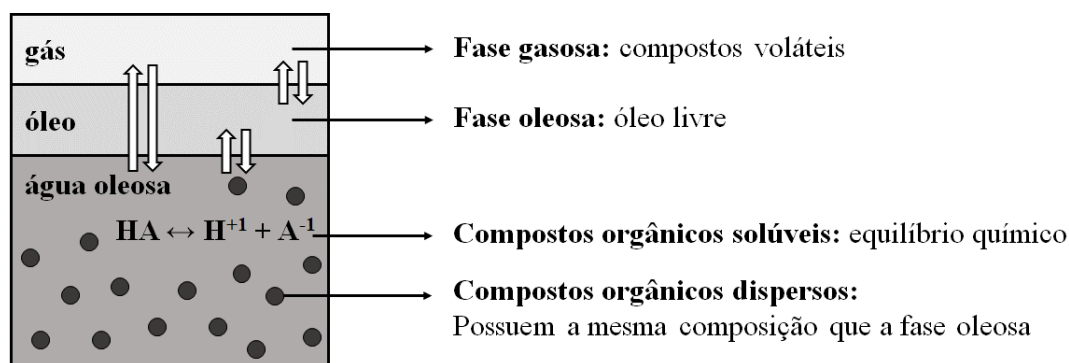
2.2.7 Equilíbrio químico e de fases

Para desenvolver estratégias para a remoção de compostos orgânicos solúveis na água produzida, é fundamental considerar o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases envolvidos no processo. Conforme mencionado anteriormente, existem diferentes opções de tratamentos e técnicas disponíveis, que se diferenciam significativamente em suas abordagens (química, mecânica, etc.). Uma técnica aplicada à remoção de BTEX, por exemplo, pode não ser eficiente para todas as classes de ácidos naftênicos. Dessa forma, é essencial compreender as classes de compostos que estão majoritariamente presentes na água produzida que se pretende tratar. E, nesse sentido, avaliar o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases auxilia a elucidar o porquê

algumas opções de tratamento são mais efetivas para algumas classes de compostos quando comparadas a outras.

Para o caso dos ácidos orgânicos, o equilíbrio químico é ilustrado na Figura 7. O ácido em sua forma protonada (HA) encontra-se ao lado esquerdo da equação química de equilíbrio ao passo que o ácido em sua forma dissociada (compreende o ânion (A^-) e o próton (H^+)) está ao lado direito da equação. O ácido protonado (HA) se distribui entre as fases aquosa e orgânica, mas não de forma igualitária. Se o ácido possui um baixo peso molecular, como o ácido acético, por exemplo, a sua distribuição será preferencialmente na fase aquosa. Em contrapartida, se o ácido possui um elevado peso molecular, como o ácido decanóico, a sua distribuição será preferencialmente na fase orgânica. Os íons (A^-) e (H^+) não se distribuem na fase orgânica, sendo solúveis apenas na fase aquosa (WALSH, J. M., CARNELL J. e HUGONIN, J, 2014).

Figura 7 - Equilíbrio químico e de fases.



Fonte: do Autor.

No caso do processo de extração de petróleo (e geração de água produzida), o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases são perturbados durante a redução da pressão do reservatório, que é realizada para induzir o fluxo de óleo. Conforme o fluido emerge do reservatório, ele sofre cisalhamento com a água e passa por uma diminuição de temperatura. O cisalhamento promove a mistura das fases (óleo e água), o que por sua vez aumenta a área superficial e leva a formação de pequenas gotículas. Conseqüentemente, compostos que são propensos a migrar para a interface óleo/água são impulsionados a fazê-lo. Uma vez que o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases inicialmente estabelecido no reservatório são perturbados pela atividade produtiva, uma nova condição de equilíbrio é estabelecida nas tubulações por onde o fluxo passa e nos separadores seguintes. Este novo equilíbrio resulta em compostos orgânicos voláteis migrando para a fase gasosa, o que aumenta o pH da fase aquosa (devido ao equilíbrio de CO_2). O aumento do pH, por fim, promove a desprotonação dos ácidos

orgânicos e os impulsiona a migrar da fase orgânica para a fase aquosa. Uma forma de prever o comportamento e a distribuição de um determinado ácido entre as fases é avaliar o valor do seu pKa que relaciona, em um determinado pH, a quantidade de ácido que se encontra na forma protonada e desprotonada. Em geral, se a amostra de água produzida não está acidificada ($\text{pH} \geq 5$), os ácidos orgânicos presentes estarão majoritariamente na forma dissociada, ou seja, praticamente insolúveis em solventes orgânicos que poderiam ser utilizados no processo de extração líquido-líquido (WALSH, J. M., CARNELL J. e HUGONIN, J, 2014).

2.2.8 Extração de compostos orgânicos solúveis da água produzida

Como consequência da diversidade de compostos presentes na AP, seu extrato revela misturas complexas que são difíceis de caracterizar e quantificar (BOOTH *et al.*, 2008; MELBYE *et al.*, 2009), tornando a extração dos compostos orgânicos uma tarefa desafiadora. Ressalta-se que, além dos requisitos ambientais, a capacidade quantificar e identificar as espécies orgânicas presentes na AP também são essenciais para o diagnóstico, monitoramento e mitigação dos problemas associados ao processo de tratamento e descarte.

O n-hexano é o solvente mais comumente utilizado nos protocolos de análise de óleos e graxas residuais, de acordo com o *Standard Methods*. Entretanto, a caracterização detalhada dos compostos presentes na interface da emulsão óleo/água e das espécies orgânicas solúveis na água mostrou que existem diversas espécies químicas altamente oxigenadas (polares) cuja solubilidade no n-hexano é baixa, como grupos hidroxílicos, carboxílicos e éter (STANFORD; KIM; *et al.*, 2007; STANFORD; RODGERS; MARSHALL; CZARNECKI; WU, 2007; STANFORD; RODGERS; MARSHALL; CZARNECKI; WU; *et al.*, 2007). Assim, a depender da composição da AP, os protocolos que utilizam n-hexano para quantificar o TOG podem fornecer uma quantificação minimizada, dada a polaridade deste material. Nesse sentido, com base nas metodologias de extração estabelecidas para a quantificação de componentes polares do petróleo bruto, Lewis *et al.*, (2013) propuseram a utilização de uma mistura de ciclohexano e acetato de butila (70:30), e avaliaram o seu desempenho na extração por espectrometria de massa (*Fourier-transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* - FT-ICR-MS). Os resultados mostraram que a mistura de ciclohexano e acetato de butila como solvente é capaz de extrair uma maior quantidade de óleo da AP (160 ppm) comparado ao n-hexano (38 ppm) e ao ciclohexano (49 ppm) puro, sugerindo que esta mistura seria mais adequada para a quantificação e análise das espécies orgânicas solúveis na AP, em virtude da polaridade do solvente.

Oliveira et al. (2014) avaliou o uso da técnica de extração líquido-líquido para recuperar sulfetos e óleo da água produzida de petróleo. Nos estudos, três alquil-aminas comerciais dissolvidas em querosene de aviação foram avaliadas como solventes extratores, onde a razão solvente extrator/querosene e a razão fase orgânica/aquosa foram investigados como principais parâmetros de extração. Os resultados indicaram que a melhor eficiência de extração foi obtida com o uso da mistura de querosene com a amina DUOMEEN®O na proporção de 0,25% em volume (fase orgânica/aquosa), com 76% de remoção de sulfetos, seguido pela ARQUAD® 2C-75 na mesma proporção, com 59%, e a DUOMMEN®T na proporção de 0,5% em volume, com 40% de eficiência de extração.

Huang *et al.*, 2016 observou que, em virtude dos ANs se apresentarem na fase aquosa tanto na forma de íons como moléculas, dependendo de suas constantes de dissociação e do pH da solução, a extração de moléculas de ANs dependerá da polaridade do solvente, enquanto a extração de ANs na forma de íons será influenciada pela solubilidade do solvente na água. A remoção de ANs da água produzida pelo processo de extração líquido-líquido foi estudada frente a solventes orgânicos com diferentes polaridades (diclorometano, pentano, hexano, ciclohexano, tolueno, clorofórmio e acetato de etila), em diferentes faixas de pH (2; 8,5 e 12) e para diferentes espécies de ANs aromáticos (O₂-NAs, O₃-NAs e O₄-NAs) (HEADLEY *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2016). Em geral, foi observado que em valores básicos de pH a extração não é eficiente, com apenas 10% de remoção para a maioria dos ANs avaliados, exceto para as espécies O₂-AN, onde a pH 8,5 foi possível alcançar eficiências de extração superiores a 30%. Em pH 12 a extração mostrou ser praticamente inexistente, alcançando valores acima de 1% apenas ao utilizar acetato de etila como solvente. Em geral, ao comparar o rendimento dos diferentes solventes, observou-se que o éter etílico pode ser usado como uma alternativa ao diclorometano, uma vez que esses solventes mostraram eficiências similares na remoção de ANs em pH 2 (cerca de 45%). Este foi um passo importante para os estudos na área, uma vez que o diclorometano é conhecido por ser tóxico para a saúde humana. Além disso, a polaridade dos ANs foi descrita na ordem de O₂-NAs < O₃-NAs < O₄-NAs, sugerindo que o processo de extração pode ser direcionado pela combinação das características dos ANs presentes no efluente e do solvente disponível para uso.

O método de extração por solvente apresenta também vantagens no tratamento de efluentes industriais concentrados em fenol (acima de 3.000 mg/L) (JIANG *et al.*, 2003). Aplicações industriais desta técnica foram realizadas em diversas empresas na China, tais como a Coal Longhua Harbin, a Coal Chemical Industry Co. (YANG *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2010), a Erdos Coal-Chemicals Inc. (JI *et al.*, 2016) e na China Datang Coal-based Natural Gas Project

na Mongólia (JI et al., 2016), além da usina de carvão Sasol na África do Sul e na Usina de Gaseificação Great Plains nos EUA, por exemplo (CHEN et al., 2017). Com o objetivo de avaliar o comportamento do processo de extração de fenóis, Li et al., (2004) sintetizou um novo tipo de solvente denominado N-octanoilpirrolidina (OPOD). Os autores investigaram a variação do coeficiente de distribuição de fenol em diferentes concentrações de solvente e de poluente, níveis de acidez e temperatura. Os resultados indicaram que o novo solvente OPOD é capaz de extrair fenol de forma efetiva em faixas de $\text{pH} < 9$. Segundo os autores, em valores de pH superiores a 9, o coeficiente de distribuição dos fenóis (e conseqüentemente a eficiência de extração) diminui significativamente devido à dissociação do fenol, como o observado para os ácidos naftênicos.

Outros estudos fundamentais sobre a remoção de compostos fenólicos, tais como os cresóis de soluções aquosas, foram relatados por Martin et al., (2011), Lv et al., (2015), Luo et al., (2016), Luo et al., (2015) e Chen et al., (2016). Os dados essenciais de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas ternários solvente-cresol-água obtidos pelos autores permitem projetar e otimizar um processo de extração em escala industrial. A partir destes estudos, Chen et al., (2017) observaram que, para evitar a obstrução das instalações das plataformas de extração por incrustação de parafinas (que possuem o ponto de fusão na faixa de 328,15 a 335,15 K), a temperatura de operação para a extração de compostos fenólicos de efluentes industriais deveria ocorrer acima de 333 K. Com esta observação, os autores realizaram uma pesquisa utilizando a metil-isobutil-cetona como solvente para separar o-, m- e p-cresóis de soluções aquosas a temperaturas de 333,2 e 343,2 K. Os dados experimentais obtidos foram correlacionados pelos modelos NRTL e UNIQUAC para obter as eficiências de extração, os coeficientes de distribuição e a seletividade do solvente. Os resultados indicaram que o uso de metil-isobutil-cetona como solvente é promissor, e que os dados obtidos pelos autores podem ser usados para otimizar processos industriais que visem extrair cresóis de águas residuárias.

Na última década, os líquidos iônicos (LIs) emergiram como uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais para a extração de compostos aromáticos, devido à sua baixa pressão de vapor e por não demandarem uma etapa final de destilação para sua recuperação (VIDAL *et al.*, 2007). Em 2001, Azko Nobel patenteou uma metodologia para a extração de compostos aromáticos usando LIs. Nos anos seguintes, diversas pesquisas dedicaram significativa atenção ao estudo do equilíbrio líquido-líquido em misturas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos utilizando LIs (Letcher et al., 2003; Letcher and Reddy, 2005; Arce et al., 2008). Visser, Holbrey e Rogers (2001) avaliaram o coeficiente de partição de derivados de benzeno entre a água e o solvente 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (LI) e

compararam os resultados com a extração do mesmo composto utilizando octanol. Os autores observaram que as taxas de distribuição no sistema líquido iônico-água seguem a mesma tendência dos correspondentes coeficientes de partição do sistema água-octanol, mas com uma ordem de grandeza maior. Em estudos subsequentes, LIs à temperatura ambiente também foram considerados para a extração seletiva de compostos aromáticos de correntes provenientes da indústria do petróleo (ARCE *et al.*, 2007, 2008, 2009; CASSOL *et al.*, 2007; MEINDERSMA; PODT; DE HAAN, 2005; NAJDANOVIC-VISAK; REBELO; NUNES DA PONTE, 2005; ZHU *et al.*, 2007).

Mcfarlane *et al.* (2005) avaliaram a separação de compostos orgânicos polares (ácidos orgânicos, álcoois e compostos aromáticos) da água produzida por nove LIs hidrofóbicos à temperatura ambiente, e compararam os resultados obtidos com a extração feita com octanol. A extração de tolueno, ciclohexanona, nonanol, ácido acético e ácido hexanóico foi avaliada em diferentes condições de pH, temperatura e concentração de sal na água (NaCl). Em geral, os LIs à temperatura ambiente foram mais eficientes na extração dos compostos neutros da água que o octanol, e alguns dos líquidos iônicos foram melhores na extração dos ácidos carboxílicos do que o octanol. Os autores também discutiram os problemas associados ao uso dos LIs a temperatura ambiente em aplicações industriais. Eles identificaram uma solubilidade não desprezível dos LIs na água e a alta viscosidade dos LIs à temperatura ambiente como os principais desafios. De acordo com os autores, o uso futuro em aplicações de industriais também deve considerar a potencial toxicidade dos LIs e o seu custo relativamente alto.

Posteriormente, Lemos *et al.* (2010) sintetizou e aplicou LIs (omimBF₄ e omimPF₆) para a desemulsificação de amostras de água de alta estabilidade. Os resultados indicaram que os LIs reduzem a tensão interfacial dos sistemas óleo-água, e a desemulsificação parcial pode ser aumentada à medida que aumenta a concentração de IL no meio. Além disso, observou-se que os LIs possuem a capacidade de absorver radiação de micro-ondas e direcioná-las para o filme interfacial ao redor das gotículas. Segundo os autores, esses efeitos combinados melhoraram a eficiência do processo ao quebrar o filme interfacial, desestabilizando a emulsão.

Embora a extração de solutos orgânicos com LIs tenha se mostrado como uma alternativa de elevada eficiência, os equipamentos disponíveis nas plataformas de extração podem não ser capazes de efetuar a separação eficiente das fases, visto que para uma extração bem-sucedida com LIs, uma energia mecânica adicional é necessária (ZHU *et al.*, 2007). Além disso, a viscosidade dos LIs é significativamente mais elevada que a dos solventes orgânicos comuns (OKOTURO; VANDERNOOT, 2004), o que, por sua vez, influencia a taxa de transferência de massa dos solutos orgânicos. Por fim, o “caráter ecológico” dos LIs como uma

alternativa aos solventes orgânicos tradicionais também tem sido questionado, uma vez que alguns deles apresentam uma solubilidade não negligenciável na água, baixa biodegradabilidade e toxicidade dérmica em peixes (PRETTI *et al.*, 2006). Na prática, algumas questões importantes acerca dos LIs devem ser atendidas, incluindo os métodos de síntese, estabilidade, recuperação, preço, aumento de escala e manuseio de equipamentos. Embora as propriedades dos LIs os tornem, sem dúvida, solventes de extração surpreendentes, seus desempenhos podem não exceder as metodologias convencionais em todas as aplicações industriais.

Em síntese, os compostos orgânicos solúveis presentes na água produzida proveniente da extração de petróleo podem causar diversos efeitos negativos sobre a saúde e o meio ambiente se indevidamente descartados. Dessa forma, é fundamental que o processo empregado no tratamento seja eficiente, a fim de preservar o leito marinho e cumprir as exigências da legislação local. De maneira geral, observa-se que nos estudos do tratamento de AP pela técnica de extração líquido-líquido, grande parte dos trabalhos avaliam compostos modelos a fim de se alcançar um método de extração otimizado. Este fato está principalmente relacionado a limitação do conhecimento sobre a composição química da água produzida e a dificuldade na sua caracterização. No entanto, é de fundamental importância rastrear as limitações da metodologia desenvolvida, uma vez que o comportamento da mistura e a interação entre os diferentes compostos poderá ser diferente do sistema modelo. Além disso, observa-se que poucos destes trabalhos trazem um ponto de vista industrial da aplicação da técnica de extração líquido-líquido. Isso pode estar relacionado à quantidade de solvente necessária para se obter uma extração eficiente e devido ao fato de que as condições operacionais de extração são geralmente favorecidas em pH ácido, o que pode comprometer a segurança operacional e aumentar os custos do processo. Entretanto, a contínua investigação desta técnica mostra-se importante a fim de ampliar a sua aplicação em escala industrial, tendo em vista o seu comprovado potencial no tratamento da AP.

2.2.9 Equipamentos para extração líquido-líquido

Existe uma grande variedade de equipamentos de extração líquido-líquido, os mais convencionais incluem: misturadores-decantadores, extratores centrífugos e colunas. Em geral, em atividades industriais opta-se por operações contínuas, uma vez que são mais simples de controlar e otimizam a cadeia produtiva (KASHID; HARSHE; AGAR, 2007). As vantagens e limitações desses diferentes equipamentos estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Vantagens e limitações de diferentes equipamentos de extração líquido-líquido.

Vantagens	Desvantagens
Misturador - Decantador	
Simplicidade e baixa manutenção	Elevado investimento
Operação em múltiplos estágios	Ocupa grande espaço
Promove bom contato	Alto tempo de operação
Elevada eficiência	
Coluna centrífuga	
Opera em baixas diferenças de densidade entre fases	Dificuldade para o aumento de escala
Baixo tempo de operação	Elevado investimento
Baixo volume de solvente	Complexidade mecânica
Ocupa pouco espaço	Elevado custo de manutenção
Rápida mistura e separação	Estágios limitados
Colunas estáticas	
Fácil operação	O desempenho depende das estruturas internas
Desempenho satisfatório a menor custo	Desempenho condicionado à uma faixa limitada de vazões
Colunas agitadas	
Baixo custo de investimento	Dificuldade de fornecer a agitação adequada
Melhor desempenho devido à diminuição da resistência à transferência de massa	Dificuldade na separação de fluidos de densidades próximas
	Bom desempenho em uma faixa limitada de vazões

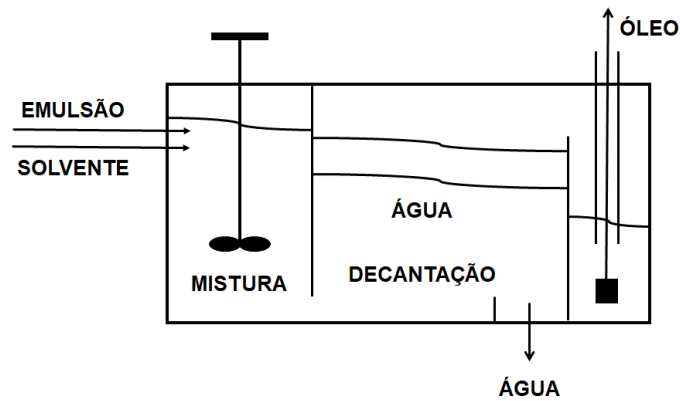
Fonte: Kashid, Harshe e Agar (2007).

O aumento da rigidez das legislações de descarte de AP mencionadas anteriormente levou a uma necessidade contínua de aprimoramento das tecnologias de tratamento, como hidrociclones mais eficientes, centrífugas, unidades de flotação e novas tecnologias que reúnem a combinação destes processos. No processo de extração líquido-líquido, os equipamentos mais promissores incluem: MPPE (*Macro Porous Polymer Extraction*) (MEIJER, 2003), o misturador decantador à inversão de fases (MDIF) (HADJIEV, LIMOUSY e SABIRI, 2004) e o C-Tour (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009). Entre eles, os misturadores-decantadores representam uma classe de equipamentos amplamente utilizados em processos de extração líquido-líquido, devido à sua elevada eficiência (de 90 a 100% quando a mistura é completa), à sua grande faixa de operação e à sua utilidade em uma variedade de formas e tamanhos (MORAES, 2005).

2.2.9.1 Misturador-decantador à inversão de fases – MDIF

Misturadores-decantadores partem de uma estrutura composta por um simples tanque com um agitador, onde se promove a dispersão de uma fase na outra que, posteriormente, seguem para um compartimento (horizontal ou vertical) onde ocorre a separação, até a complexos sistemas em que a mistura é realizada por jatos, correntes simultâneas em bombas centrífugas, injetores ou orifícios misturadores. Dessa forma, pode-se generalizar o equipamento pela composição de duas zonas predominantes: uma câmara de mistura e uma câmara de decantação, conforme ilustrado na Figura 8 (HENLEY; SEADER, 1981).

Figura 8 - Misturador-decantador convencional.



Fonte: do Autor.

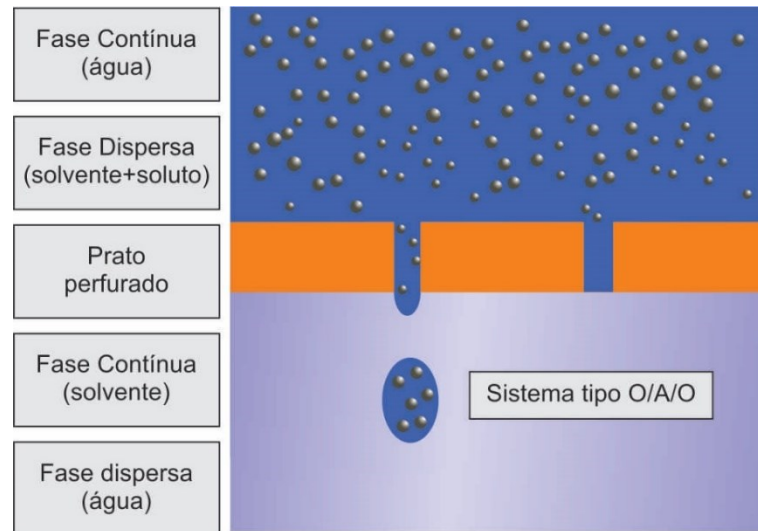
Apesar da sua ampla aplicação em diversos processos industriais, a eficiência do decantador é comprometida quando há a formação de dispersões líquido-líquido com gotículas muito pequenas (na faixa de 10 – 100 μm). Embora ocorra um aumento na transferência de massa nesta faixa de tamanho de gotícula, o tempo de coalescência também aumenta significativamente, o que, por sua vez, conduz a um excessivo tamanho da câmara de decantação (FERNANDES JR., 2002). Este fato se torna relevante quando existe uma limitação de espaço no layout da planta industrial como, por exemplo, nas plataformas marítimas para extração de petróleo. Devido às limitações citadas, algumas modificações no equipamento foram propostas nos últimos anos, como a implementação de um misturador-decantador à inversão de fases.

O fenômeno da inversão de fases consiste na alteração da caracterização das fases constituintes de um sistema onde, sob determinadas condições, a fase de natureza dispersa assume o papel da fase contínua e vice versa (LIU *et al.*, 2006). Segundo Hapanowicz (2010),

a manifestação da inversão de fases no sistema pode ocorrer por uma inversão transitória, induzida em sistemas com baixa taxa de mistura e baixa dispersão de uma fase na outra; ou por uma inversão catastrófica, relacionada ao perfil hidrodinâmico da fase contínua. Esta última ocorre quando a frequência de colisão entre as gotas iguala-se a frequência de coalescência das mesmas (ARASHMID; JEFFREYS, 1980).

Uma rota tecnológica alternativa baseada no “Método de Separação à Inversão de Fases” visa diminuir a distância entre uma gota da fase dispersa e a interface de separação, e constitui a base do funcionamento de um novo design de misturador-decantador (Chiavenato et al., 2001). No nomeado “Misturador-decantador à inversão de fases” (MDIF), a inversão de fases ocorre quando a fase originalmente contínua passa a ser a fase dispersa, com gotas de diâmetros maiores que os diâmetros das gotículas formadas na dispersão primária (Figura 9). O método possibilita a redução do tempo de residência e, assim, supera uma das principais limitações do equipamento convencional (HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, 1989). Neste equipamento, a inversão das fases pode ser facilmente alcançada quando a mistura de ambas as fases líquidas é forçada através de uma placa perfurada ou outro tipo de dispositivo distribuidor. As gotas recém-formadas (entre 3-6 mm de diâmetro) são introduzidas no mesmo líquido orgânico (solvente) que forma as gotículas finas na dispersão primária. A separação de gotas diâmetros maiores não representa nenhum desafio, e as condições criadas permitem um deslocamento muito mais rápido das gotículas finas para a interface. No entanto, ressalta-se que para uma elevada eficiência de separação, o tempo de residência das gotas transportadoras na fase orgânica deve ser maior do que o tempo necessário para que as gotículas finas atinjam a interface da gota. Ou seja, este mecanismo requer que a velocidade da fase contínua seja menor que a das gotículas finas que se movem em direção à interface (HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, 1989). Isto posto, os componentes essenciais de um sistema MDIF correspondem à: uma câmara de mistura (onde a mistura pode ser feita por um agitador ou um misturador estático), um dispersor (prato perfurado), uma câmara de decantação e uma câmara de separação.

Figura 9 - Esquema de inversão de fases.

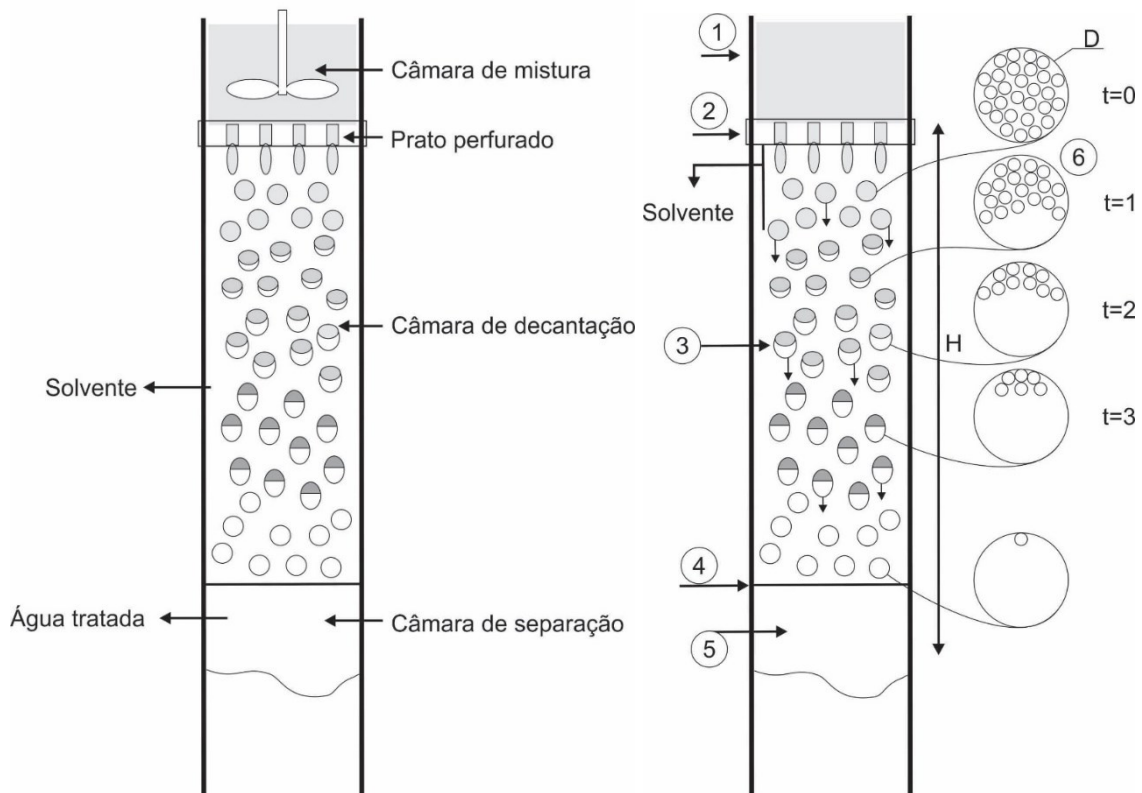


Fonte: do Autor.

Na Figura 10 é ilustrado o funcionamento do MDIF para o tratamento de água produzida, de acordo com Fernandes et al., (2013). A água contaminada e o solvente são bombeados concorrentemente para o interior da câmara de mistura localizada no topo do equipamento (Fig. 10-1). Nesta etapa a água produzida é a fase contínua e o solvente é a fase dispersa. A dispersão primária do solvente na água produzida gerada na câmara de mistura é forçada a passar através de um prato perfurado (Fig. 10-2), que separa o decantador do misturador. A fase originalmente contínua passa a ser a fase dispersa no interior do decantador, sob a forma de grandes gotas (Fig. 10-6), que contêm pequenas gotículas da fase preliminarmente dispersa. Neste momento, o leito contendo o solvente puro passa a ser a fase contínua, levando a formação de uma dupla emulsão. Durante o percurso no decantador as grandes gotas transportadoras em direção à interface (Fig. 10-4), as gotículas transportadas se deslocam no sentido ascendente (Fig. 10-3), rompem o filme interfacial e coalescem no leito orgânico de mesma natureza (Fig. 10-6). As gotículas não liberadas durante o percurso através do leito orgânico podem ainda ser recuperadas próximo à interface (Fig. 10-5). Com este método aumenta-se a taxa de coalescência ao diminuir a distância entre as gotículas dispersas e a interface, uma vez que cada gota transportadora funciona como um “microdecantador”. A água tratada sai pela base do equipamento na câmara de separação ao passo que o solvente com o poluente extraído sai pelo topo da câmara de decantação. Durante o processo, o solvente pode ainda ser recirculado em circuito fechado até a sua completa saturação.

Figura 10 - Componentes do misturador-decantador à inversão de fases.

Água produzida + Solvente



Fonte: adaptado de Fernandes et al., (2013).

O MDIF possui, ao mesmo tempo, características de um misturador-decantador convencional e particularidades de uma coluna de spray. O equipamento apresenta, como grande vantagem em relação aos separadores convencionais, uma disposição vertical que ocupa pouco espaço em unidades industriais e pode ser instalado sobre planos inclinados. Além disso, apresenta elevada eficiência de separação de fases, com capacidade de tratar até duas vezes mais o volume processado por equipamentos três vezes maiores. Sobretudo, o equipamento mantém ainda as características gerais dos misturadores-decantadores convencionais, como as grandes vazões efetivas, a facilidade de operação e a simples manutenção (HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, 1989; HADJIEV, D.; LIMOUSY; SABIRI, 2004).

O MDIF foi patenteado em 1985 na Bulgária, por G. Kyuchoukov e D. Hadjiev (patente nº 72358) inicialmente para aplicações hidro-metalúrgicas. Desde então, diversos estudos foram realizados sobre sua eficiência na remoção de poluentes de soluções aquosas, principalmente óleos e graxas (HADJIEV, D.; AURELLE, 1995; HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, 1989; PAULO, J B A *et al.*, 1994). Em um estudo preliminar, Hadjiev e Kuychoukov (1989) avaliaram a eficiência do MDIF na remoção de cobre de soluções aquosas

utilizando querosene como solvente. Os autores observaram que a vazão de alimentação, o diâmetro da gota gerada no prato perfurado e a concentração da fase orgânica são os principais parâmetros que influenciam a eficiência de separação.

Hadjiev e Aurelle (1995) avaliaram o a eficiência de separação de emulsões de querosene e água pela utilização do MDIF em dois regimes hidrodinâmicos na câmara de decantação: o regime com leito relaxado e o regime de leito denso. Os autores constataram que o aumento da vazão total do equipamento associado ao aumento da altura do leito de gotas não-coalescidas também promove o aumento da eficiência de separação e propõem correlações matemáticas para a determinação da eficiência de separação com base nos parâmetros operacionais empregados.

Em 1999, Chiavenato, através do primeiro protótipo de laboratório do MDIF instalado no Brasil, avaliou a separação de óleo da água produzida pela utilização de uma mistura de hidrocarbonetos (aguarrás) como solvente. Os resultados obtidos com amostras reais provenientes da indústria de petróleo indicaram uma tendência de aumento na eficiência de separação com o aumento da vazão efetiva total quando as concentrações de óleo na alimentação são maiores que 766 mg/L. Os ensaios efetuados pelo autor obtiveram uma eficiência de separação de 99,6% para uma concentração de óleo na alimentação de 4.609 mg/L.

A influência da concentração da fase orgânica na eficiência de separação foi posteriormente estudada por Moraes (2001, 2002). O autor observou que a eficiência de extração e o coeficiente de transferência de massa (K_{LS}) pouco dependem da velocidade de agitação da câmara de mistura no intervalo avaliado (285 – 700 rpm). Em contrapartida, o aumento da concentração da fase orgânica (O/A) elevou consideravelmente o coeficiente de transferência de massa, onde o percentual máximo de extração obtido foi de 93,5% com K_{LS} 7×10^{-8} m³/s, correspondente a uma razão entre as vazões de orgânico/água (Q_O/Q_A) de 1/2.

Fernandes Jr. (2002) realizou um planejamento experimental aplicado ao MDIF com o objetivo de localizar a faixa ótima de operação para a remoção de óleo da água produzida com base em cinco variáveis operacionais: a concentração de óleo na entrada do equipamento, a velocidade de agitação da câmara de mistura, a relação volumétrica orgânico/aquoso (O/A) alimentada, a altura da câmara de decantação e a vazão efetiva total do equipamento. Os maiores valores de eficiência de separação foram obtidos para elevadas vazões (>80 L/h), elevadas concentrações de óleo (> 1000 mg/L) e agitação (> 750 rpm). Os resultados obtidos pelo autor, além de corroborar com os trabalhos anteriores, permitiram estabelecer um modelo estatístico para predição da eficiência de separação em uma ampla faixa de operação do equipamento.

Hadjiev, Limousy e Sabiri (2004) avaliaram a eficiência de separação do MDIF operando com baixas velocidades nos orifícios do prato perfurado, considerando emulsões O/A formadas pelos pares querosene e água, heptano e água e clorofórmio e água. Os autores observaram que a eficiência de separação aumentou com a diminuição da viscosidade da fase contínua, com o aumento da razão de densidade entre a fase contínua e a fase dispersa (ρ_c/ρ_d) e com o aumento da vazão de operação. Por outro lado, foi observado que a diminuição do diâmetro da gota transportada para valores abaixo de 100 μm , através da elevada agitação ou vazão na câmara de mistura, compromete a eficiência de separação.

Moraes (2005) avaliou um sistema contendo água produzida com óleo emulsionado utilizando aguarrás como solvente, considerando o regime hidrodinâmico de leito denso no MDIF. A utilização desta condição hidrodinâmica permitiu o aumento do tempo de residência da gota transportadora no interior da câmara de decantação, o que, por sua vez, permitiu o tratamento de um maior volume de água produzida. Além disso, os resultados demonstraram que ao elevar a altura do leito denso e/ou diminuir a razão volumétrica orgânico/aquoso, aumenta-se a eficiência de separação do equipamento.

Fernandes Jr. (2006) implementou um protótipo MDIF em uma plataforma marítima de exploração de petróleo para a remoção de óleos e graxas de água produzida utilizando aguarrás como solvente. Partindo da escala laboratorial, o projeto contemplou as etapas de criação, construção e operação do equipamento em uma planta industrial. O MDIF foi projetado para operar em vazões efetivas da ordem de 320 m^3/dia ($47,4 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$) e tratar água produzida com baixas concentrações de óleo, na faixa de 30 a 150 mg/L . A estrutura proposta obteve elevada eficiência de operação, onde teores de óleos e graxas ficaram inferiores a 20 mg/L na água tratada, contemplando a legislação para o descarte da água e ampliando a aplicação do MDIF para o tratamento de águas contaminadas com óleo em baixas concentrações.

Medeiros (2008) investigou a viabilidade da substituição do sistema mecânico de agitação, usualmente empregado na câmara de mistura do MDIF, por um misturador estático, visto que este demanda menos energia para promover o contato entre as fases. Considerando a remoção de óleos e graxas de água produzida pela extração com querosene de aviação, o autor obteve valores de eficiência de separação com o novo sistema de agitação de até 97,70%, enquadrando o efluente dentro dos padrões exigidos pelo CONAMA. Aliado à facilidade de instalação e manutenção, o autor sugere a utilização do misturador estático como uma alternativa para os atuais sistemas de tratamento de águas produzidas em um MDIF.

Nazaré e colaboradores (2010) avaliaram a hidrodinâmica na câmara de mistura do MDIF considerando a remoção de óleos e graxas de água produzida utilizando terebintina como

solvente, a fim de estimar o coeficiente global de transferência de massa relativo às fases aquosa e orgânica envolvidas e, assim, aprimorar o processo de separação. Com esse estudo, os autores sugerem uma correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na câmara de mistura linearmente dependente da relação entre o fluxo das correntes aquosa e orgânica alimentadas no equipamento.

Freitas (2013) partiu dos dados experimentais obtidos por Fernandes Jr. (2002), Fernandes Jr. (2006) e Medeiros (2008) e realizou a modelagem e a simulação de um MDIF, por meio do método das diferenças finitas, a fim de descrever o transporte do contaminante no interior da câmara de decantação do equipamento. O modelo determinístico diferencial AMADDA foi adimensionalizado e semi-discretizado através do método das linhas. A integração do sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes foi realizada através de um algoritmo modificado do método de Adam-Bashfort-Moulton, e a rotina de otimização estocástica de Basin-Hopping foi utilizada para estimar os parâmetros do modelo. Os resultados obtidos mostraram um desempenho satisfatório na determinação da eficiência de separação do MDIF onde, a um nível de significância de 1%, os resultados calculados são equivalentes àqueles determinados experimentalmente nos trabalhos de referência.

Dessa forma, observa-se que diversos estudos se concentraram em abordar o funcionamento do MDIF no que diz respeito ao mecanismo de inversão de fases e à eficiência de funcionamento do equipamento na remoção de compostos oleosos da água produzida, nas mais variadas condições de operação. No entanto, apenas limitados estudos foram realizados acerca dos parâmetros influentes no processo de extração líquido-líquido associado ao projeto do equipamento. No que tange à avaliação do sistema MDIF na extração da fração solúvel de compostos orgânicos na água produzida, como os ácidos naftênicos e a utilização de solventes com as características de um condensado, nenhum trabalho foi encontrado. Diante disso, ressalta-se a importância de investigar a eficiência do MDIF frente à remoção destes compostos também considerando solventes extratores disponíveis nas plataformas de extração de petróleo e em diferentes condições operacionais.

2.2.9.2 Hidrodinâmica do misturador-decantador à inversão de fases

O movimento das gotas, seu diâmetro e seu comportamento em um outro meio líquido são de fundamental importância no processo de extração líquido-líquido em um misturador decantador à inversão de fases (MDIF). Desde a criação da patente do MDIF em 1985 (G. KYUCHOUKOV e D. HADJIEV), muitas correlações e informações relacionadas ao

misturador-decantador convencional e à coluna de pulverização, que possuem características comuns ao mesmo, são utilizadas em seu estudo. Ter-se-á na coluna de decantação gotas de diâmetros maiores, denominadas de gotas transportadoras que, por sua vez, contêm em seu interior as gotículas com diâmetros menores. As gotas transportadoras se comportam como microdecantadores, onde as gotículas percorrem uma pequena distância e coalescem na interface organo-aquosa da gota primária. À medida que as gotas transportadoras se deslocam no leito orgânico, menor a quantidade de gotículas no seu interior. Dessa forma, o processo de transferência de massa e, conseqüentemente, a separação das fases, ocorre pela interface das gotas transportadoras na câmara de mistura e pela coalescência das gotas de uma mesma fase até a interface gotícula-gota transportadora no decantador. E, assim, o diâmetro das gotas e gotículas se tornam um fator chave na eficiência e tempo total de extração (PAULO, JOAÕ B A; HADJIEV, 2006).

Um efeito que auxilia no aumento da taxa de separação no decantador é a possibilidade de coalescência gotícula-gotícula no interior da gota transportadora, o que resulta em gotas relativamente maiores. A velocidade da sedimentação das gotas é, portanto, uma consequência da diferença de densidade entre as fases. Uma das formas de aumentar a velocidade de sedimentação é através do aquecimento da emulsão, visto que o aumento da temperatura tem como efeitos a redução, de forma exponencial, da viscosidade da fase orgânica e a expansão em maior grau da fase orgânica, aumentando também a diferença entre a densidade das fases. Outra forma de promover a separação é a substituição da força governante, a gravidade, por uma força centrífuga, por exemplo.

2.2.9.2.1 Hidrodinâmica da câmara de mistura

A dispersão líquido-líquido formada na câmara de mistura é caracterizada por dois processos dinâmicos: o fracionamento das gotas e a coalescência entre elas (KUMAR, 1983). O fracionamento das gotas ocorre nas regiões de alta turbulência, próximo das lâminas do agitador/misturador ou como resultado do aumento da velocidade e de variações da pressão ao longo da superfície da gota, ao passo que a coalescência das gotas usualmente ocorre nas regiões afastadas (CHATZI; GAVRIELIDES; KIPARISSIDES, 1989). No entanto, pode-se alcançar o equilíbrio dinâmico entre os processos de fracionamento e coalescência das gotas através de uma agitação/mistura constante. Dessa forma, a distribuição do tamanho das gotas depende da geometria e tamanho do agitador/misturador, da intensidade da mistura, da relação volumétrica entre as fases e das propriedades físicas do sistema.

2.2.9.2.2 Estabilidade da emulsão

Uma emulsão é uma mistura de dois líquidos imiscíveis em que as gotículas de um dos líquidos ficam suspensas de forma estável no outro líquido devido a uma coalescência muito lenta ou a uma barreira à coalescência (KILPATRICK, 2012). A emulsão formada durante a etapa de agitação tem por característica uma elevada relação área/volume, ou seja, partículas com uma grande área superficial em relação ao seu volume. Essa elevada área interfacial torna o sistema termodinamicamente instável e, em contrapartida, cineticamente estável. Algumas emulsões se permanecem estáveis por longos períodos de tempo devido, entre outros fatores, ao pequeno tamanho das gotas (estabilidade cinética), à pequena diferença de densidade entre as fases, à formação de um filme interfacial mecanicamente forte em torno das gotas da fase dispersa, à repulsão das duplas camadas elétricas ou à alta viscosidade da fase contínua. Esta estabilidade pode ainda ser intensificada por agentes emulsificantes, que podem ocorrer naturalmente ou serem introduzidos (BARNES, 1994). Na produção de petróleo, é comum a presença de emulsificantes naturais como os asfaltenos, as resinas e os ácidos naftênicos (KILPATRICK, 2012).

A distribuição do tamanho das gotas depende de vários fatores, entre eles: tensão interfacial, tensão de cisalhamento, natureza dos emulsificantes, presença de sólidos, além das propriedades do óleo e da fase aquosa. Em geral, quanto menor o tamanho das gotas da fase dispersa, mais estável é a emulsão. O aumento da estabilidade pode ser atribuído, neste caso, ao fato de que o diâmetro da gota exerce influência na viscosidade da emulsão, onde esta se apresenta mais viscosa quando as gotas possuem pequenos tamanhos e estreitas distribuições de diâmetro (gotas mais uniformes) (SOUZA *et al.*, 2015). A temperatura também é uma variável importante na estabilização de emulsões, visto que influencia as propriedades físicas das fases, do filme interfacial e a solubilidade dos emulsificantes presentes dispersão. O aumento da temperatura reduz a viscosidade do óleo, que leva ao aumento do movimento das gotas da fase dispersa e a dissolução de emulsificantes. Além disso, o aumento da temperatura é também responsável pela redução da viscosidade do filme interfacial, fator que facilita a coalescência e a movimentação das gotas. A redução da viscosidade do óleo, por sua vez, permite a aproximação das gotas de água e a sedimentação das mesmas (SOUZA *et al.*, 2015). Além disso, a alteração da acidez (pH) da fase aquosa provocada, por exemplo, pela adição de ácidos e sais inorgânicos influencia fortemente a ionização de certos emulsificantes, modificando as propriedades físicas do filme interfacial e alterando sua rigidez (DAAOU; BENDEDOUCH, 2012).

A quebra da emulsão é definida pela perda irreparável da estrutura da mistura, bem como de suas propriedades físico-químicas, e envolve três fenômenos principais: a floculação, a sedimentação e a coalescência. Estes fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou sequencialmente, onde os primeiros são caracterizados pelo empacotamento das gotas, sem perda da sua identidade, ao passo que para a coalescência o filme interfacial deve ser rompido. Por definição, a floculação consiste na aglomeração das gotas em agregados irregulares de tamanho maior que as gotas isoladas, e que, assim, sedimentam mais rapidamente. Em condições favoráveis, estas gotas agregadas podem coalescer formando gotas maiores. A coalescência pode ocorrer com a prévia agregação de gotas que já passaram pelo processo de floculação ou diretamente nas zonas de empacotamento denso (DA SILVEIRA CARVALHO, 2010).

2.2.9.2.3 Hidrodinâmica do prato perfurado

Segundo Perrut e Loutaty (1972), as características das gotas formadas em um distribuidor como, por exemplo, um prato perfurado, dependem principalmente do tamanho e da geometria do furo e da molhabilidade relativa do distribuidor (ângulo de contato) pela fase dispersa. Gotas grandes, não esféricas e sem nenhuma reprodutibilidade são formadas quando a fase dispersa molha preferencialmente o distribuidor (este efeito é maior quanto menor for a velocidade através do distribuidor), ao passo que gotas esféricas e com melhor reprodutibilidade são obtidas quando a fase contínua molha preferencialmente o distribuidor.

De acordo com a velocidade de passagem da fase contínua pelos furos do distribuidor, podem-se estabelecer dois regimes de formação: o regime de formação gota-a-gota ou o de formação por quebra de um jato. Ambos mecanismos dependem das propriedades físico-químicas do sistema, tais como: a diferença de densidade entre as fases, a densidade da fase dispersa, a viscosidade da fase contínua e tensão interfacial (PAULO, JOÃO B A; HADJIEV, 2006). Se a velocidade da fase dispersa é relativamente pequena, a gota se forma lentamente até o momento em que o empuxo supera a tensão interfacial, fazendo com que a gota se solte do distribuidor. Nesse caso tem-se o regime de formação gota-a-gota. Em contrapartida, o aumento da velocidade leva o sistema ao regime de jato, onde as gotas são formadas pela desintegração deste jato. Nesse regime são formadas gotas menores, mais uniformes e com maior área interfacial, o que auxilia o processo de transferência de massa (DALINGAROS; KUMAR; HARTLAND, 1986; PERRUT; LOUATY, 1972).

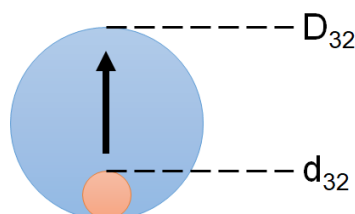
2.2.9.2.4 Hidrodinâmica da câmara de decantação

Conforme exposto anteriormente, após a saída do prato perfurado ocorre a formação de um sistema de dupla emulsão na câmara de decantação. A gota formada no prato perfurado corresponde à fase contínua do sistema gotícula transportada - gota transportadora (solvente/água produzida). Já em relação ao sistema como um todo, esta gota transportadora, ao se deslocar do prato perfurado pelo interior do leito orgânico, torna-se a fase dispersa, ao passo que o leito orgânico, totalmente preenchido pelo solvente puro, corresponde à fase contínua. Neste segundo caso tem-se a emulsão gota transportadora-leito orgânico (água produzida/solvente) (FERNANDES JR., 2006).

As gotas transportadas (menos densas) tendem a ascender dentro das gotas transportadoras (mais densas) e, assim, se concentram na parte superior e coalescem no leito orgânico, sua homofase. Desta forma, a gotícula de solvente contida no interior da gota transportadora, percorre somente o diâmetro desta para alcançar a fase orgânica. Uma coalescência do tipo gotícula-gotícula de solvente pode ocorrer no interior da gota transportadora, resultando em um aumento na velocidade de ascensão e, assim, na redução o tempo de coalescência (HADJIEV, DIMITER; PAULO, 2005).

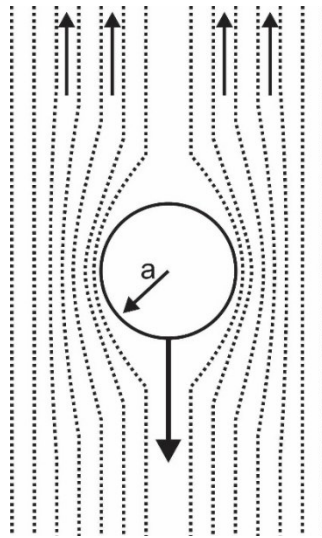
Na Figura 11 é representado o modelo simplificado no qual a gota aquosa, gerada no prato perfurado com diâmetro médio de Sauter D_{32} , transporta em seu interior a gotícula de solvente saturado com o contaminante, com diâmetro médio de Sauter d_{32} . Supõe-se neste modelo que as gotas aquosas e orgânicas desenvolvem apenas movimentos translacionais, negligenciando os componentes radiais e os movimentos vibracionais, induzidos pelas linhas de corrente do escoamento do leito orgânico ascendente, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 11 - Modelo simplificado de transporte da gotícula orgânica.



Fonte: do Autor.

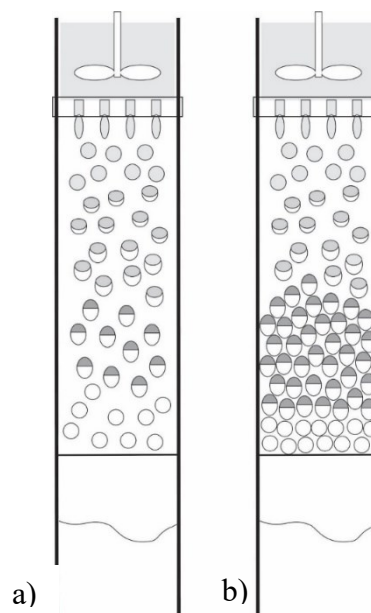
Figura 12 - Linhas de corrente do escoamento do leito orgânico ascendente.



Fonte: do Autor.

Segundo Moraes (2005), o MDIF permite a operação em dois regimes hidrodinâmicos distintos na câmara de decantação: (a) o regime com leito relaxado e (b) o regime de gotas não-coalescidas ou leito denso, conforme ilustrado na Figura 13. De acordo com o autor, ambos regimes são regidos pelo tempo em que as gotas transportadoras permanecem no leito orgânico durante o seu percurso pela câmara de decantação, até atingir a interface principal orgânico-aquosa, na câmara de separação.

Figura 13 - Regimes hidrodinâmicos da câmara de decantação a) leito relaxado e b) leito denso.



Fonte: do Autor.

O regime com leito relaxado é característico de processos que operam em baixas vazões efetivas. Ocorre quando o tempo de formação da gota transportadora é maior ou igual ao tempo de coalescência na interface principal solvente/água na câmara de decantação. Neste caso o número de gotas transportadoras no leito orgânico é relativamente pequeno. Em contrapartida, o denominado de leito denso representa uma forma de aumentar o tempo de residência da gota transportadora no leito orgânico, através da presença de um leito de gotas não-coalescidas. O regime de operação com leito denso ocorre quando o tempo de formação da gota transportadora é menor ou igual ao tempo de coalescência na interface principal orgânico/água na câmara de decantação. Com o aumento da vazão específica, é possível aumentar a altura desse leito de gotas e, conseqüentemente, a eficiência do equipamento (HADJIEV, D.; AURELLE, 1995).

2.2.9.3 Considerações finais sobre o misturador-decantador à inversão de fases

A partir das informações anteriormente apresentadas, pode-se elencar como principais considerações relacionadas ao estudo do misturador-decantador à inversão de fases os seguintes fatores relativos a cada componente do equipamento:

- Câmara de mistura: as fases orgânica e aquosa são admitidas no equipamento em fluxo concorrente. Fornece-se energia suficiente ao sistema, através do agitador, para que ocorra a total dispersão da fase orgânica na fase aquosa. O fluxo global leva em consideração as propriedades físico-químicas de ambas fases;
- Câmara de decantação: a fase contínua é formada pelo solvente puro, utilizado para preencher a coluna de decantação e a fase dispersa é composta pela fase aquosa (gota transportadora) que contém em seu interior a fase orgânica (gotícula transportada). A velocidade do escoamento através do dispersor é proporcional ao fluxo global descendente e à área dos furos. Foi observado por diversos autores que esta câmara se comporta conforme uma coluna de spray no que concerne ao comportamento hidrodinâmico. Nessa etapa, ocorre a formação de uma dupla emulsão (solvente/água/solvente) onde observa-se um fluxo em contracorrente entre as gotas transportadoras e a fase contínua da câmara de decantação. A velocidade de escoamento da gota transportadora em direção à base da câmara de decantação é, portanto, função da diferença de velocidade da gota transportadora (componente

gravitacional) no sentido descendente e da velocidade da fase contínua orgânica em sentido ascendente até a saída desta pelo topo do decantador.

Além dos componentes do equipamento, outros fatores que influenciam a eficiência de extração no MDIF incluem:

- Diâmetro da gotícula do solvente orgânico na câmara de mistura;
- Diâmetro da gota transportadora gerada na passagem pelo prato perfurado;
- Velocidade relativa do escoamento da gota transportadora e da fase contínua orgânica no interior da câmara de decantação.

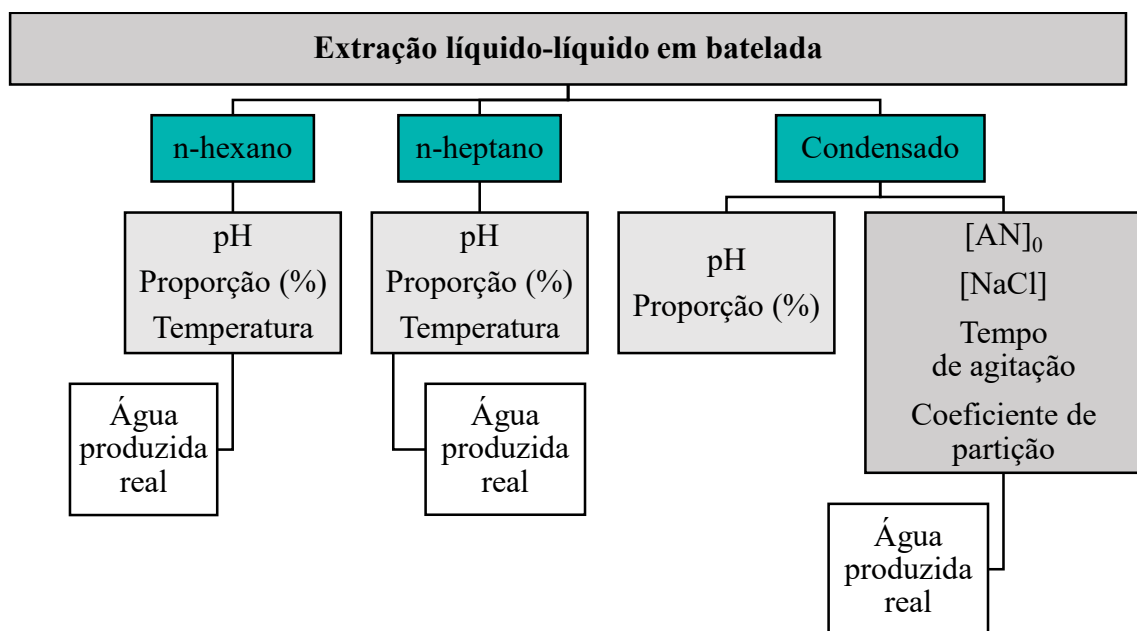
2.3 CONTRIBUIÇÕES

Apesar de extensos estudos sobre o tratamento da água produzida tenham sido publicados na literatura, pouco foi explorado acerca de equipamentos e rotas tecnológicas que podem ser aplicadas em escala industrial. Além das limitações de espaço e peso disponíveis na plataforma, a logística de operação, o tipo e a quantidade de insumos que devem ser fornecidos ao processo também precisam ser observados. Neste cenário, este projeto traz um estudo voltado à compreensão dos parâmetros que influenciam o tratamento da água produzida, no que tange à remoção de compostos orgânicos solúveis por extração líquido-líquido, e também avalia a utilização um equipamento que opera em modo contínuo visando uma aplicação industrial. Além disso, a fim de facilitar a logística de operação e diminuir o custo de aquisição de insumos, o uso de correntes que podem ser coletadas no próprio fluxo de produção de petróleo como solventes extratores também foi explorado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

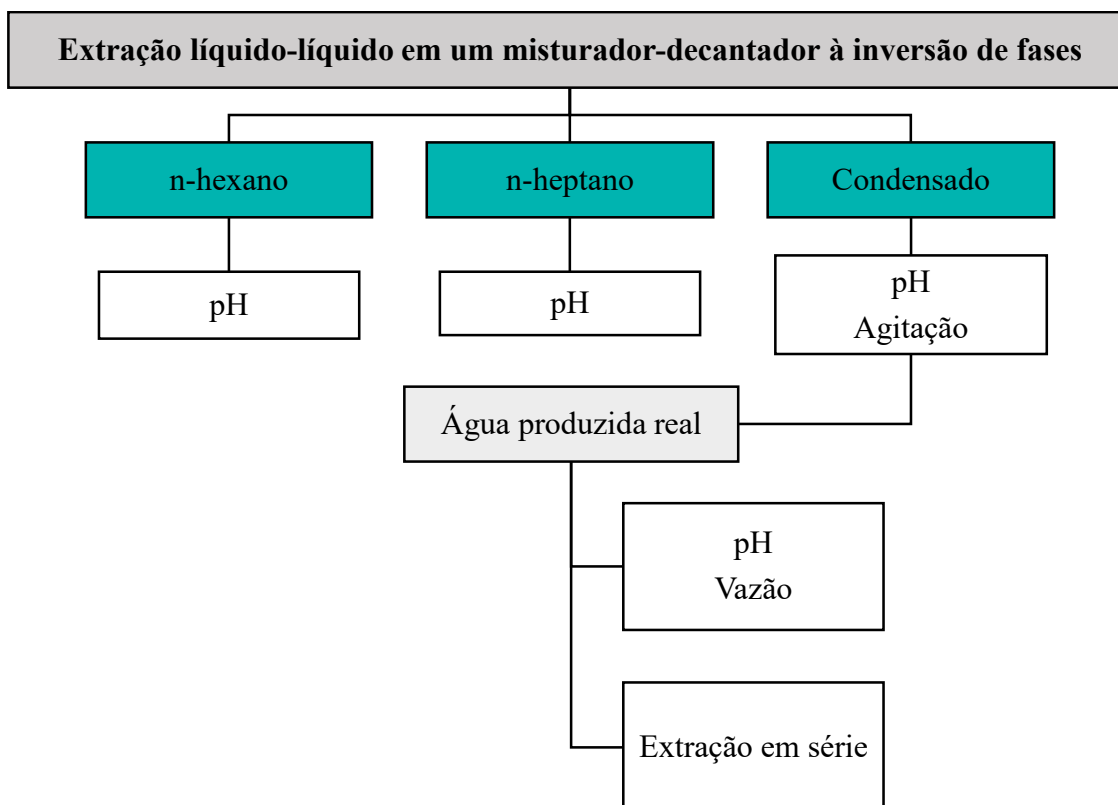
O desenho experimental realizado para avaliar o processo de extração líquido-líquido e os fatores que afetam a sua eficiência no tratamento da água produzida está apresentado na Figura 14, para o processo em batelada e, na Figura 15, para o processo contínuo. Inicialmente, foi realizado um rastreamento sobre a utilização de diferentes fluidos extratores, em diferentes proporções, temperaturas (quando aplicável) e faixas de pH no tratamento da água produzida sintética. Após a seleção do solvente mais interessante do ponto de vista industrial, o impacto da variação da composição do efluente sintético foi investigado, com base nas variações que são observadas na matriz de água produzida real. Paralelamente, foi avaliada a influência do grau de agitação sobre a eficiência de extração e o coeficiente de partição do composto orgânico modelo em diferentes condições operacionais. Após a definição das melhores condições operacionais para o sistema em batelada, foi avaliado como sistema de extração contínuo o misturador-decantador à inversão de fases, onde as condições ótimas para agitação, vazão e separação das fases foram definidas. Por fim, foi avaliado o tratamento da água produzida real nas condições ótimas definidas para o efluente sintético, considerando os diferentes parâmetros do processo em batelada e no MDIF.

Figura 14 - Desenho experimental.



Fonte: do autor.

Figura 15 - Ensaio no misturador decantador à inversão de fases.



Fonte: do autor.

3.1 REAGENTES

Os principais reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Ácido ciclohexanocarboxílico, $C_7H_{12}O_2$, 98% da Sigma Aldrich;
- n-pentano (>98%), n-hexano (>95%) e n-heptano (>99%) da NEON;
- NaCl (>99%) da Synth;
- Na_2SO_4 (>98%) da Dinâmica;
- Soluções de HCl (3 M) e NaOH (1 M) para o ajuste de pH das soluções;
- Poli-triclorofluoroetileno (S-316, Horiba®);
- Querosene;
- Acetona, 99,5%, da Dinâmica;
- Álcool etílico, 99,8%, da Dinâmica.

Toda a água usada neste trabalho foi destilada.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos utilizados neste projeto foram:

- Agitador magnético;
- Termômetro;
- Banho termostático;
- Rotaevaporador;
- Mesa de agitação;
- pHmetro;
- Estufa;
- Balança analítica;
- FTIR (Agilent Technologies Cary 600);
- Bomba a vácuo;
- Bomba centrífuga;
- Misturador-decantador.

3.3 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM BATELADA

Os ensaios de extração líquido-líquido em regime descontínuo foram realizados em um funil de separação. Como fluidos extratores foram utilizados os solventes comerciais: n-hexano, n-heptano e o condensado sintético, composto por 14% n-pentano, 30% n-hexano e 56% n-heptano (a composição média foi obtida pela análise numérica das correntes de condensado das plataformas A e B). A Tabela 8 resume as propriedades dos solventes avaliados.

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas dos solventes avaliados.

Informações físico-químicas	n-heptano	n-hexano	n-pentano
Ponto de ebulição (°C)	98	69	36,1
Densidade (kg/m ³)	680	660	630
Fórmula química	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃
Massa molar (g/mol)	100,21	86,18	72,15
Solubilidade em água (g/L)	0,05	0,0095	0,36

Um planejamento Taguchi para cada solvente foi realizado a fim de identificar os principais fatores que controlam a eficiência do processo e suas limitações. Os experimentos pela metodologia Taguchi utilizam matrizes ortogonais que estimam os efeitos dos fatores na

média e a variação da resposta, de forma que os níveis das variáveis sejam ponderados igualmente. Os resultados obtidos foram interpretados pela comparação direta das respostas às variáveis em diferentes níveis de acordo com a Equação 6. Experimentos adicionais também foram realizados para validar estatisticamente o método.

$$\overline{EE}_{Fator} = \frac{\sum_{i=1}^n EE_{Nivel_i}}{n} \quad (6)$$

De acordo com o efluente utilizado (sintético ou real), as variáveis avaliadas na eficiência do processo de extração foram: tipo e proporção de fluido extrator (%), pH, temperatura (°C), concentração de sal (g/L) e tempo de agitação (s) no ultraturrax a 10400 rpm. Esta velocidade e modo de agitação foram definidos em ensaios adicionais, onde foi verificado que, no intervalo estudado, não há variação entre a agitação manual ou mecânica, entre o uso de agitadores de pás ou o ultraturrax. A seleção da velocidade considerou a análise visual da mistura e da formação de emulsões.

Estes ensaios tiveram por objetivo trazer um mapeamento experimental abrangente, mantendo também o ponto de vista da indústria e a viabilidade da utilização da técnica de extração líquido-líquido. Assim, considerando a quantidade de condensado gerado em plataformas de extração de petróleo *offshore* (obtida pela análise numérica das correntes geradas nas plataformas A e B), a proporção de solvente (n-hexano, n-heptano e condensado) para AP foi investigada na faixa de 1 a 10% em volume, enquanto concentrações mais elevadas (25-75%) foram utilizadas para rastrear todo o potencial do condensado sintético. Detalhes do desenho experimental feito para cada solvente e tipo de efluente estão apresentados no capítulo de resultados e discussões.

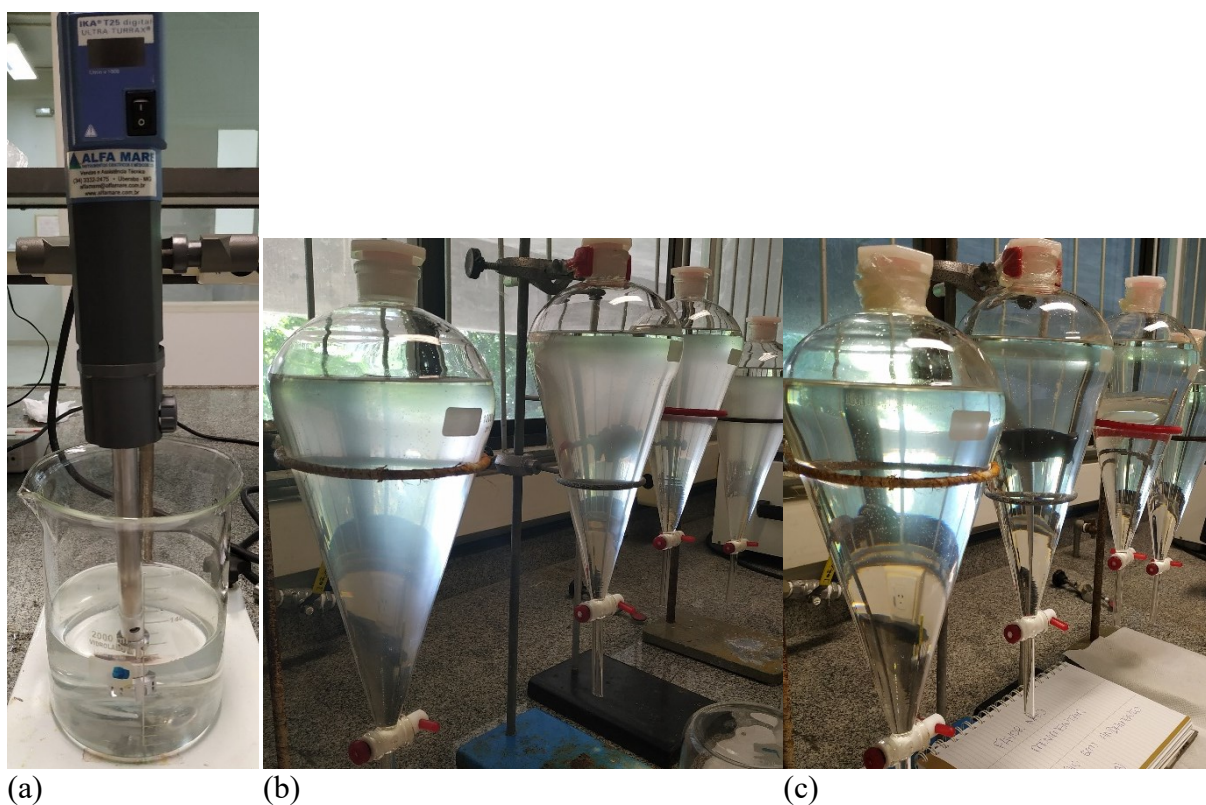
O procedimento experimental para cada ensaio envolveu as seguintes etapas:

- Coleta do volume de AP (1 L) sintética ou real, conforme a condição definida para o ensaio;
- Ajuste do pH da AP para o valor definido para o ensaio;
- Ajuste da temperatura da AP para o valor definido para o ensaio;
- Adição do volume de fluido extrator na proporção definida para o ensaio;
- Agitação no ultraturrax em 10400 rpm pelo tempo definido para o ensaio (mantendo o frasco vedado);
- Transferência das fases para o funil de separação, onde permaneceram em repouso até a completa separação. O tempo de repouso para separação das fases foi

determinado através do monitoramento dos funis de separação ao longo do tempo em 18h.

Após a separação das fases, a fase aquosa foi recolhida e armazenada (em pH básico) para a posterior determinação da concentração final de contaminantes, sendo a quantidade de ANs para o efluente sintético e o teor de óleos e graxas para o efluente real. O sistema de extração líquido-líquido em batelada é ilustrado na Figura 16, sendo a etapa de agitação no ultraturrax (Fig. 16-a), a formação da emulsão após a agitação (Fig. 16-b) e a separação das fases após o repouso em um funil de separação (Fig. 16-c).

Figura 16 - Imagens do sistema de extração líquido-líquido (batelada) nas etapas de (a) agitação no ultraturrax, (b) repouso da emulsão e (c) separação das fases, ilustrado para o efluente sintético.



3.4 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO NO MISTURADOR-DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES

Tendo em vista que a mistura das fases no processo de extração líquido-líquido pode formar uma emulsão de lenta separação, avaliou-se a utilização de um misturador-decantador à inversão de fases para reduzir o tempo de residência das gotículas no interior do sistema e

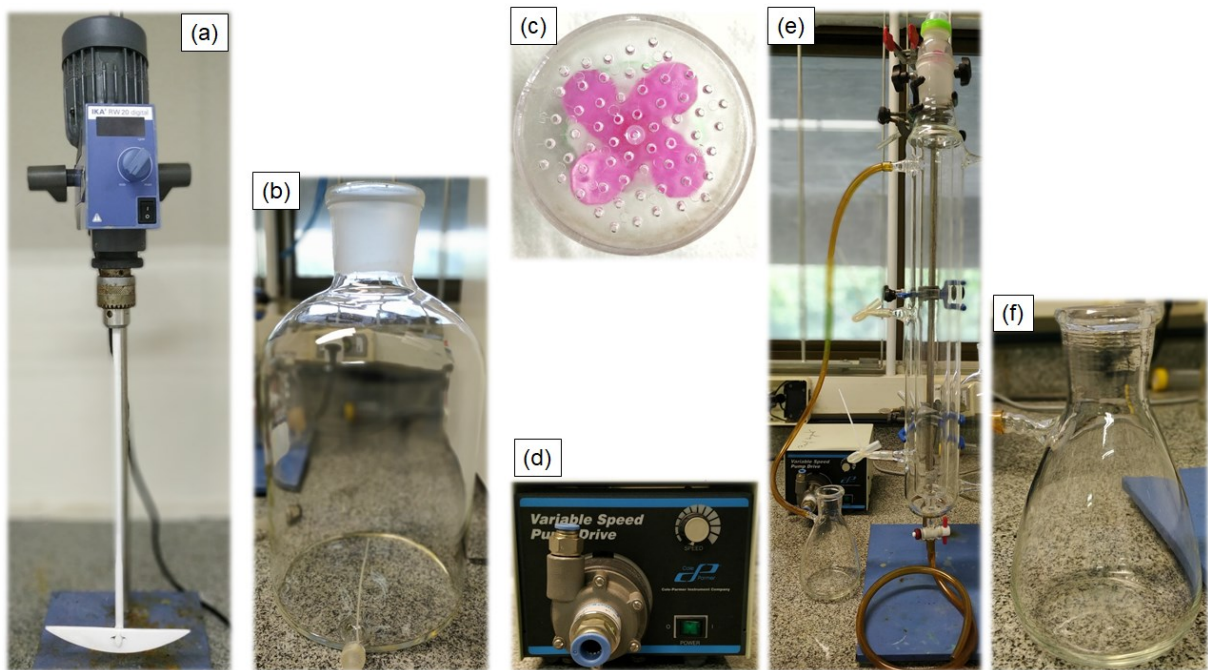
promover a rápida separação das fases. A construção de um protótipo do MDIF para a obtenção dos dados experimentais do presente projeto foi realizada no Laboratório de Transferência de Massa – Labmassa da Universidade Federal de Santa Catarina. O sistema MDIF compreende: uma câmara de mistura, composta por um frasco Mariotte de 5 L, com 17 cm de diâmetro e 35 cm de altura, e um impelidor de pás, com 14 cm de largura e 2,5 cm de altura; um dispositivo dispersor de polipropileno com 5% de superfície livre e furos de 1 mm de diâmetro; e uma câmara de separação, confeccionada em vidro com 5 cm de diâmetro e 50 cm de altura. A Figura 17 apresenta uma visão geral dos componentes do sistema MDIF implementado no laboratório para a obtenção dos dados experimentais. Detalhes do desenho experimental e das condições operacionais estão apresentados no capítulo de resultados e discussões.

O procedimento experimental para cada ensaio no sistema MDIF envolveu as seguintes etapas (Figura 18):

- A fase aquosa (4,5 L), no pH escolhido para o ensaio, é adicionada na câmara de mistura, representando a fase contínua nesta etapa. Em seguida, a fase orgânica é adicionada ao tanque, representando a fase dispersa. Após a admissão das fases, inicia-se a agitação do sistema na velocidade determinada para o processo. Aguarda-se 5 min para garantir a completa transferência de massa do soluto contido na água produzida para o fluido extrator por meio do contato direto entre as fases;
- Em seguida, a emulsão (que é continuamente agitada) é bombeada para a câmara de estabilização de fluxo, que tem por objetivo evitar que ocorra turbulência diretamente na região do dispersor, responsável pela geração das gotas transportadoras que irão preencher a câmara de decantação;
- A mistura passa pelo dispersor alcançando a câmara de decantação, que está totalmente preenchida com a fase orgânica idêntica àquela da alimentação. Gera-se então uma cascata de gotas de água, denominadas de “gotas transportadoras”, contendo no seu interior gotículas de fluido extrator carregadas com poluente, chamadas de “gotas transportadas”. Nessa etapa do processo ocorre a inversão de fases em relação às fases inicialmente admitidas na câmara de mistura;
- As gotas transportadoras ao percorrerem a câmara de decantação vão liberando as gotículas transportadas e, ao atingir a interface fluido extrator/água estabelecida na base da coluna, coalescem;
- A água tratada é recolhida na base da coluna ao passo que o fluido extrator é recolhido no topo da coluna e armazenado;

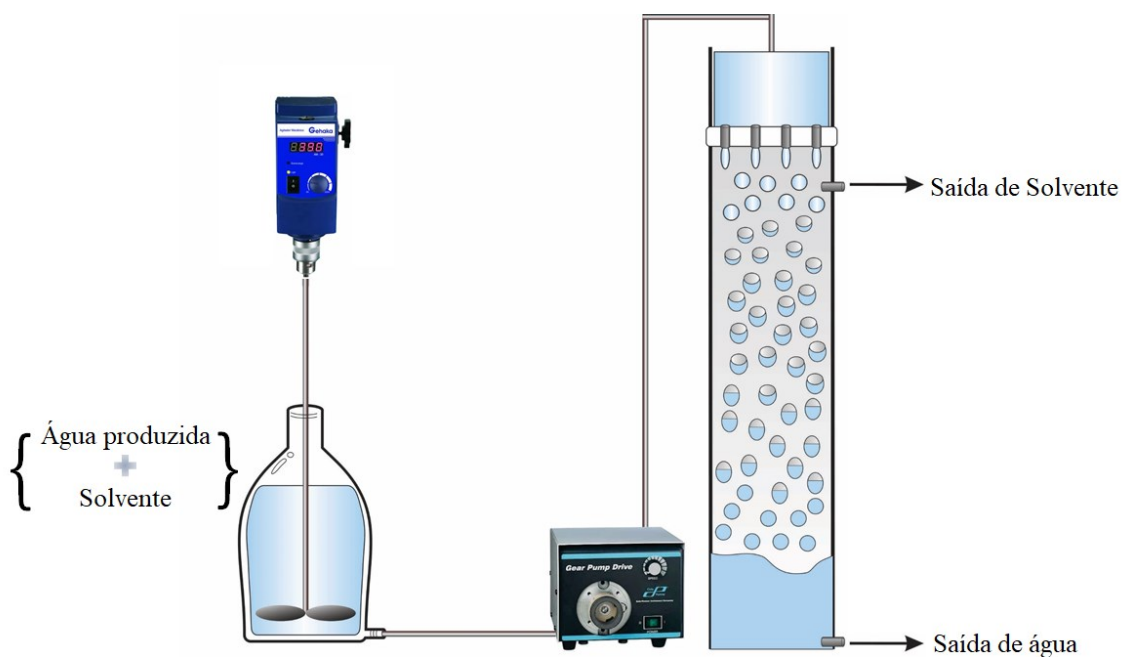
- As amostras coletadas são analisadas pela metodologia adequada para o efluente (sintético ou real) a fim de determinar a eficiência do processo de extração obtido frente a remoção dos contaminantes.

Figura 17 - Componentes do sistema MDIF: a) agitador, b) taque de mistura, c) dispersor, d) bomba centrífuga, e) câmara de separação e f) coletor de solvente.



Fonte: do Autor.

Figura 18 - Representação do sistema.

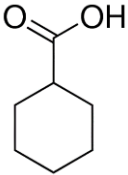


Fonte: do Autor.

3.5 PREPARO E ANÁLISE DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

A água produzida sintética avaliada neste projeto corresponde à uma solução aquosa preparada com NaCl e um composto modelo de ácido naftênico (selecionado para representar a classe de compostos orgânicos solúveis que contabilizam no teor de óleos e graxas (TOG)). Visando à padronização dos ensaios, o ácido ciclohexanocarboxílico ($C_7H_{12}O_2$) foi utilizado como padrão de ácido naftênico (AN). Esta espécie de ácido naftênico foi selecionada como composto alvo devido à dificuldade associada à sua remoção, principalmente por extração líquido-líquido, dada à sua elevada solubilidade na água. Uma vez que este ácido é removido com sucesso, é esperado que os demais compostos orgânicos solúveis encontrados na água produzida real, que também contabilizam no teor de óleos e graxas, sejam mais facilmente extraídos. As principais propriedades do composto modelo de ácido naftênico são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades do modelo de ácido naftênico.

Composto modelo	Fórmula química	Peso molecular	pKa (à 25 °C)	Estrutura química
Ácido ciclohexanocarboxílico	$C_7H_{12}O_2$	128,2	4,9	

Fonte: SCIFINDER (2019)

A água produzida sintética (AP) foi avaliada nas concentrações de 200, 350 e 500 mg/L de AN, na presença de sal (NaCl) nas concentrações de 50, 100 e 200 g/L. Durante o preparo, o pH da água produzida sintética foi mantido superior a 8 para garantir a completa solubilização do AN. Soluções de HCl foram utilizadas para ajuste do pH da solução para os ensaios de extração.

Para a determinação da concentração de ácido naftênico inicial e remanescente após o processo de extração líquido-líquido, as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Foram adicionados 50 mL da amostra de AP com o pH ajustado para 2 em um funil de separação;
- Foram adicionados 3 mL de n-heptano no funil de separação, que foi agitado vigorosamente por 45 s, aliviando a pressão a cada 15 s;
- Aguardou-se a separação das fases;

- Transferiu-se a fase aquosa para um erlenmeyer;
- Transferiu-se a fase orgânica para um frasco com tampa;
- A fase aquosa foi colocada novamente no funil de separação onde repetiu-se as etapas de extração (passo 1 e 2) por mais duas vezes, transferindo a fase orgânica para o mesmo frasco vedado;
- Após as 3 etapas de extração, a fase orgânica foi filtrada com auxílio de um filtro analítico contendo 1 espátula de Na₂SO₄ anidro, para a remoção da umidade residual, e o filtrado foi recolhido em um balão de 10 mL;
- O frasco onde estava a fase orgânica e o filtro foram lavados com n-heptano e transferidos para o balão até completar o volume de 10 mL do balão;
- As análises foram realizadas em triplicata e o desvio padrão foi mensurado.

Após o preparo das amostras, a determinação da concentração de ácido naftênico foi feita pela leitura da absorvância no FTIR (Agilent Technologies Cary 600) na faixa de 1600 a 1800 cm⁻¹, utilizando uma cápsula selada com espaçamento de 1 mm e uma curva de calibração previamente realizada (

Este método foi escolhido devido à sua simplicidade e velocidade em relação às análises de maior resolução, como cromatografia gasosa por exemplo, considerando também sua precisão, uma vez que foram analisadas mais de 500 amostras para desenvolver este trabalho. N-heptano foi selecionado como solvente devido à sua menor volatilidade comparado aos outros solventes comumente utilizados em métodos de quantificação.

Figura 19). O método possui um limite de detecção (LD) de 42,9 mg/L e limite de quantificação (LQ) de 143,18 mg/L. O composto foi identificado no pico de 1708 cm⁻¹, conforme ilustrado na Figura 20. A eficiência de extração obtida no processo foi calculada pela Equação 7:

$$\text{Eficiência de extração (\%)} = \frac{(\text{concentração inicial} - \text{concentração final})}{\text{concentração inicial}} \cdot 100 \quad (7)$$

Este método foi escolhido devido à sua simplicidade e velocidade em relação às análises de maior resolução, como cromatografia gasosa por exemplo, considerando também sua precisão, uma vez que foram analisadas mais de 500 amostras para desenvolver este

trabalho. N-heptano foi selecionado como solvente devido à sua menor volatilidade comparado aos outros solventes comumente utilizados em métodos de quantificação.

Figura 19 - Curva de calibração para quantificação do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico.

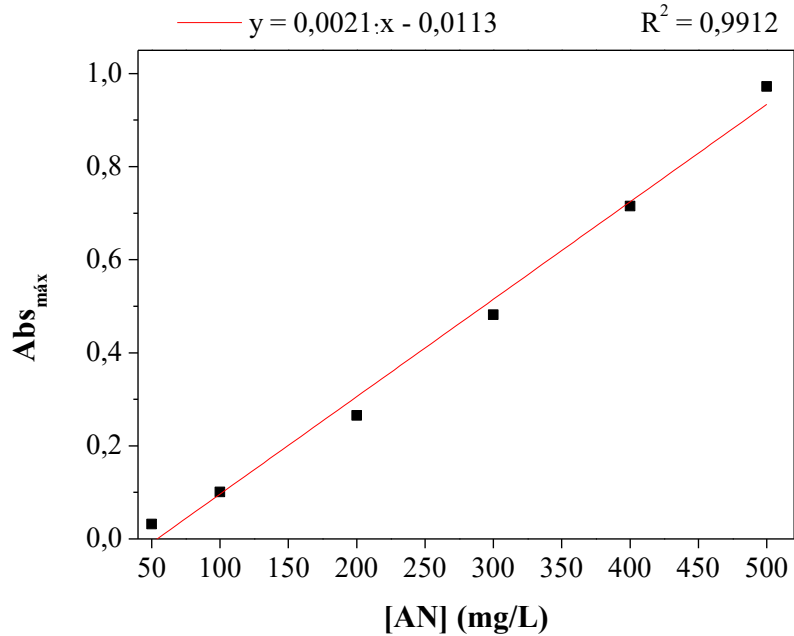
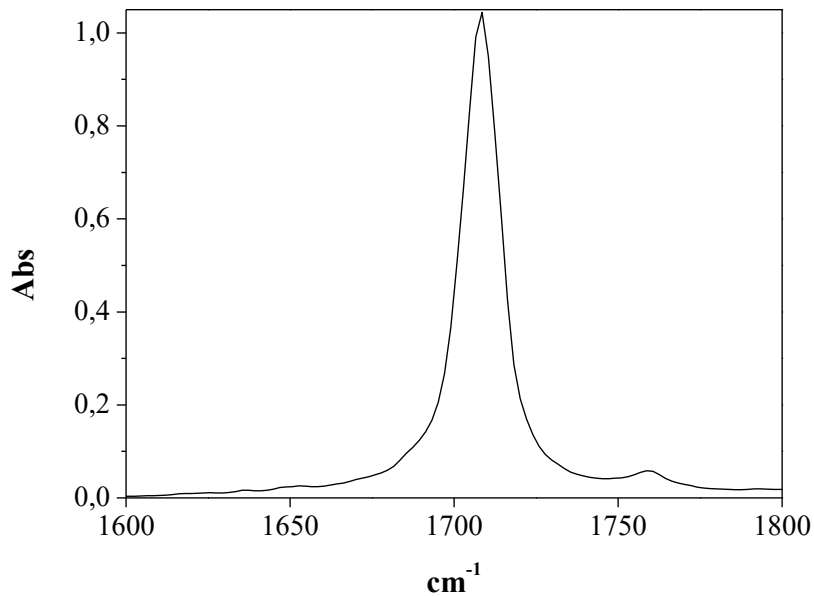


Figura 20 - Identificação do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico no pico 1708 cm⁻¹.



3.6 ANÁLISE DA ÁGUA PRODUZIDA REAL

Após a definição das melhores condições operacionais em termos de pH, temperatura, proporção de fluido extrator e tempo de agitação para a água produzida sintética, foram realizados ensaios com a água produzida real proveniente de uma plataforma de extração de petróleo *offshore*. O objetivo desta etapa foi verificar o comportamento do sistema e a eficiência do processo de extração frente aos diversos compostos orgânicos solúveis potencialmente presentes no efluente real, tais como outras espécies de ácidos naftênicos, BTX, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e fenóis. Antes da realização dos ensaios, as amostras de AP foram filtradas com filtros de fibra de vidro de 0,45 µm, para remover o óleo disperso e os sólidos presentes. A determinação do teor de óleos e graxas (TOG) foi realizada, a depender do objetivo da análise, pelo método gravimétrico e/ou por espectrofotometria.

3.6.1 Determinação do teor de óleos e graxas pelo método gravimétrico 5520-B

Para a determinação do teor de óleos e graxas pelo método gravimétrico segundo a norma 5520-B (sem adsorção em sílica) do *Standard Methods*, realizou-se a extração de 1 L de amostra de água produzida utilizando n-hexano (>99,9%) como solvente. Para a completa extração da amostra, três alíquotas de 30 mL de n-hexano são utilizadas e o pH da amostra deve ser ajustado para 2. Após a extração, a fase orgânica é drenada em um funil analítico contendo papel de filtro umedecido com n-hexano e 10 g de sulfato de sódio anidro. Este filtrado é recolhido dentro de um balão de ebulição previamente pesado. Em seguida, o solvente é destilado a 85°C e o balão é resfriado em dessecador até atingir a temperatura ambiente e novamente pesado. O valor de TOG (mg/L) é calculado através da Equação 8:

$$\text{TOG (mg/L)} = \frac{(\text{massa final} - \text{massa inicial})(\text{mg})}{\text{volume da amostra (L)}} \quad (8)$$

Entretanto, a bordo das plataformas marítimas de extração de petróleo a determinação do TOG é usualmente realizada por métodos rápidos, em virtude do número de amostras que devem ser analisadas. Trata-se de um procedimento de segurança adotado pelas plataformas *offshore* para garantir que o parâmetro esteja de acordo com o limite máximo permitido, uma vez que os resultados das análises pelo método gravimétrico são obtidos em terra. Neste sentido, pretende-se comparar os valores de TOG obtidos pelo método de gravimetria sem adsorção em sílica e espectrofotometria, um dos métodos aplicados na literatura para análise rápida de TOG (ETCHEPARE *et al.*, 2017; REED; JOHNSEN, 2012).

3.6.2 Determinação do teor de óleos e graxas por espectrofotometria – Horiba OCMA-350

Ao longo dos ensaios de extração líquido-líquido, para calcular a eficiência do processo e mensurar o grau de contaminação da água produzida real antes e depois do tratamento foi utilizado o instrumento Horiba OCMA-350 como método de monitoramento (ETCHEPARE *et al.*, 2017; REED; JOHNSEN, 2012). Este equipamento opera segundo a técnica de absorção de energia no espectro do infravermelho, na faixa de comprimento de onda de 3,4 e 3,5 μm . Como a água também absorve energia nesta faixa, utilizou-se nas análises um solvente insolúvel em água, o S-316, que é um composto à base de cloro-fluor-carbono (CFC) e não absorve energia nesta faixa de comprimento de onda.

Tendo em vista que o equipamento identifica as ligações carbono-hidrogênio presentes na amostra avaliada, a limpeza das vidrarias empregadas durante os ensaios e nas análises seguiu as seguintes etapas de lavagem:

- Lavagem da vidraria com querosene para a remoção do excesso de material orgânico;
- Lavagem com detergente e água;
- Secagem com álcool, acetona e ar comprimido, nesta ordem.

Dessa forma, após os ensaios de extração líquido-líquido, o TOG das amostras de água produzida tratadas foi determinado seguindo as seguintes etapas de extração com S-316:

- Transferir a amostra de 50 mL de AP, com o pH ajustado para 2, em um funil de separação de 250 mL;
- Separar três parcelas de solvente, respectivamente 20, 15 e 15 mL. Utilizar a primeira parcela para rinsar o frasco de amostragem, visando a completa remoção de óleo eventualmente aderido as paredes;
- Adicionar o solvente no funil de separação e proceder a extração mediante a homogeneização manual da mistura formada (água/solvente), durante 2 min de agitação, permitindo a saída dos vapores;
- Aguardar a completa separação das fases, por aproximadamente 5 min;
- Drenar a fase orgânica para um balão volumétrico de 50 mL, utilizando um funil de vidro contendo no seu interior um papel filtro Whatman nº 41, com 10 g de sulfato de sódio anidro P.A, a fim de reter a água remanescente na fase orgânica;

- Repetir o processo de extração com as duas parcelas de solvente remanescentes de 15 mL;
- Avolumar o balão de 50 mL com o solvente;
- Realizar a leitura da amostra no equipamento Horiba.

A eficiência de extração obtida no processo foi calculada pela Equação 7 (mencionada anteriormente para o efluente sintético):

$$\text{Eficiência de extração (\%)} = \frac{(\text{concentração inicial} - \text{concentração final})}{\text{concentração inicial}} \cdot 100 \quad (7)$$

Em virtude do seu elevado custo, o solvente S-316 utilizado nas análises é recuperado ao final do processo para que possa ser reutilizado em análises futuras. A recuperação é realizada em uma coluna de adsorção com carvão ativado e alumina e uma membrana separadora de água.

Ressalta-se que o valor de TOG determinado por espectrofotometria não é a metodologia padrão de análise para verificação do efluente quanto as normas de descarte. Esta abordagem foi utilizada como uma ferramenta rápida de acompanhamento e avaliação das variáveis empregadas no processo.

3.6.3 Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas GC-MS

Amostras de água produzida real foram analisadas por cromatografia gasosa com o objetivo de identificar compostos orgânicos presentes antes e depois do tratamento pela técnica de extração líquido-líquido.

O extrato obtido após a extração realizada de acordo com método gravimétrico 5520-B é pesado e reconstituído em n-hexano (>99,9%), proporcionalmente, para obter-se uma amostra com concentração de 500 mg/L. As análises químicas foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent 7890A GC System) acoplado a espectrometria de massas GC-MS (Agilent 5975C inert MSD with Triple Axis Detector) com Hélio como gás de arraste (1 mL/min) em uma coluna HP-5MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm) com método de injeção *splitless*.

As análises no GC foram realizadas considerando uma temperatura inicial da coluna de 40°C por 0,5 minutos, seguido do aumento para 300°C (a uma taxa de 4°C/min) e mantido

por 5 minutos. A interface para a espectrometria de massas foi mantida em 280°C e a temperatura da fonte de íons em 230°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados está organizada de acordo com o modo de operação do processo de extração líquido-líquido (batelada ou contínuo) e de acordo com o tipo de efluente tratado (sintético ou real).

4.1 ENSAIOS REALIZADOS EM BATELADA

4.1.1 Água produzida sintética

4.1.1.1 Solventes *n*-hexano e *n*-heptano

Os solventes de extração, *n*-hexano ($T_{eb} = 68^{\circ}\text{C}$) e *n*-heptano ($T_{eb} = 98^{\circ}\text{C}$), foram avaliados pela metodologia de Taguchi para rastrear a eficiência do processo de extração sob diferentes condições operacionais de temperatura, pH e proporção de solvente. As variáveis selecionadas foram avaliadas em diferentes níveis, conforme apresentado na Tabela 10. A concentração inicial de $[\text{AN}]_0$ e o tempo de agitação foram mantidos em 500 mg/L e 6 s, respectivamente. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 11 e na Tabela 12. A temperatura para o *n*-hexano foi limitada a 45°C devido à significativa volatilidade do solvente acima deste valor.

Tabela 10 - Planejamento experimental Taguchi para o *n*-hexano e *n*-heptano como fluidos extratores.

n-hexano						
Nível	Temperatura (°C)	Remoção média (%)	Proporção (%)	Remoção média (%)	pH	Remoção média (%)
1	25	16	1	16	2	30
2	35	22	2	16	4	20
3	45	18	5	24	6	5
n-heptano						
Nível	Temperatura (°C)	Remoção média (%)	Proporção (%)	Remoção média (%)	pH	Remoção média (%)
1	25	8	1	9	2	34
2	35	11	2	14	4	24
3	45	23	5	18	6	4
4	55	22	10	25	8	3

Tabela 11 - Resultados do planejamento experimental Taguchi para o n-hexano como fluido extrator.

Ensaio	Proporção (%)	Temperatura (°C)	pH	Remoção (%)
1	1	25	2	27,6 ± 0,7
2	1	35	4	17,8 ± 1
3	1	45	6	2 ± 2
4	2	25	4	16 ± 3
5	2	35	6	9 ± 5
6	2	45	2	25 ± 1
7	5	25	6	5,7 ± 0,9
8	5	35	2	38,8 ± 0,3
9	5	45	4	27 ± 1

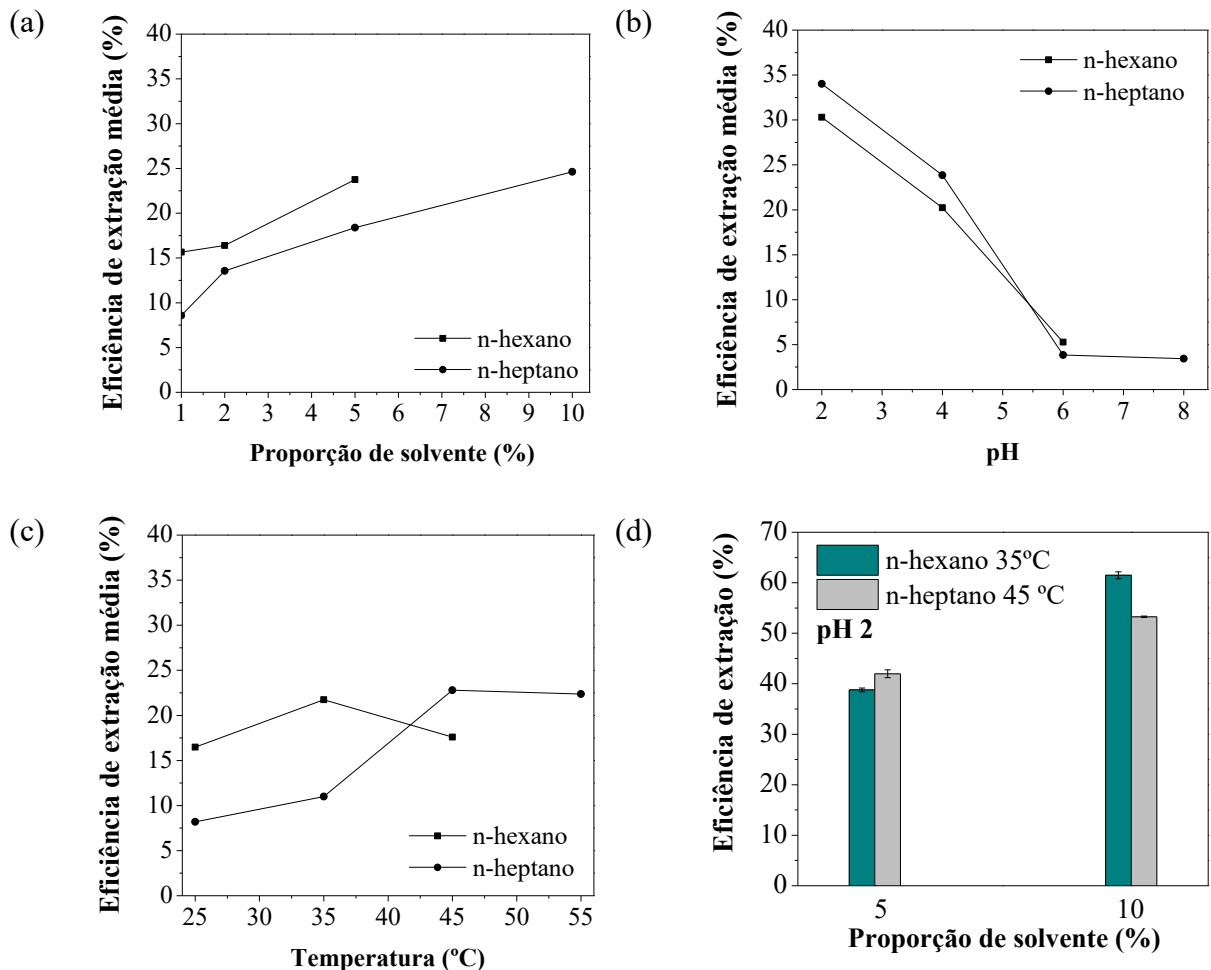
Tabela 12 - Resultados do planejamento experimental Taguchi para o n-heptano como fluido extrator.

Ensaio	Proporção (%)	Temperatura (°C)	pH	Remoção (%)
1	1	25	2	14 ± 7
2	1	35	4	9 ± 4
3	1	45	6	5 ± 1
4	1	55	8	3,2 ± 0,5
5	2	25	4	16 ± 9
6	2	35	2	28,6 ± 0,7
7	2	45	8	3 ± 4
8	2	55	6	6,9 ± 0,1
9	5	25	6	1 ± 1
10	5	35	8	3 ± 4
11	5	45	2	41,9 ± 0,8
12	5	55	4	28 ± 2
13	10	25	8	2 ± 3
14	10	35	6	6,4 ± 0,20
15	10	45	4	42 ± 3
16	10	55	2	52 ± 2

Analisando a eficiência média de remoção para os fatores estudados na Figura 21, observa-se uma tendência de aumento à medida que a concentração de n-hexano e n-heptano aumentam (Fig. 21-a) e o pH diminui (Fig. 21-b). Para temperatura (Fig. 21-c), a análise de dados exhibe respostas dispersas para ambos os solventes, indicando 35°C como a temperatura ótima para n-hexano, e um leve aumento na eficiência de extração acima de 45°C para o n-heptano, alcançando um platô. A obtenção de eficiências médias de remoção levemente superiores na utilização de n-hexano, em comparação com o n-heptano, podem ser atribuídas à

maior afinidade do AN com o solvente, bem como à menor solubilidade do n-hexano na água, promovendo uma maior interação com o soluto.

Figura 21 - Eficiência de remoção média em função da (a) proporção de solvente, (b) pH e (c) temperatura para n-hexano e n-heptano como solventes extratores. As condições ótimas são ilustradas na figura (d).



Das tendências discutidas observadas na Tabela 11, pode-se definir como condição ótima para o n-hexano como solvente de extração a proporção de 5%, pH 2 e 35°C, a qual foi validada (utilizando essas condições) obtendo-se uma eficiência de extração de $38,8 \pm 0,3\%$ (Fig. 21-d e ensaio 8). A análise utilizando n-heptano como solvente de extração indica como condição ótima, determinada através das médias (Figura 21), a proporção de 10% de fluido extrator, pH 2 e a temperatura de 45°C resultando em uma eficiência de $53,2 \pm 0,2\%$, obtida em um ensaio adicional (Fig. 21-d). Como foi observada uma tendência de aumento da eficiência do processo conforme o teor de solvente aumenta, testes complementares também foram

realizados com n-hexano aumentando a proporção do solvente para 10%, obtendo-se uma eficiência de extração de $61,5 \pm 0,7\%$ (Fig. 21-d).

A interação da temperatura e do pH em função da proporção de solvente empregada no processo de extração é apresentada na Figura 22 e na Figura 23, respectivamente. Do ponto de vista industrial, é mais interessante operar na faixa de temperatura natural das correntes da plataforma de extração de petróleo, que varia de campo para campo, e no pH próximo da água real produzida (aproximadamente 8). Na Figura 22, a análise das curvas de eficiência de extração mostra que a temperatura é um parâmetro pouco sensível, com elevadas eficiências de remoção, permitindo um intervalo de variabilidade de 5°C, desde que utilizado em conjunto com maiores proporções de solvente. A diminuição na eficiência do processo à temperatura de 45°C para o n-hexano pode estar relacionada à proximidade do ponto de ebulição do solvente, onde as perdas por evaporação podem comprometer o rendimento da extração. De acordo com a Figura 23, as curvas de eficiência de extração obtidas para a variação do pH indicam que o seu aumento compromete significativamente a remoção dos ANs, com uma queda significativa para valores de $\text{pH} > 4$, sendo este comportamento atribuído à diminuição da solubilidade dos ANs no solvente nessas condições.

Figura 22 - Curvas de eficiência de extração em função da temperatura e de diferentes proporções de solvente para (a) n-hexano e (b) n-heptano.

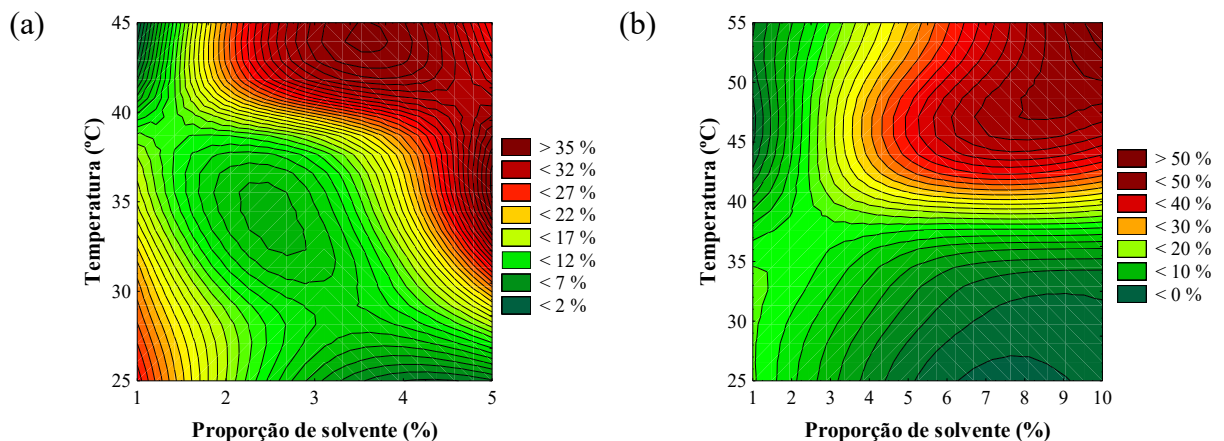
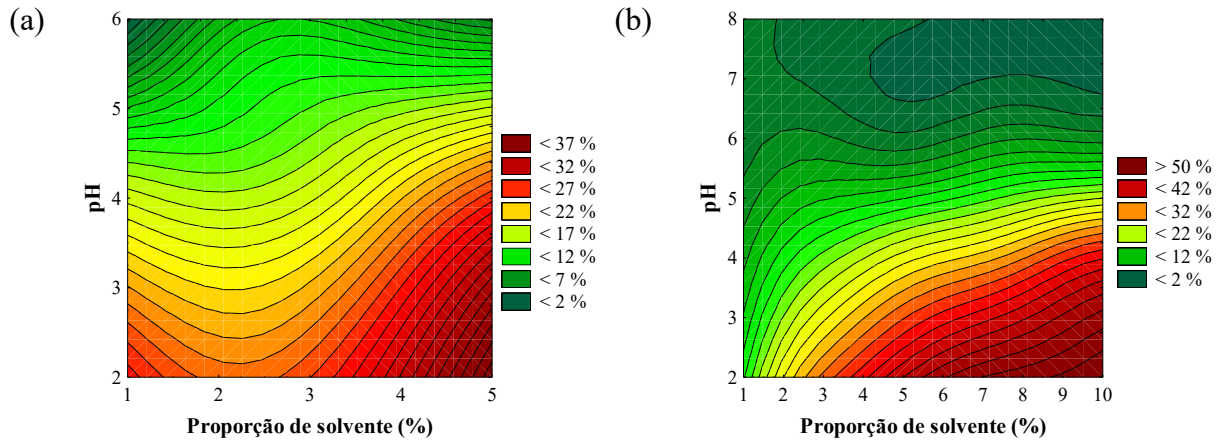


Figura 23 - Curvas de eficiência de extração em função do pH e de diferentes proporções de solvente para (a) n-hexano e (b) n-heptano.



4.1.1.2 Condensado

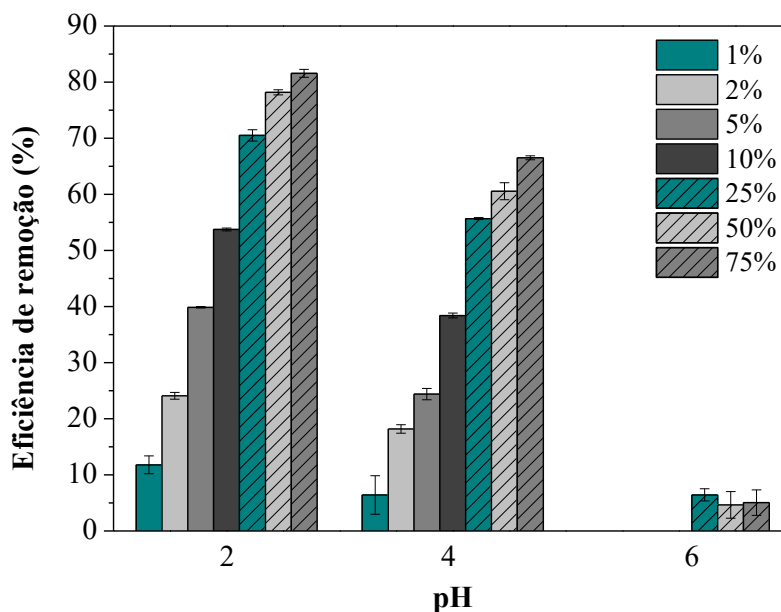
Como discutido anteriormente, o condensado representa uma excelente alternativa de fluido extrator para a implementação prática da técnica de extração líquido-líquido no tratamento da água produzida de petróleo, uma vez que pode ser obtido na própria plataforma durante as operações de extração de óleo e regenerado ou descartado na linha de processamento. A fim de avaliar a eficiência do condensado como fluido de extração, foram avaliadas diferentes condições operacionais de pH, proporção de solvente, tempo de agitação e concentração inicial de AN, utilizando diferentes desenhos experimentais para abranger a análise de todos esses parâmetros. Tendo em vista a volatilidade do pentano, um dos fluidos que compõem o condensado, a temperatura do processo foi fixada à temperatura ambiente (25°C).

Inicialmente foi realizado um rastreamento da eficiência do solvente ao avaliar o seu uso em diferentes proporções (%) e valores de pH da AP, conforme apresentado na Tabela 13. Nesta etapa mantiveram-se constantes a concentração inicial $[AN]_0$ em 500 mg/L e o tempo de agitação em 6 s (a fim de comparar este rendimento com os ensaios realizados com os demais solventes). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 24.

Tabela 13 - Desenho experimental para o rastreamento do condensado como fluido extrator.

Parâmetro avaliado	Valor						
pH	2	4	6				
Proporção de solvente (%)	1	2	5	10	25	50	75

Figura 24 - Resultados do rastreamento do condensado como fluido extrator.

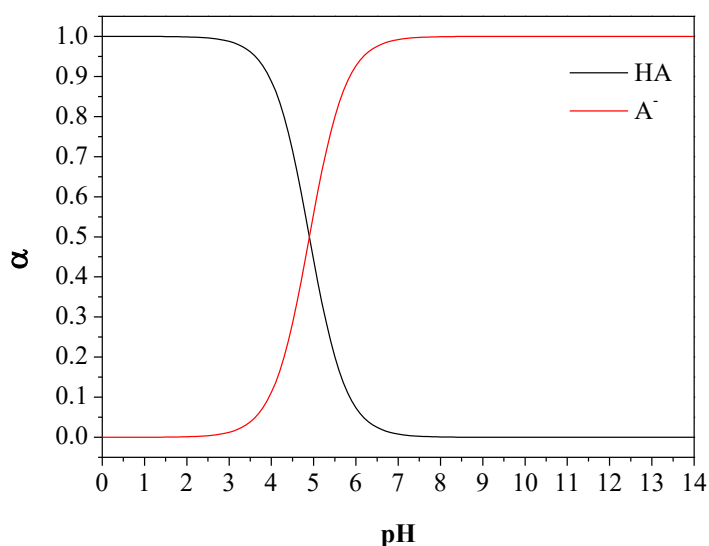


Conforme observado nos ensaios anteriores com os demais fluidos extratores avaliados, a maior eficiência de extração é alcançada pela utilização da maior concentração de solvente (75%) e do menor pH (2), atingindo 81,6% de remoção. Este comportamento foi comum entre todos os solventes avaliados tendo em vista que o pH está diretamente relacionado a solubilidade do AN na fase orgânica, através do equilíbrio de protonação e desprotonação dos ácidos. Em valores de pH maiores, os ANs encontram-se na forma dissociada, os íons não se distribuem na fase orgânica e são preferencialmente solúveis na fase aquosa. Dessa forma, pode-se elencar o pH como o parâmetro mais influente na eficiência deste processo de extração.

Conforme ilustrado na Figura 25, em pH menor ou igual a 2, 100% do padrão de AN avaliado encontra-se na sua forma protonada e mais solúvel na fase orgânica, o que justifica a queda do rendimento do processo com o aumento do pH do sistema. Esse fator é ainda mais relevante tratando-se de ácidos de cadeias menores (como é o caso do ácido ciclohexanocarboxílico utilizado como padrão de AN nas análises), dificultando o processo de extração. Observa-se que, para aplicar esta metodologia de extração líquido-líquido em um pH na faixa de 4, por exemplo, a quantidade de solvente necessária para se obter a mesma eficiência de extração obtida em pH 2 é aproximadamente duas vezes maior (Figura 24). E apesar da utilização do pH 2 como condição de operação industrial ser pouco viável, devido a corrosão e ao elevado consumo de reagentes, ele ainda será considerado nas próximas etapas de investigação do processo de extração, a fim de mapear o comportamento desta espécie de AN na AP no cenário mais favorável para sua remoção.

De maneira geral, ao analisar a proporção de fluido extrator utilizado, pode-se considerar que a extração com o condensado tenha alcançado o seu auge na proporção de 25% em pH 2, com 70,52% de remoção, uma vez que a utilização de uma concentração de solvente de 75% (3 vezes maior) proporcionou pouco ganho na eficiência de extração ($\pm 10\%$). Na disponibilidade de fluido extrator, pode ser mais eficiente realizar extrações sucessivas de uma mesma amostra com uma concentração de solvente de 25% e obter percentuais de remoção maiores do que os alcançados com a concentração 75% de solvente em uma única etapa de extração.

Figura 25 - Equilíbrio químico entre o ácido naftênico ciclohexanocarboxílico na forma protonada (HA) e desprotonada (A⁻).



Para avaliar parâmetros como a concentração inicial de AN na AP, o tempo de agitação em que as fases são submetidas e como eles interagem com os demais parâmetros previamente avaliados, foi realizado um planejamento Taguchi adicional para rastrear a performance do condensado quanto utilizado em baixas proporções (até 10%), conforme a Tabela 14. Este planejamento permite mapear o comportamento do processo de extração tanto nos casos em que a AP possui naturalmente uma baixa concentração inicial de AN quanto no cenário de extrações sucessivas, onde a concentração inicial da AP varia entre a sequência dos processos de extração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15 e na Figura 26.

Tabela 14 - Planejamento experimental Taguchi para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e tempos de agitação.

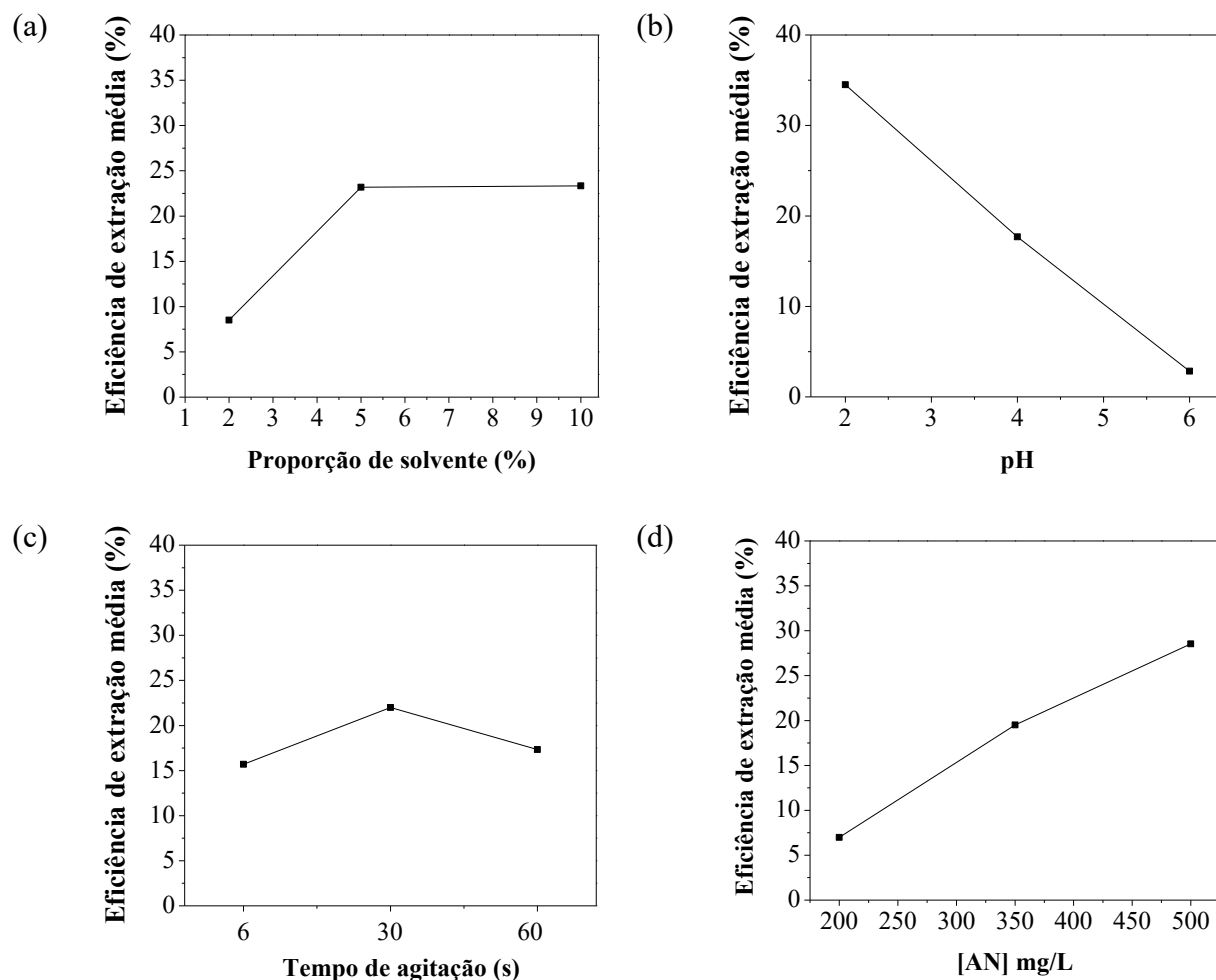
Condensado								
Nível	[AN] ₀ (mg/L)	Remoção média (%)	Proporção (%)	Remoção média (%)	pH	Remoção média (%)	Tempo de agitação (s)	Remoção média (%)
1	200	7	2	9	2	35	6	16
2	350	20	5	23	4	18	30	22
3	500	29	10	23	6	3	60	17

Tabela 15 - Resultados do planejamento experimental Taguchi para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e tempos de agitação.

Ensaio	Proporção (%)	pH	[AN] ₀ (mg/L)	Tempo (s)	Remoção (%)
1	2	2	200	6	10,7 ± 0,6
2	2	4	350	30	12,7 ± 0,2
3	2	6	500	60	2 ± 3
4	5	2	350	60	39,5 ± 0,5
5	5	4	500	6	30,1 ± 0,3
6	5	6	200	30	0,00
7	10	2	500	30	53 ± 1
8	10	4	200	60	10 ± 2
9	10	6	350	6	6 ± 4

A eficiência de extração média obtida nos ensaios utilizados com o condensado como solvente extrator (Figura 26) apresenta uma tendência muito similar à observada nos ensaios realizados com o n-hexano e o n-heptano. Observa-se o aumento do desempenho do processo à medida que a concentração do solvente aumenta, o pH diminui e na presença de uma maior concentração inicial de AN. Com relação ao tempo em que as fases são sujeitas a agitação, os a análise pelo método de Taguchi indica o tempo de 30 s de agitação como a condição ótima, embora a diferença entre as eficiências médias de remoção para os outros tempos avaliados seja pequena.

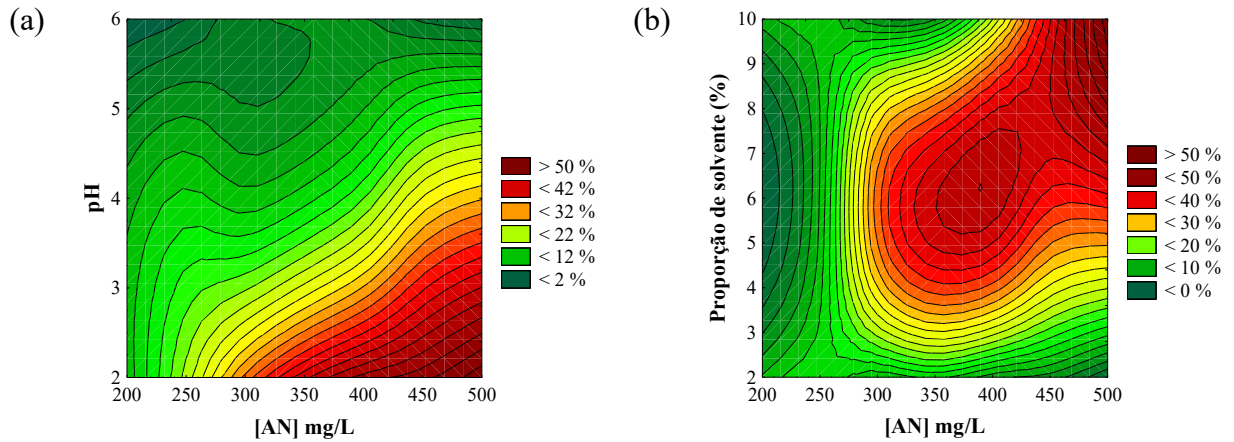
Figura 26 - Eficiência de remoção média em função da (a) proporção de solvente, (b) pH, (c) tempo de agitação e (d) concentração de AN para o condensado como solvente extrator.



A partir das tendências indicadas pelo método de Taguchi, a condição ótima é validada ao empregar 10% de fluido extrator, em pH 2, com $[AN]_0 = 500$ mg/L e 30 s de agitação, obtendo uma eficiência de extração de $53 \pm 1\%$ (ensaio 7).

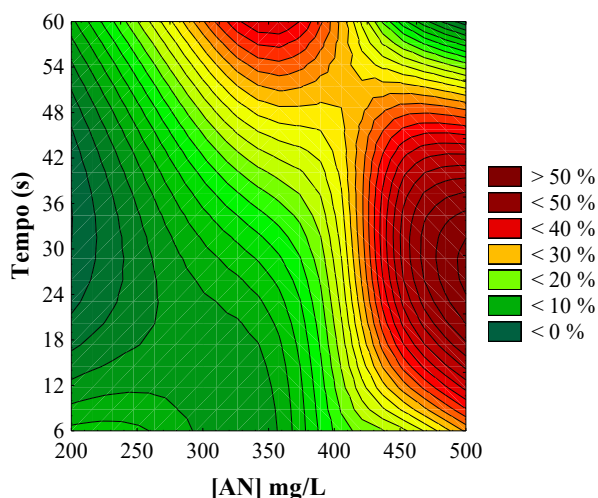
O transporte do soluto de uma fase para a outra fase é proporcional ao potencial químico do soluto nas fases. Nesta direção, pela análise da Figura 27 (a-b), observa-se que a diminuição deste gradiente (comparado a concentração inicial, $[AN]_0 = 500$ mg/L) tem um grande impacto na eficiência de remoção de AN, comparado aos demais parâmetros avaliados. Nota-se que a eficiência de remoção para o caso contendo uma $[AN]_0 = 200$ mg/L alcançou o valor máximo de $10 \pm 2\%$ em pH 4 e na maior proporção de solvente avaliada nos ensaios (10%). Em contrapartida, comparado ao caso anterior, na $[AN]_0 = 350$ mg/L os resultados não foram expressivamente prejudicados.

Figura 27 - Curvas de eficiência de extração em função de (a) diferentes concentrações iniciais de AN na AP e de (b) valores de pH.



A espessura dos filmes difusórios na interface das fases depende da velocidade de agitação das fases, do tipo de agitador utilizado, da viscosidade e da densidade de ambas as fases. A espessura deste filme é inversamente proporcional à energia mecânica fornecida por meio de agitação. Com isso, buscou-se avaliar se o tempo em que estas fases são submetidas a agitação influencia a eficiência do processo. De acordo com a Figura 28, há uma leve tendência a maiores eficiências de remoção ao submeter as fases ao tempo de 30 s de agitação. Porém, de acordo com os ensaios anteriores (n-hexano/n-heptano/condensado), observa-se que o mesmo rendimento do processo de extração foi obtido para o tempo de agitação de 6 s, com 10% de solvente, pH 2 e $[AN]_0 = 500 \text{ mg/L}$, em $53,7 \pm 0,3\%$ (Figura 24), sugerindo que o tempo de 6 s seja suficiente para alcançar a saturação do solvente e o equilíbrio do sistema. Em contrapartida, sugere-se que este parâmetro seja também investigado em um sistema vedado, onde pode-se descartar a perda por evaporação, o que justificaria a queda na eficiência em 60 s de agitação.

Figura 28 - Curvas de eficiência de extração em função de diferentes concentrações iniciais de AN na AP e de tempos de agitação.



Sequencialmente, um planejamento Taguchi adicional foi realizado para avaliar a performance do condensado, agora presente em altas proporções (25-75%), frente a diferentes concentrações iniciais de AN na AP, conforme elencado na Tabela 16. Visto que o tempo de agitação não exerceu significativa influência na eficiência de extração, este parâmetro não foi novamente variado. Estes ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a hipótese de que a realização de extrações sucessivas de uma mesma amostra, com menores proporções de solvente (até 25%), seja mais vantajosa que a utilização de uma maior proporção de solvente (75%) em uma única etapa de extração. Nesta etapa, utilizou-se o tempo de agitação em 30 s (seguindo a tendência anteriormente observada) para todos os ensaios. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17 e na Figura 29.

Tabela 16 - Planejamento experimental para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e elevadas concentrações de solvente.

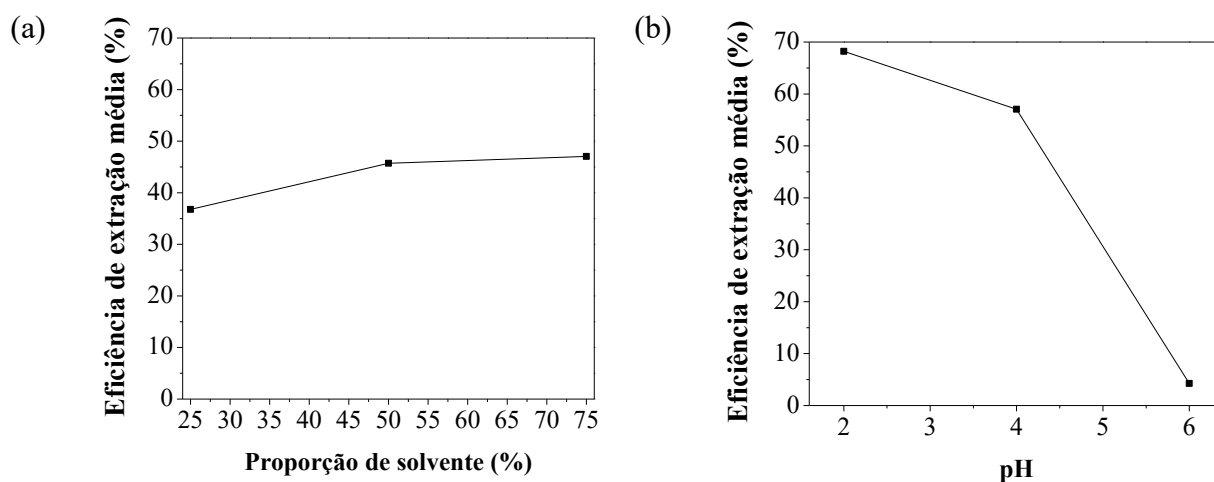
Condensado						
Nível	[NA] ₀ (mg/L)	Remoção média (%)	Proporção (%)	Remoção média (%)	pH	Remoção média (%)
1	200	36	25	37	2	68
2	350	44	50	46	4	57
3	500	50	75	47	6	4

Tabela 17 - Resultados obtidos para o condensado como fluido extrator, com diferentes concentrações iniciais de AN na AP e elevadas concentrações de solvente.

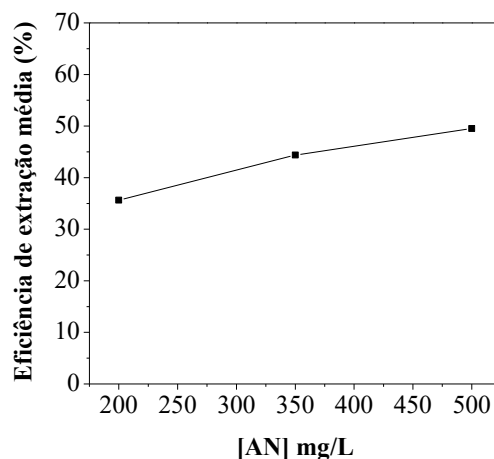
Ensaio	Proporção (%)	pH	[AN] ₀ (mg/L)	Remoção (%)
1	25	2	200	48,9 ± 0,6
2	25	4	350	55,2 ± 0,7
3	25	6	500	6 ± 1
4	50	2	350	74,2 ± 0,4
5	50	4	500	61 ± 1
6	50	6	200	2 ± 1
7	75	2	500	81,6 ± 0,7
8	75	4	200	55,6 ± 0,4
9	75	6	350	3,9 ± 0,6

De acordo com a Figura 29, analisando a remoção média, observa-se que a eficiência de extração aumenta à medida que a proporção de solvente aumenta, atingindo um *plateau* a partir da proporção de 50% de solvente. Além disso, observa-se que a eficiência de remoção é favorecida à medida que o pH diminui e a concentração inicial de AN aumenta.

Figura 29 - Eficiência de remoção média em função da (a) proporção de solvente, (b) pH e (c) concentração inicial de AN para o condensado como solvente extrator.

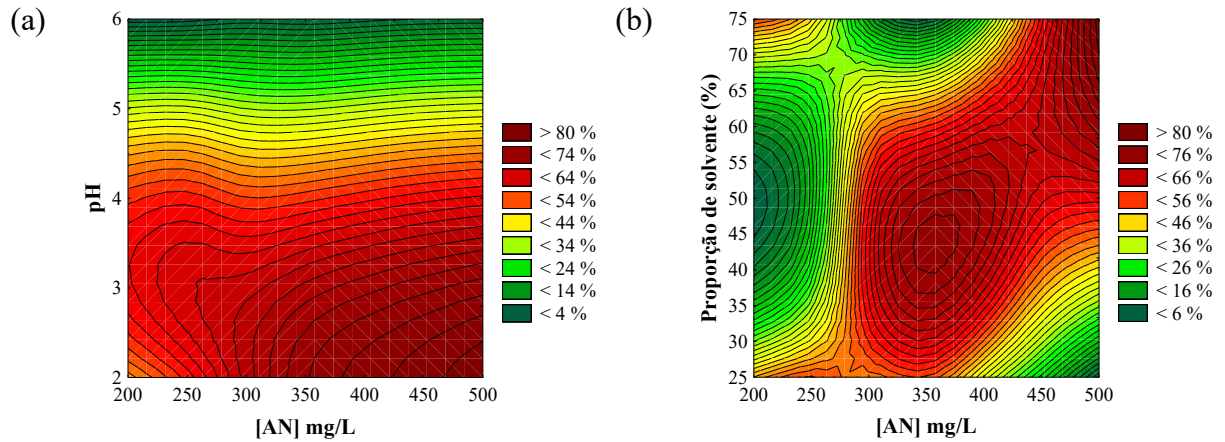


(c)



As tendências observadas na Figura 29 sugerem como condição ótima, posteriormente validada, a utilização da proporção de 75% de fluido extrator em pH 2 com $[AN]_0 = 500$ mg/L, obtendo uma eficiência de remoção de $81,6 \pm 0,7\%$ (teste 7). Entretanto, conforme ilustrado na Figura 30, na presença de maiores proporções de solvente, observa-se que o impacto do gradiente de concentração é significativamente menor em comparação com o caso anterior (Figura 27). Além disso, o aumento da proporção de solvente favoreceu significativamente o desempenho do processo nos casos que avaliaram um maior valor de pH. Pela utilização da proporção de 25% de fluido extrator, foi obtido para a $[AN]_0 = 200$ mg/L e pH 2 aproximadamente 50% de eficiência de extração e 55% para a $[AN]_0 = 350$ mg/L e pH 4 (ver Figura 30-b). Em termos práticos, estes resultados demonstram que o uso de maiores proporções de solvente pode permitir que o processo mantenha satisfatórias eficiências de extração mesmo em condições onde o pH é mais elevado ou quando a concentração de poluentes na amostra é baixa (caso o processo seja aplicado como uma etapa de polimento, por exemplo). Por fim, as análises também reforçam a hipótese de uma maior vantagem na utilização de proporções de solvente até 25% em cenários de sucessivas etapas de extração.

Figura 30 - Curvas de eficiência de extração em função de diferentes concentrações iniciais de AN na AP para o (a) pH e (b) elevadas concentrações de solvente.



Em um sistema de extração líquido-líquido, a distribuição do soluto entre as fases é representada pelo coeficiente de partição (k), que pode ser obtido por diferentes metodologias (STRENG, 2001). Para determinar a distribuição do padrão de AN entre a fase aquosa e o condensado, foi utilizado no processo de extração uma proporção de fluido extrator e água de 1:1, com AP contendo diferentes concentrações iniciais de AN e valores de pH, conforme apresentado na Tabela 18. Os resultados obtidos para a eficiência de extração e para o coeficiente de distribuição estão apresentados na Figura 31 e na Figura 32, respectivamente.

Tabela 18 - Desenho experimental para a obtenção do coeficiente de partição do AN entre a AP e o solvente condensado.

Parâmetro avaliado	Valor			
[AN] ₀ (mg/L)	200	350	500	
pH	2	4	6	8

Figura 31 - Eficiência de remoção de AN utilizando o condensado como fluido extrator na proporção de 100%.

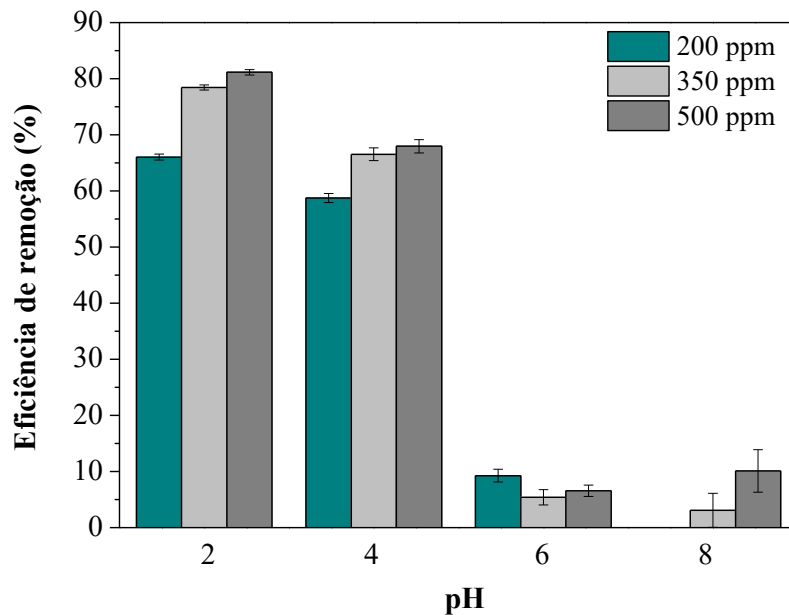
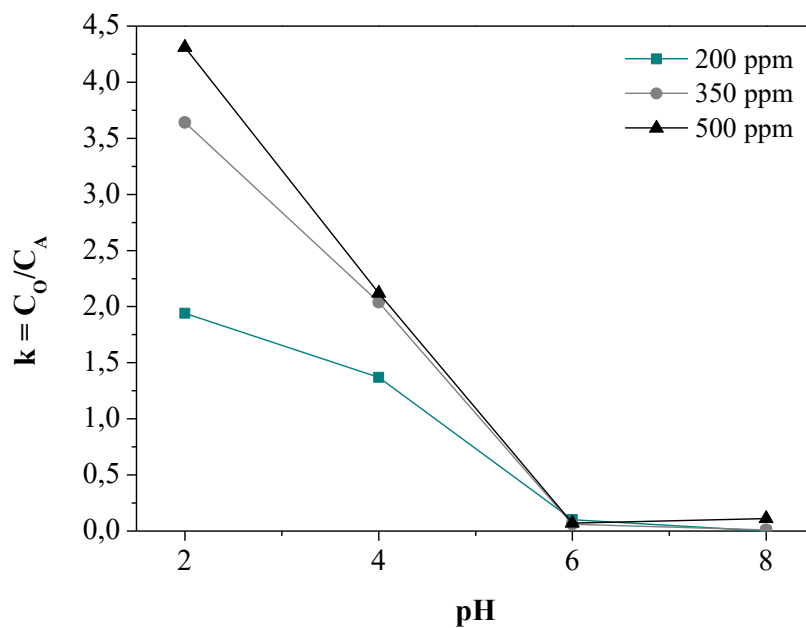


Figura 32 - Coeficiente de partição do AN utilizando o condensado como fluido extrator na proporção de 1:1.



De acordo com a Figura 31 e Figura 32, o coeficiente de partição varia significativamente em função do pH do sistema, sendo este padrão de AN pouco disponível para extração (devido à baixa solubilidade na fase orgânica) em valores de pH acima de 6. Seguindo o comportamento observado nos ensaios anteriores, com a proporção de solvente de 100%, o melhor rendimento também foi obtido no sistema com a maior concentração de AN na água produzida e o menor pH, onde aproximadamente 81% foi transferido para a fase orgânica.

Além disso, comparando este ensaio aos anteriores, observa-se que o aumento da proporção do solvente utilizado para a proporção de 100% oferece ganhos ao processo de extração líquido-líquido quando empregado em concentrações iniciais de AN menores. Em uma $[AN]_0 = 200$ mg/L, por exemplo, 66% foi transferido para a fase orgânica em pH 2. Ao plotar os dados de partição, é possível observar como ocorre a distribuição do AN nas fases e estimar este comportamento em outros valores de pH não pontualmente avaliados nos ensaios experimentais (dentro dos limites empregados).

Após o rastreamento da eficiência do processo de extração líquido-líquido frente a proporção de solvente utilizada, o pH, a agitação e a concentração inicial de AN presente na amostra, foi avaliada a influência da concentração de sal (NaCl) presente na AP. Tendo em vista que cada plataforma de extração de petróleo gera uma AP com diferentes características, esta pode tanto apresentar uma baixa concentração de sal (próxima à água do mar, por exemplo) quanto concentrações muito elevadas (como a AP proveniente da extração do pré-sal) GABARDO (2007), e o efeito desta concentração pode impactar diretamente a performance do processo de extração líquido-líquido (vide item 2.2.6). Dessa forma, além dos resultados obtidos previamente para a $[NaCl] = 100$ g/L, o processo de extração foi avaliado considerando APs com $[NaCl] = 50$ e 200 g/L, nas proporções de solvente de 5, 10, 25 e 100% (sendo esta última empregada na avaliação do coeficiente de partição) em pH 2 e 4. Nesta etapa mantiveram-se constantes a concentração inicial $[AN]_0$ em 500 mg/L e o tempo de agitação em 30 s. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33 e na Tabela 19.

Figura 33 - Efeito da concentração de sal na eficiência de extração.

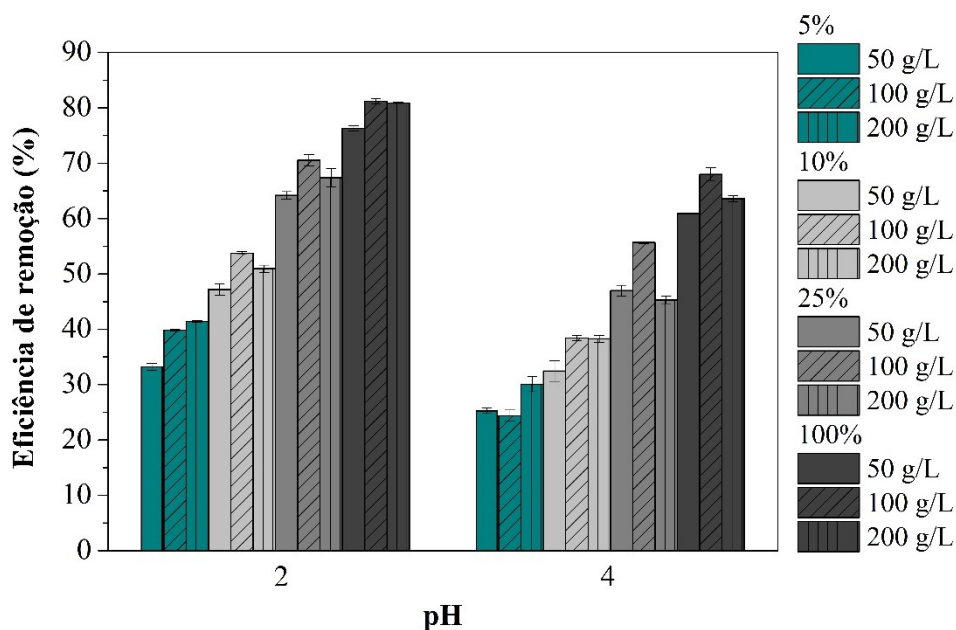


Tabela 19 - Avaliação do coeficiente de partição em diferentes concentrações de sal.

Concentração de NaCl (g/L) na água produzida	pH	k = C _O /C _A
50	2	3,2
	4	1,6
100	2	4,3
	4	2,1
200	2	4,2
	4	1,7

Conforme relatado na literatura, em um sistema de extração líquido-líquido comum, a presença de sal na água leva a formação de espécies de alto peso molecular, comparadas com as espécies sem sal. A introdução ou a alteração da concentração de um eletrólito nesse sistema leva ao estabelecimento de um novo ponto de equilíbrio, gerando assim, um novo coeficiente de partição (SCHULTE *et al.*, 1998). Dessa forma, comparado a um sistema sem sal, a presença de sal na água leva a uma redução na estabilidade da emulsão formada durante a etapa da extração e, possivelmente, o aumento da eficiência de remoção.

Observa-se na Figura 33 que, de maneira geral, o aumento da concentração de sal da amostra de 50 g/L para 100 g/L leva a um efeito *salting out*, onde é alcançado um aumento na eficiência de extração do ácido ciclohexanocarboxílico. No entanto, a esperada tendência de aumento da eficiência de extração conforme o aumento da concentração de sal do meio (entre 50 < 100 < 200 g/L) foi interrompida ao avaliar o aumento concentração para 200 g/L de NaCl. Neste último caso foi observado uma pequena diminuição no coeficiente de partição e na eficiência de extração. A possível intensificação na formação de carboxilatos na concentração de sal de 200 g/L, que permanecem na fase aquosa e migram para a interface, pode ter afetado as propriedades da emulsão e dificultado o processo de extração, o que pode justificar a queda da performance do processo nestes casos (CHOU; TANIOKA; TSENG, 2002). Ainda assim, embora pequenas variações tenham sido observadas pela variação da concentração de NaCl na AP, de uma forma geral, os resultados sugerem que a eficiência do processo de extração líquido-líquido é pouco influenciada pela concentração de sal que pode ser encontrada no efluente real, no intervalo avaliado.

4.1.1.3 Ensaios comparativos: condensado, n-hexano, n-heptano e literatura

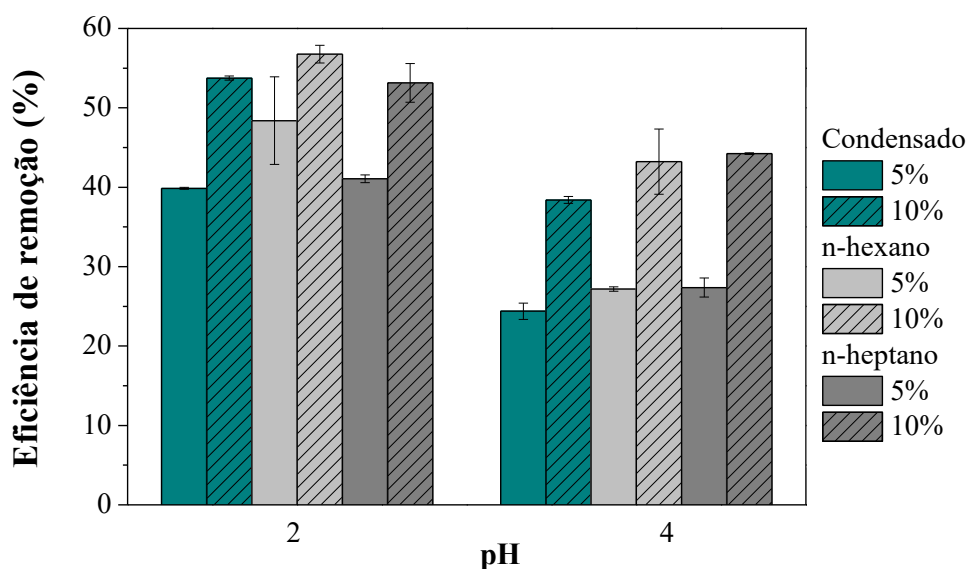
Após verificar individualmente a performance de cada fluido extrator, foi realizado um estudo comparativo entre a eficiência de extração dos diferentes solventes nas mesmas condições operacionais, conforme apresentado na Tabela 20. Tendo em vista a volatilidade do

n-pentano, um dos fluidos que compõem o condensado, a temperatura dos ensaios foi mantida em 25°C/ambiente. Para esta análise, também se mantiveram constantes a concentração inicial de $[AN]_0$ em 500 mg/L e o tempo de agitação em 6 s (utilizado nos planejamentos iniciais). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 34.

Tabela 20 - Desenho experimental para estudo comparativo entre a eficiência de extração dos diferentes solventes nas mesmas condições operacionais.

Parâmetro avaliado	Valor	
pH	2	4
Proporção de Solvente (%)	5	10

Figura 34 - Comparação da eficiência de extração de AN obtida entre os diferentes solventes, avaliados nas mesmas condições operacionais.



De acordo com a Figura 34, os diferentes fluidos extratores apresentam comportamentos muito semelhantes em todas as condições avaliadas, atingindo o patamar médio de 53% de rendimento, na proporção de 10% e em pH 2. Além disso, os dados obtidos pela comparação dos solventes nestas condições confirmam que a variação da temperatura exerce pouca influência sobre a eficiência de extração, conforme sugerido anteriormente. Observa-se que a utilização de uma temperatura de 25°C no processo alcançou uma eficiência de remoção muito próxima da eficiência observada nas demais temperaturas determinadas como ótimas para o n-heptano (45°C) e o n-hexano (35°C), nas respectivas concentrações de solvente e pH.

Previamente, Huang et al., (2016) investigaram a eficiência do processo de extração líquido-líquido aplicado a remoção de ANs da água produzida utilizando seis solventes

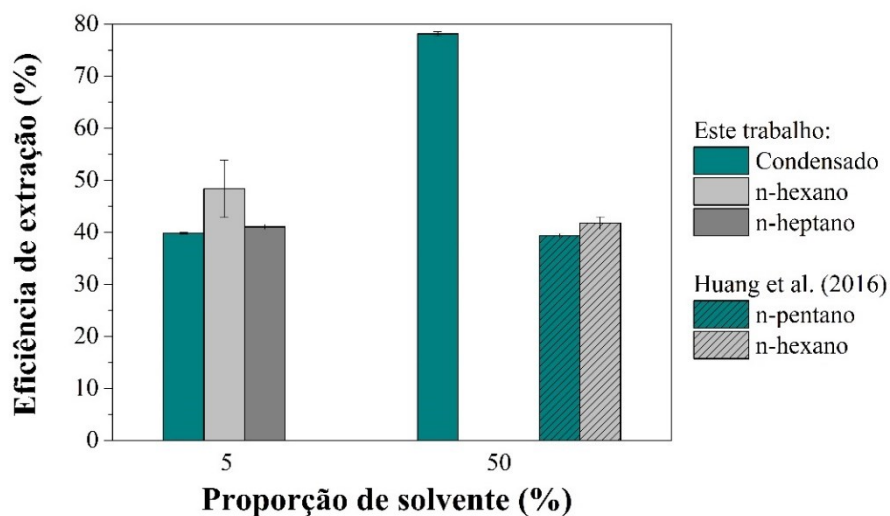
orgânicos (incluindo n-pentano e n-hexano) em diferentes faixas de pH (2; 8,5; 12), considerando uma razão volumétrica de AP para solvente de 2:1. Em síntese, na metodologia empregada pelos autores, após a agitação das fases, a camada de solvente orgânico foi separada da água, evaporada e a matéria restante foi reconstituída em acetonitrila para quantificação das espécies de ANs. As amostras foram analisadas por UPLC-TOF-MS (*Ultra-High Performance Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry*) com a fonte de ionização por eletro-spray (*electrospray ionization source*, ESI). As principais diferenças entre a pesquisa realizada pelo autor e o presente trabalho são elencadas na Tabela 21.

Tabela 21 - Comparação entre este trabalho e de Huang et al., (2016).

Parâmetro	Este trabalho	Huang et al., 2016
Matriz de água produzida	Sintética	Real
Espécie de AN	O ₂ -NA (C ₇ H ₁₂ O ₂)	O ₂ -NA (12 ≤ C ≤ 22)
Método de análise	FTIR	UPLC-TOFMS

Embora diferenças significativas sejam observadas entre os objetivos e metodologias aplicadas em ambos os trabalhos, algumas análises comparativas podem ser feitas sobre as eficiências de extração obtidas em cada caso (Figura 35). Para extração em pH 2 (melhores resultados esperados), Huang et al. (2016) observaram maiores eficiências de extração para todas as espécies de ANs, com n-pentano e n-hexano alcançando a capacidade de extração de 39,4% e 41,8%, respectivamente. No entanto, tendo em vista que o autor avaliou ANs com grandes cadeias de carbono e uma elevada proporção de solvente, seria esperado um maior rendimento no processo de extração, uma vez que essas espécies são mais solúveis na fase orgânica em comparação com ANs de cadeias curtas. Utilizando a mesma concentração de solvente, o presente trabalho alcançou uma eficiência de extração de 78,18%, que é ainda mais relevante considerando a espécie de AN avaliada (C₇H₁₂O₂). Além disso, para alcançar a eficiência de extração na mesma ordem de magnitude observada por Huang et al., (2016), apenas 5% de solvente (10 vezes menos) seriam necessários seguindo a metodologia de extração aplicada neste trabalho.

Figura 35 - Comparação das eficiências de extração obtidas neste trabalho e por Huang et al. (2016).



4.1.1.4 Considerações gerais referentes aos ensaios realizados em batelada com o efluente sintético

A partir dos ensaios em batelada, dentre os diversos parâmetros investigados, foi possível elencar os principais parâmetros influentes no processo de extração líquido-líquido de forma direcionar os estudos seguintes, considerando o efluente real e o sistema de extração e separação em modo contínuo no MDIF.

Na faixa de operação estudada, a temperatura, o tempo de agitação e a concentração de sal presente no efluente exerceram pouca influência sobre o desempenho do processo de extração líquido-líquido de ANs. Além disso, dentre os diferentes solventes avaliados, não foi observada significativa variação entre os rendimentos obtidos e estudos adicionais podem ser conduzidos a fim de comparação, destacando-se o condensado como uma excelente alternativa de solvente para a implementação prática desta técnica na indústria de petróleo. Em contrapartida, a proporção de solvente utilizada e o pH do meio influenciaram significativamente a performance do processo, sendo essencial a sua investigação nas etapas seguintes, destacando-se a proporção de 10% de solvente por apresentar um bom custo benefício.

4.1.2 Água produzida real

4.1.2.1 Tipo de solvente: condensado, n-hexano e n-heptano

O tratamento da água produzida real foi inicialmente avaliado em batelada utilizando os diferentes solventes extratores (condensado, n-hexano e n-heptano) na proporção de 10%, em pH ácido e no pH natural da amostra. Embora os ensaios realizados com o efluente sintético tenham indicado baixa ou nenhuma eficiência de extração em $\text{pH} > 4$, ensaios pontuais foram realizados acima deste valor a fim de verificar se este comportamento também se estende ao efluente real. O teor de óleos e graxas (TOG) inicial da amostra de água produzida, determinado por espectrofotometria no Horiba OCMA-350, foi de 220 mg/L. A agitação do sistema foi realizada no ultraturrax a 10400 rpm por 30 s, conforme a metodologia definida para os ensaios com o efluente sintético. O tempo de repouso para separação das fases foi de 18h. Os resultados da eficiência de extração estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Ensaios de extração da água produzida real com diferentes solventes comerciais, na proporção de 10%, em função do pH.

Solvente (10%)	pH	TOG final (mg/L) Horiba OCMA-350	Remoção (%)
n-hexano	2	40	82
	4	65	70
	Natural (8)	221	0
n-heptano	2	54	75
	4	86	61
	Natural (8)	220	0
Condensado	2	40	82
	4	63	71
	5	164	25
	5,5	187	15
	Natural (8)	202	8

Conforme observado nos ensaios com o efluente sintético, o pH exerce significativa influência na eficiência de remoção dos compostos orgânicos solúveis, onde a performance do sistema aumenta à medida que o pH do meio diminui. Para o caso do n-heptano como solvente extrator, por exemplo, nota-se que o aumento do pH do sistema de 2 para 4 levou a uma queda de 14% na eficiência de remoção, ao passo que para o n-hexano e para o condensado esta queda ficou na faixa de 8%. Além disso, observa-se que ao avaliar o processo em pH 5 e 5,5 (valor mínimo permitido para o descarte direto pela Resolução 430/2011 do CONAMA) a eficiência

de extração é significativamente comprometida, não alcançando uma eficiência de extração superior a 25% ao utilizar o condensado como solvente extrator. Já em pH natural (8) não foi alcançada eficiência de remoção significativa em nenhum dos casos avaliados. Dessa forma, pode-se afirmar que, com relação a variação do pH do meio, o comportamento do sistema com o efluente real será muito semelhante às tendências observadas com o efluente sintético.

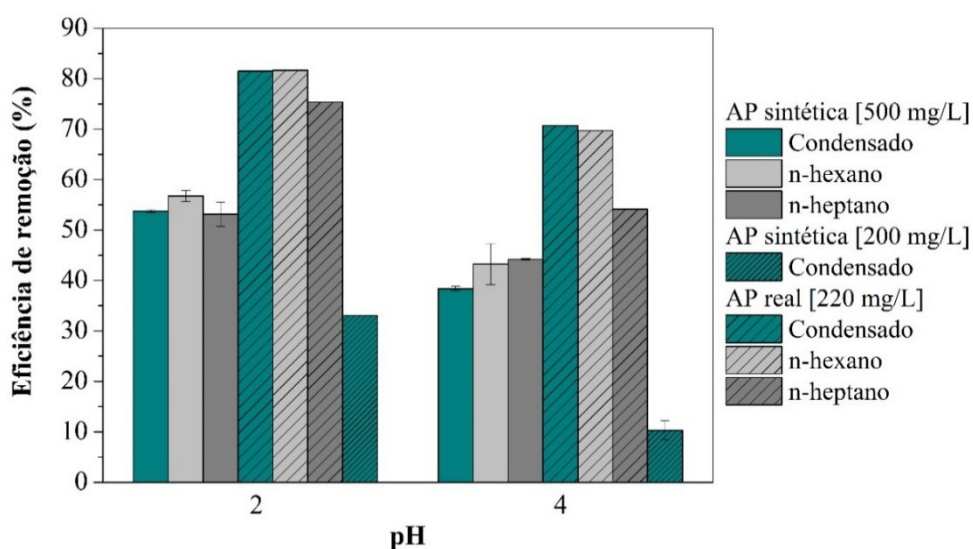
Em contrapartida, diferentemente do observado para o efluente sintético, o tipo do solvente utilizado no processo pode influenciar a eficiência de extração dos compostos orgânicos solúveis presentes no efluente real. Observa-se na Tabela 22 que, embora o condensado e o n-hexano tenham apresentado rendimentos muito semelhantes, alcançando uma remoção de 82% para o pH 2 e na faixa de 70% para o pH 4, a utilização do n-heptano como solvente extrator alcançou eficiências menores, de 75% e 61% para pH 2 e 4, respectivamente. A diferença observada entre as performances dos solventes pode estar relacionada a polaridade dos mesmos, que está na ordem condensado \approx n-hexano < n-heptano. Dependendo da natureza dos compostos que estão presentes no efluente real, um solvente menos polar terá maior interação com os compostos menos polares presentes na água, comparado a um solvente mais polar nas mesmas condições, seguindo o comportamento de “semelhante dissolve semelhante” (HUANG *et al.*, 2016). Isso pode explicar o porquê apenas o condensado sintético foi capaz de extrair 8% dos contaminantes da AP em natural, pois também possui n-pentano em sua composição.

A Figura 36 ilustra a eficiência do processo de extração líquido-líquido utilizando diferentes solventes, em diferentes faixas de pH e concentrações iniciais de compostos orgânicos solúveis no efluente. Ao comparar o rendimento do processo aplicado ao efluente real ao rendimento obtido com o efluente sintético é observado um expressivo aumento na eficiência de extração para todos os casos avaliados. Para o efluente sintético avaliado na concentração inicial de AN de 200 mg/L, considerando o condensado como solvente extrator, a eficiência de remoção aumentou de 33% para 81% em pH 2 e de 10% para 70% em pH 4. Para os casos em que o efluente sintético foi avaliado na concentração inicial de 500 mg/L, a eficiência de remoção também expressou um significativo aumento para todos os solventes, em ambos valores de pH estudados.

A melhora da performance do processo durante a avaliação do efluente real está, provavelmente, relacionada à presença de outros compostos orgânicos solúveis de mais fácil remoção comparados ao padrão de AN utilizado no efluente sintético. Conforme mencionado anteriormente, quanto menor for a cadeia de carbonos dos ANs presentes, mais desafiadora será a sua remoção, tendo em vista sua elevada solubilidade na água. Dessa forma, a possível

presença de outras espécies de AN, BTX, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e fenóis na água produzida real avaliada pode ser responsável pelo aumento observado na eficiência de extração.

Figura 36 - Eficiência de extração da água produzida real com diferentes solventes comerciais, na proporção de 10%, em função do pH.



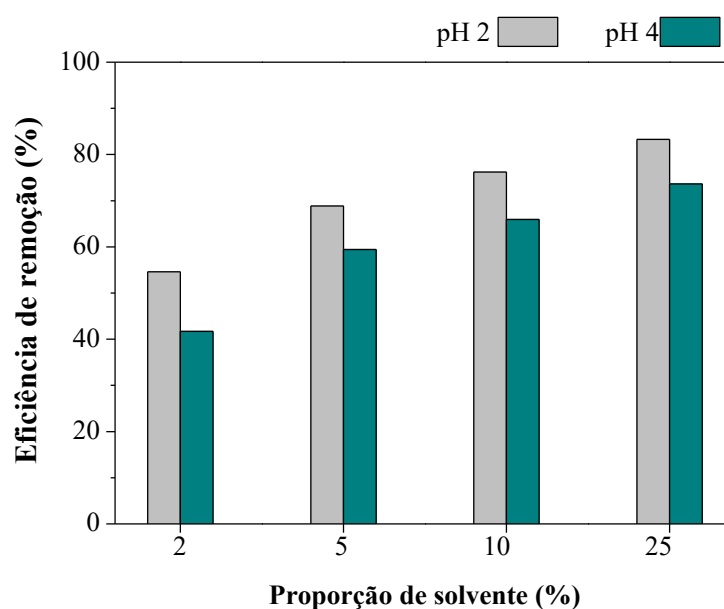
4.1.2.2 Proporção de solvente: condensado

Conforme apresentado na Figura 24, na avaliação do efluente sintético, o aumento da proporção de solvente utilizado, na faixa de 2 a 25%, promove significativos ganhos ao processo de extração líquido-líquido em pH ácido. A fim de verificar se este comportamento também se estende ao efluente real, foram realizados ensaios em batelada com o condensado como solvente extrator nas proporções de 2, 5, 10 e 25%, em pH 2 e 4, conforme apresentado na Tabela 23 e na Figura 37. O teor de óleos e graxas (TOG) inicial da amostra de água produzida, determinado por espectrofotometria no Horiba OCMA-350, foi de 225 mg/L. A agitação do sistema foi realizada no ultraturrax a 10400 rpm por 30 s, conforme a metodologia definida para os ensaios com o efluente sintético.

Tabela 23 - Variação da proporção de condensado no tratamento da água produzida real, em pH 2 e 4.

Solvente	pH	Proporção de solvente (%)	TOG final (mg/L) Horiba OCMA-350
Condensado	2	2	102
		5	70
		10	54
		25	38
	4	2	131
		5	91
		10	77
		25	59

Figura 37 - Eficiência de remoção de TOG em função da proporção de condensado em pH 2 e 4.



Foi observado que o aumento da proporção de solvente utilizado na extração do efluente real também apresentou significativos ganhos ao processo, onde a máxima eficiência de extração se deu na faixa de 10 a 25% de proporção de solvente, com pouca diferença entre elas. Provavelmente quase toda a fração orgânica que poderia ser extraída com o condensado já tenha sido removida na proporção 10%. Portanto, o aumento desta concentração não resultou em um expressivo aumento da eficiência da extração. Assim, considerando cenários com disponibilidade limitada de solvente, extrações sucessivas da água produzida podem ser mais vantajosas, considerando a proporção de solvente de 10% como a condição ideal para o condensado sintético.

4.2 ENSAIOS REALIZADOS NO MISTURADOR-DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES

4.2.1 Água produzida sintética

4.2.1.1 Tipo de solvente, pH e agitação

A partir das condições ótimas definidas nos ensaios em batelada, os ensaios com o sistema MDIF foram inicialmente realizados nas seguintes condições operacionais:

- Vazão: 10 L/h;
- Água produzida sintética: concentração inicial de 500 mg/L do padrão de ácido ciclohexanocarboxílico;
- Solventes: condensado, n-hexano e n-heptano;
- Proporção de solvente: 10% na câmara de mistura;
- Volume tratado: 4,5 L de efluente;
- pH: 2 e 4;
- Agitação na câmara de mistura: 300 e 500 rpm.

Ao longo do processo de extração e separação foram recolhidas 10 amostras de 200 mL de água produzida sintética tratada para o cálculo da eficiência da extração. Após a análise em duplicata de cada alíquota recolhida, pela metodologia anteriormente definida, não foi observada uma diferença significativa na eficiência de remoção de AN obtida do início ao final do processo, sugerindo que o processo alcança o regime permanente rapidamente. Dessa forma é apresentada nas Tabelas 24-26 a eficiência de remoção média alcançada nos diferentes casos avaliados.

Tabela 24 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais na coluna MDIF com o condensado como solvente extrator.

	Agitação	pH	Remoção média (%)	Ensaio realizado:
Condensado	300 rpm	2	64	Na coluna MDIF
		4	43	
	500 rpm	2	65	
		4	45	
	Ultraturrax 10400 rpm	2	54	Em batelada, no funil de separação
		4	38	

Tabela 25 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais na coluna MDIF com o n-hexano como solvente extrator.

	Agitação	pH	Remoção média (%)	Ensaio realizado:
n-hexano	300 rpm	2	61	Na coluna MDIF
		4	39	
	Ultraturrax 10400 rpm	2	57	Em batelada, no funil de separação
		4	43	

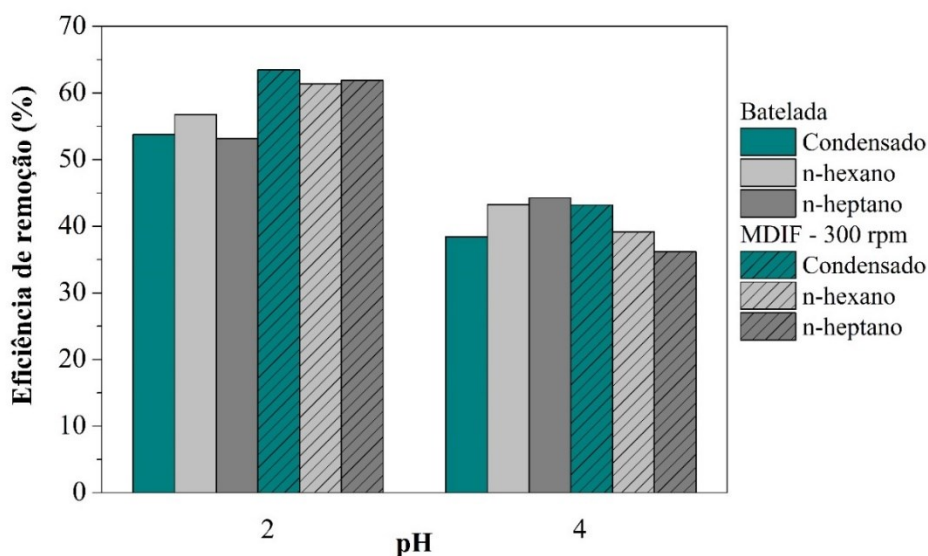
Tabela 26 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais na coluna MDIF com o n-heptano como solvente extrator.

	Agitação	pH	Remoção média (%)	Ensaio realizado:
n-heptano	300 rpm	2	62	Na coluna MDIF
		4	36	
	Ultraturrax 10400 rpm	2	53	Em batelada, no funil de separação
		4	44	

Conforme observado na Tabela 24, nos ensaios realizados com o condensado como solvente, a variação da agitação empregada na câmara de mistura não exerceu significativa influência sobre a eficiência de remoção alcançada. No entanto, para uma mesma vazão na coluna, a separação das fases, avaliada visualmente, foi mais eficiente com um menor grau de agitação durante a mistura, ao observar a turbidez das alíquotas recolhidas no final do processo. Levando em consideração que o processo com a água produzida real avaliará as amostras pela medição do teor de óleos e graxas (TOG), e não de um ácido específico, sugere-se a operação com menor grau de agitação, que leva a formação de emulsões menos estáveis e, conseqüentemente, a uma melhor separação das fases.

Comparando os resultados obtidos na coluna MDIF aos ensaios realizados em batelada no funil de separação (com tempo de repouso de 18h após agitação no ultraturrax), o processo contínuo garantiu uma rápida separação das fases, alcançando o objetivo de sua implementação. Além disso, o processo apresentou ganhos significativos em todos os casos em que o pH do sistema foi igual a 2, com um aumento na eficiência de remoção de aproximadamente 10 pontos percentuais para o condensado, 4 pontos para o n-hexano e 9 pontos para o n-heptano (Figura 38). Para os casos que utilizaram pH 4, os ganhos foram menos expressivos para o condensado, com 5 pontos percentuais de aumento na eficiência de extração, ao passo que para o n-hexano e para o n-heptano o aumento na performance do processo pela utilização do equipamento não foi observado (Tabela 25 e Tabela 26).

Figura 38 - Eficiência de extração obtida em diferentes condições operacionais em batelada e na coluna MDIF para os diferentes solventes extratores.



4.2.1.2 Reciclo do solvente

A fim de investigar o comportamento do solvente quanto à sua saturação e elaborar uma estratégia que permita maximizar a sua utilização, foram realizados ensaios avaliando o sistema com total reciclo do solvente (sem renovação na câmara de mistura e sem renovação no decantador) e casos onde apenas o solvente da câmara de mistura foi renovado (e o solvente presente no decantador permaneceu o mesmo). Considerando o condensado como fluido extrator na proporção de 10% na câmara de mistura, ambos ensaios seguiram a metodologia anteriormente apresentada, considerando o volume de efluente tratado em 4,5 L e 300 rpm de agitação. Os resultados estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Eficiência de extração obtida na coluna MDIF com reciclo total e parcial do solvente extrator.

	Agitação	Reciclo do solvente	pH	Remoção média (%)
Condensado 10%	300 rpm	Sem reciclo	2	63
			4	43
		Parcial	2	58
			4	41
		Total	2	51
			4	35

Para os casos com total reciclo do solvente, foi observada uma queda na eficiência de remoção alcançada em pH 2, se aproximando dos resultados obtidos nos ensaios em batelada com o funil de separação. Já para os ensaios em com pH 4 essa queda foi mais significativa,

obtendo um rendimento inferior ao obtido nos ensaios em batelada. Em contrapartida, para os casos com renovação parcial do solvente (renovação apenas na câmara de mistura e não no decantador), foi observada uma pequena queda na eficiência de remoção alcançada, para toda a faixa de pH estudada, sendo os resultados ainda superiores aos obtidos nos ensaios em batelada. Assim, sugere-se que o uso do sistema MDIF considere a renovação do fluido extrator na câmara de mistura, a fim de manter elevada a eficiência de extração e minimizar a quantidade de solvente utilizado por um maior período.

4.2.2 Água produzida real

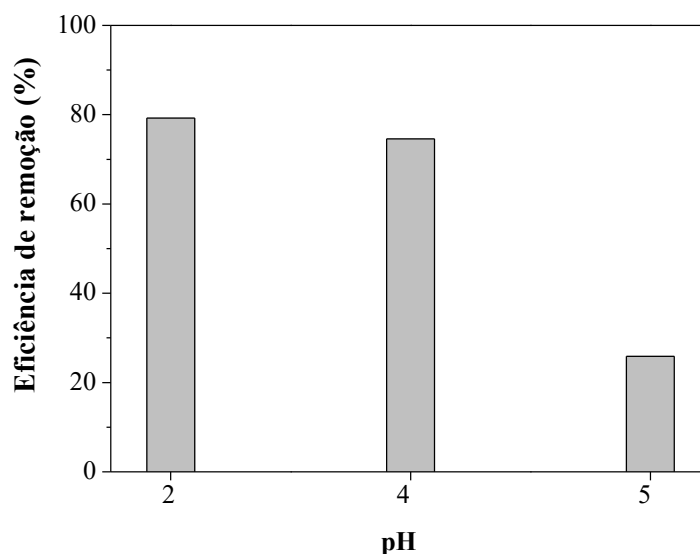
4.2.2.1 pH

A partir da avaliação do efluente sintético e da determinação das condições ótimas de operação no sistema de extração e separação no MDIF, com base na eficiência de extração e na viabilidade de aplicação desta técnica na indústria, o tratamento da água produzida real foi avaliado no sistema contínuo considerando o condensado como solvente extrator, na proporção de 10% em pH ácido (2, 4 e 5). O teor de óleos e graxas (TOG) inicial da amostra de água produzida, determinado por espectrofotometria no Horiba OCMA-350, foi de 220 mg/L. A vazão do sistema foi ajustada para 10 L/h ao passo que a agitação foi realizada por agitador mecânico de pás a 300 rpm, conforme a metodologia definida para os ensaios com o efluente sintético. Ao longo do processo de extração e separação foi recolhido um volume de 4 L de água produzida tratada. A amostra foi extraída para a determinação do TOG final conforme a metodologia mencionada anteriormente, sendo os resultados da eficiência de extração apresentados na Tabela 28 e na Figura 39.

Tabela 28 - Tratamento da água produzida real na coluna MDIF com o condensado como solvente extrator.

Condensado 10% 300 rpm 10 L/h	pH	TOG final (mg/L) Horiba OCMA-350
	2	46
	4	56
	5	163

Figura 39 - Eficiência de extração da água produzida real na coluna MDIF com o condensado como solvente extrator.



Conforme observado na Figura 39, diferentemente do observado nos ensaios com o efluente sintético, a utilização de um pH altamente ácido não seria necessária para a obtenção de eficiências de extração satisfatórias, visto que o rendimento obtido em pH 2 foi levemente superior ao processo que ocorreu pH 4, onde uma eficiência de 75% é alcançada. Assim, pode-se sugerir como condição ótima para aplicação industrial desta técnica no tratamento de água produzida em plataformas *offshore* a condição de operação que utiliza 10% de solvente extrator e pH 4. Além de preservar as tubulações e a segurança das operações nas plataformas, a utilização do pH 4 torna-se mais interessante pela diminuição de produtos químicos que seriam adicionados ao processo, levando em consideração que, após o tratamento, o efluente deve ter o seu pH elevado a 5,5 para que possa ser descartado no leito marinho diretamente (Resolução 430/2011 do CONAMA). E apesar da significativa queda da eficiência do processo em pH 5, o seu uso pode ser considerado ao utilizar o método de extração como uma etapa de pré-tratamento de outros processos, como de adsorção ou oxidação, tornando toda a unidade de tratamento de água produzida mais compacta.

Comparando os resultados obtidos na coluna MDIF aos ensaios realizados em batelada (Tabela 22), o processo contínuo permitiu a rápida separação das fases, com percentual de remoção de compostos orgânicos solúveis muito semelhante, para toda a faixa de pH avaliada. Com estes resultados, sugere-se que todos os parâmetros determinados como ótimos, a vazão, a altura do leito orgânico, o pH, a proporção de solvente e o sistema de agitação foram adequados ao processo contínuo para o tratamento do efluente real com elevada performance.

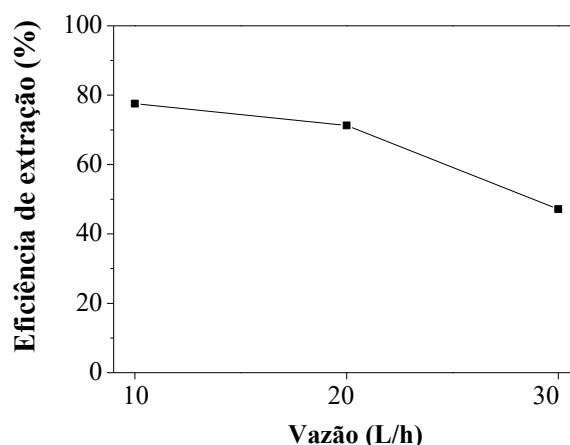
4.2.2.2 Vazão de operação

Visando manter-se a eficiência de extração e separação, após a avaliação das condições ótimas de operação do MDIF em termos de pH e concentração de solvente, foi investigada a eficiência do processo frente aos limites de vazão de operação, considerando a vazão mínima (10 L/h), média (20 L/h) e máxima (30 L/h). Os ensaios no sistema contínuo foram realizados utilizando o condensado como solvente extrator na proporção de 10%, em pH 2. O teor de óleos e graxas (TOG) inicial da amostra de água produzida, determinado por espectrofotometria no Horiba OCMA-350, foi de 225 mg/L. A agitação do sistema foi realizada por agitador mecânico de pás a 300 rpm, conforme a metodologia definida anteriormente. Os resultados da variação da vazão de operação do sistema estão apresentados na Tabela 29 e na Figura 40.

Tabela 29 - Influência da vazão na eficiência de separação das fases no MDIF.

Condensado 10% 300 rpm pH 2	Vazão (L/h)	TOG final (mg/L) Horiba OCMA-350
	10	50
	20	65
	30	119

Figura 40 - Influência da vazão na eficiência de extração da água produzida real no MDIF.



O aumento da vazão de operação promove uma maior velocidade na formação das gotas transportadoras através do dispersor, resultando em gotas transportadoras de diâmetros menores. A diminuição do diâmetro da gota transportadora, por sua vez, diminui a sua velocidade de decantação e aumenta o seu tempo de residência no interior da câmara de decantação. Assim, a gota transportada possui um tempo maior para se liberar da gota transportadora, favorecendo a eficiência de separação. No entanto, se o diâmetro da gota atingir

valores inferiores a 100 μm , através de uma agitação vigorosa na câmara de mistura ou pelo emprego de elevadas vazões, a eficiência da separação poderá ser comprometida devido à formação de uma emulsão estável (SOUZA *et al.*, 2015).

A partir dos resultados obtidos, observa-se que a diminuição do diâmetro das gotas pelo aumento da vazão não compromete significativamente a eficiência do processo até a vazão de operação de 20 L/h. Acima deste valor, na máxima vazão de operação da coluna de 30 L/h, não se alcançou um tempo de residência suficiente para a separação das fases, onde foi observada a saída de solvente pela câmara de separação junto a fase aquosa e, conseqüentemente, a diminuição da eficiência do equipamento. Assim, ressalta-se que para o equipamento MDIF projetado, a vazão de operação não deve exceder 20 L/h a fim de manter elevada a eficiência de extração e separação do sistema, considerando as características das fases avaliadas.

4.2.2.3 Verificação do efluente quanto a Resolução 393/2007 do CONAMA para o descarte no leito marinho através do método gravimétrico 5520-B

A resolução Resolução 393/2007 do CONAMA estabelece que o descarte de efluentes no leito marinho deve possuir o limite mensal do teor de óleos e graxas em 29 mg/L enquanto o IBAMA determina que esta quantificação deva ser realizada pelo método gravimétrico 5520-B. A fim de verificar se a utilização da metodologia de extração líquido-líquido desenvolvida para o tratamento da água produzida é suficiente para enquadrar o efluente às normas ambientais em uma única etapa de extração, foi realizada a determinação do TOG da amostra tratada pelo método gravimétrico 5520-B, e este resultado foi comparado ao valor obtido por espectrofotometria (Horiba OCMA-350). Considerando a aplicação industrial da técnica em plataformas *offshore*, foi selecionada como condição ótima do processo a etapa de extração realizada na coluna MDIF considerando 10% de solvente extrator, pH 4, vazão de 10 L/h e agitação de 300 rpm (Tabela 28). A comparação dos resultados obtidos pelas diferentes metodologias avaliadas neste projeto é apresentada na Tabela 30.

Tabela 30 - Comparação do valor de TOG obtido por espectrofotometria no Horiba OCMA-350 e pelo método gravimétrico 5520-B

Condições operacionais	Método	TOG final (mg/L)
Condensado 10% 300 rpm pH 4	Horiba OCMA-350	56
	Gravimétrico 5520-B	20

Foi observado que o TOG obtido por espectrofotometria é significativamente maior do que o valor obtido pelo método gravimétrico, cujas diferenças podem ser relacionadas ao que é de fato mensurado em cada método. Por exemplo, no método gravimétrico, toda parcela que evapora na temperatura de 85°C não é quantificada, diferentemente do que ocorre no Horiba OCMA-350, onde todas as ligações carbono-hidrogênio presentes na amostra são consideradas, independentemente da temperatura. Assim, pode-se relacionar os métodos por uma relação aproximada, onde o valor de TOG obtido por espectrofotometria será, pelo menos, o dobro do mensurado pelo método gravimétrico.

Por fim, ao verificar o efluente quanto ao método exigido pelo IBAMA, observou-se que a amostra tratada alcançou um TOG final por gravimetria de 20 mg/L, indicando que a metodologia desenvolvida para o tratamento da água produzida, nas condições empregadas, é suficiente para enquadrar o efluente às normas de descarte estabelecidas pelo CONAMA com apenas uma etapa de extração. Esta abordagem representa uma alternativa inovadora para superar os principais desafios enfrentados pela indústria do petróleo, utilizando um solvente disponível na plataforma, reduzindo os custos e facilitando a logística de operação também pelo uso de um equipamento compacto que opera em modo contínuo.

4.2.2.4 Tendência de “zero descarga” e extração em série como etapa de polimento

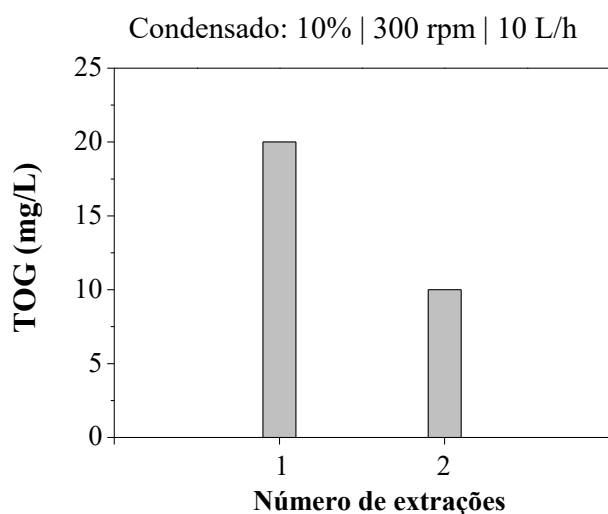
Em 2000, a Diretiva Quadro da Água (DQA), modelo de gerenciamento de recursos hídricos da União Europeia (*European Union Water Framework Directive, WFD*), propôs o compromisso de alcançar o patamar de “zero descarga” de poluentes no leito marinho, visando a preservação do meio ambiente e dos recursos hídricos. Nesta direção, a comissão da OSPAR estabeleceu como meta alcançar este patamar de “zero descarga” de óleos e graxas no oceano até o ano de 2020. Assim, a tendência é de que a maioria das companhias de petróleo e gás ao redor do mundo buscará implementar estas diretrizes, acompanhadas pelo aumento do rigor das legislações ambientais. Portanto, é importante e buscar processos e tecnologias de tratamento

de água produzida que sejam capazes de seguir esta tendência de limites de descarte cada vez mais restritos.

No presente projeto, foi investigado o potencial de uma segunda etapa de extração na coluna MDIF como etapa de polimento, cujos resultados obtidos são apresentados na Figura 41. Considerando a viabilidade do processo para uma aplicação industrial direcionada ao tratamento de água produzida em plataformas *offshore*, os seguintes parâmetros foram empregados:

- pH: 4;
- Vazão: 10 L/h;
- Agitação: 300 rpm;
- Fluido extrator: condensado;
- Proporção de solvente na câmara de mistura: 10%.

Figura 41 - Extração em série no sistema MDIF como etapa de polimento.



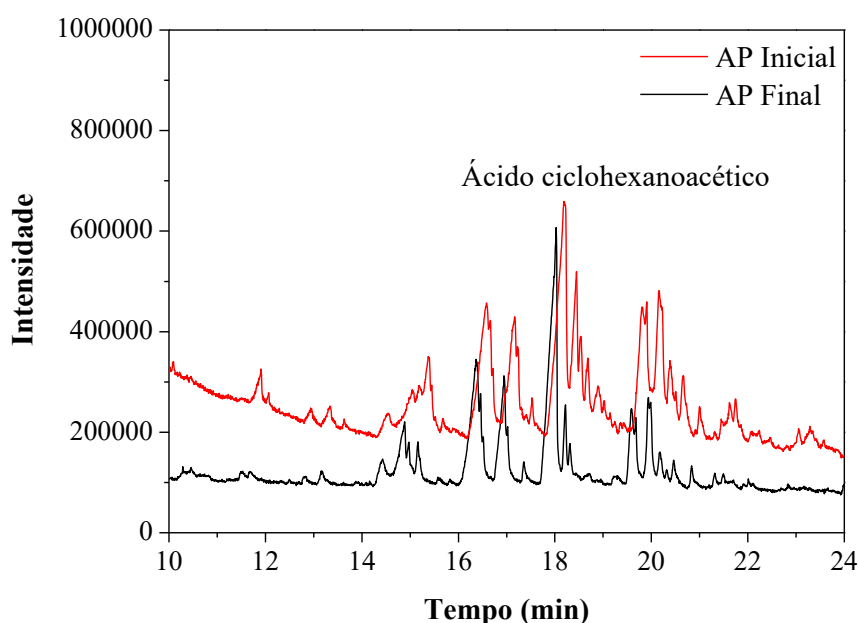
Conforme ilustrado na Figura 41, observa-se que a utilização de um segundo ciclo de extração em pH 4 foi capaz de reduzir em 50% o teor de óleos e graxas da amostra obtida na primeira etapa de tratamento, alcançando uma concentração final de 10 mg/L pelo método gravimétrico 5520-B. Dessa forma, para atingir o nível de “descarga zero”, este método de extração em duas etapas deve ser acoplado a outra unidade de tratamento, que deve ser capaz de remover ou degradar os compostos que não são extraíveis nas condições avaliadas, devido a baixa solubilidade na fase orgânica, como adsorção e/ou processos oxidativos, por exemplo. Ainda assim, o uso da extração líquido-líquido como principal etapa de tratamento tornaria as instalações da etapa de polimento (sistema de adsorção/oxidação) significativamente mais

compacta, uma vez que a maior parte dos poluentes já foi removida na extração. A aplicação do processo de extração líquido-líquido em pH 2 poderia melhorar a eficiência do processo e dispensar processos adicionais, mas não seria segura ou economicamente viável do ponto de vista industrial, visto que o consumo de ácido pode ser um obstáculo logístico, dependendo da alcalinidade inicial da água produzida.

4.2.2.5 Identificação dos compostos orgânicos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas GC-MS

Após a avaliação do processo de extração em série como etapa de polimento, análises cromatográficas foram realizadas com a finalidade de identificar quais espécies presentes na amostra de água produzida não são removidas pelo processo de extração líquido-líquido nas condições empregadas. Assim, a amostra tratada corresponde ao efluente resultante da etapa de extração em série no sistema MDIF, realizada em pH 4 e com 10% de condensado como solvente extrator (TOG final de 10 mg/L, conforme Figura 41). As análises qualitativas das amostras de água produzida inicial e após as duas etapas de tratamento são apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - Análises qualitativas das amostras de água produzida inicial e final.



A partir das análises cromatográficas, foi identificado como composto majoritário na água produzida bruta (sem tratamento) o ácido ciclohexanoacético, de fórmula molecular $C_8H_{14}O_2$. Após o tratamento pelo processo de extração líquido-líquido, foi observado que esta

espécie permaneceu como composto majoritário na amostra, embora tenha ocorrido uma diminuição da intensidade do seu pico no cromatograma. A persistência deste composto na água produzida tratada pode estar relacionada ao pH em que o ensaio foi realizado ($\text{pH} = 4$). Conforme discutido anteriormente, em $\text{pH} > 2$ a solubilidade dos ácidos naftênicos na fase orgânica é diminuída através do equilíbrio de protonação e desprotonação do ácido. Na forma protonada, possuem elevada solubilidade na fase aquosa, dificultando a sua extração.

Além disso, esta análise cromatográfica auxilia a compreender e justificar as significativas diferenças observadas entre os rendimentos alcançados no tratamento dos diferentes efluentes avaliados neste projeto, real e sintético. Observa-se que, no efluente real, o ácido ciclohexanoacético é um composto persistente, cuja remoção completa é desafiadora, devido a sua baixa cadeia de carbonos e elevada solubilidade da água. No entanto, este ácido ainda é um composto de mais fácil extração quando comparado ao padrão utilizado na análise do efluente sintético (ácido ciclohexanocarboxílico), que possui uma cadeia de carbonos ainda menor (e maior solubilidade na água). Com base nessas análises, infere-se que o processo de extração líquido-líquido pode ser muito promissor para a remoção de uma extensa gama de ácidos naftênicos e outros compostos orgânicos, uma vez que atuou de forma satisfatória na remoção de compostos recalcitrantes da água produzida.

5 CONCLUSÕES

No presente estudo, a capacidade de remoção de compostos orgânicos solúveis da água produzida (AP) pela técnica de extração líquido-líquido foi avaliada em dois cenários: utilizando um efluente sintético (contendo ácido ciclohexanocarboxílico como composto modelo) e um efluente real proveniente de uma plataforma de extração de petróleo *offshore*. Ambos efluentes foram avaliados em regime de batelada e em modo contínuo de extração e separação. Através de ensaios realizados em batelada, foram identificados os principais parâmetros que influenciam a eficiência de extração, onde as tendências observadas para o efluente sintético se estendem ao efluente real. Para ambos sistemas, sintético e real, foi observado que a remoção dos compostos orgânicos solúveis aumenta com o aumento da proporção de solvente e com a diminuição do pH do meio. Em contrapartida, na faixa de operação estudada, a temperatura, o tempo de agitação e a concentração de sal presente no efluente exerceram pouca influência sobre o desempenho do processo de extração líquido-líquido.

Comparando os diferentes solventes avaliados, não foi observada significativa variação entre os rendimentos obtidos para o sistema sintético, onde todos obtiveram satisfatórias eficiências na remoção do ácido ciclohexanocarboxílico. Por outro lado, para o sistema real, foi observada uma melhor eficiência do processo na ordem condensado \cong n-hexano $>$ n-heptano, relacionada à polaridade dos solventes. Em particular, o condensado destaca-se como uma excelente alternativa de solvente para a implementação prática desta técnica na indústria de petróleo, visto que pode estar disponível para uso na própria plataforma de extração.

A partir do sistema em batelada, onde foram selecionadas as condições ótimas para o sistema de extração, foi implementado um sistema contínuo para a extração e separação das fases denominado misturador-decantador à inversão de fases (MDIF). Este equipamento visa diminuir o tempo de residência das gotículas no interior do decantador, mantendo a elevada eficiência de extração. A performance do sistema contínuo foi avaliada considerando o efluente sintético e o real e os diferentes solventes extratores, onde foi verificado que a vazão do sistema é o fator mais influente na separação das fases.

Visando o melhor desempenho do equipamento projetado para o tratamento da água produzida, sugere-se que o processo seja empregado considerando 10% de condensado como solvente, $\text{pH} \leq 4$ e com vazão máxima de 20 L/h. Comparado à literatura, estas condições

representam um grande avanço na diminuição do consumo de solvente extrator, além de uma significativa diminuição do tempo de residência por operar em modo contínuo com elevada vazão.

Por fim, a metodologia desenvolvida foi avaliada quanto ao enquadramento do efluente real às normas ambientais do Brasil para descarte *offshore*, a Resolução 393/2007 do CONAMA. Foi observado que o tratamento da água produzida nas condições ótimas empregadas no sistema MDIF é suficiente para enquadrar o efluente às normas de descarte com apenas uma etapa de extração, obtendo um teor de óleos e graxas por gravimetria de 20 mg/L. Além disso, considerando a tendência internacional ao compromisso de alcançar o patamar de “zero descarga” de poluentes no leito marinho, foi avaliada uma segunda etapa de extração na coluna MDIF como etapa de polimento, nas condições ótimas, reduzindo em 50% a concentração da amostra obtida na primeira etapa de tratamento, alcançando uma concentração final de 10 mg/L pelo método gravimétrico.

A metodologia proposta neste trabalho é inovadora e representa uma promissora alternativa para superar um dos principais desafios enfrentados pela indústria do petróleo em termos de espaço em plataformas e logística de operação. Apesar disso, há uma série de fatores que ainda precisam ser considerados para que seja possível a sua aplicação em escala industrial, tal como o dimensionamento do equipamento, a quantidade de insumos (ácidos e bases) que devem ser adicionados ao processo para que a extração possa ser eficiente e também os custos de operação. Além disso, como sugestão para trabalhos futuros pode-se elencar:

- Modelagem matemática e simulação numérica do processo desenvolvido;
- Avaliação da variação da geometria do sistema de dispersão e da altura da câmara de decantação;
- Análise de escalas para identificação dos mecanismos que governam a separação das fases;
- Utilização de recheios;
- Verificação da influência da temperatura sobre a velocidade de separação das fases;
- Avaliação desta metodologia como etapa de pré-tratamento de outros processos, como adsorção e processos oxidativos por exemplo, buscando operar em valores de pH mais próximos a um patamar neutro;

REFERÊNCIAS

- ABDOL HAMID, Hashim R. *et al.* Risk assessment and remediation suggestion of impacted soil by produced water associated with oil production. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 145, n. 1–3, p. 95–102, 2008.
- ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019. Rio de Janeiro, p. 1-264, 2019.
- ARASHMID, M.; JEFFREYS, G. V. Analysis of the phase inversion characteristics of liquid-liquid dispersions. *AIChE Journal*, v. 26, n. 1, p. 51–55, 1980.
- ARCE, Alberto *et al.* 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide as solvent for the separation of aromatic and aliphatic hydrocarbons by liquid extraction - Extension to C7- and C8-fractions. *Green Chemistry*, v. 10, n. 12, p. 1294–1300, 2008.
- ARCE, Alberto *et al.* Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide ionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures with alkanes: Effect of the nature of the cation. *Green Chemistry*, v. 11, n. 3, p. 365–372, 2009.
- ARCE, Alberto *et al.* Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide. *Green Chemistry*, v. 9, n. 1, p. 70–74, 2007.
- ARTHUR, Jd; LANGHUS, Bg; PATEL, C. Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies. *Tulsa, Oklahoma, USA, ALL ...*, n. March, p. 1–53, 2005. Disponível em: <<http://w.all-llc.com/publicdownloads/ALLConsulting-WaterTreatmentOptionsReport.pdf>>.
- BARNES, Howard A. Rheology of emulsions - a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 91, n. 3, p. 89–95, 1994.
- BOOTH, Andrew M *et al.* Unresolved Complex Mixtures (UCMs) of Aromatic Hydrocarbons: Branched Alkyl Indanes and Branched Alkyl Tetralins are present in UCMs and accumulated by and toxic to, the mussel *Mytilus edulis*. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 21, p. 8122–8126, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es801601x>>.
- CASSOL, Cláudia C. *et al.* On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 8, n. 7, p. 593–605, 2007.
- CHATZI, Eleni G; GAVRIELIDES, Asterios D.; KIPARISSIDES, Costas. Generalized Model for Prediction of the Steady-State Drop Size Distributions in Batch Stirred Vessels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, n. 11, p. 1704–1711, 1989. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00095a022>>.
- CHEN, Yun *et al.* Extraction of o-, m- and p-cresol from aqueous solution with methyl

isopropyl ketone: Equilibrium, correlations, and COSMO-RS predictions. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 115, p. 180–190, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.033>>.

CHEN, Yun *et al.* Liquid-liquid equilibria for methyl isobutyl ketone + cresols + water at 333.15 K, 343.15 K and 353.15 K: Experimental results and data correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 427, p. 291–296, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381216303612>>.

CHIAVENATO, M C. *Utilização de um novo design de mixer-settler à inversão de fases para tratamento de dispersões e/ou emulsões do tipo óleo bruto/água de formação*. 146f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1999.

CHOU, Tzu-Jen; TANIOKA, Akihiko; TSENG, Hsieng-Cheng. Salting Effect on the Liquid-Liquid Equilibria for the Partially Miscible Systems of n -Propanol-Water and i -Propanol-Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 5, p. 2039–2044, 2002.

CLEMENTE, Joyce S.; FEDORAK, Phillip M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere*, v. 60, n. 5, p. 585–600, 2005.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, 13 de maio de 2011. *Ministério do Meio Ambiente*, n. 92, p. 89-98, 2011.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, 8 de agosto de 2007. *Ministério do Meio Ambiente*, n. 153, p. 72–73, 2007.

CURBELO GARNICA, Alfredo Ismael *et al.* Remoção Do Óleo Da Água Produzida Utilizando O Carvão Ativado Comercial. *Holos*, v. 8, p. 12, 2017. Disponível em: <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/5891>>.

DAAOU, Mortada; BENDEDOUCH, Dalila. Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 16, n. 3, p. 333–337, 2012.

DALINGAROS, W.; KUMAR, A.; HARTLAND, S. Effect of physical properties and dispersed-phase velocity on the size of drops produced at a multi-nozzle distributor. *Chemical Engineering and Processing*, v. 20, n. 2, p. 95–102, 1986.

DENG, Shubo *et al.* Characterization of suspended solids in produced water in Daqing oilfield. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 332, n. 1, p. 63–69, 2009.

EBRAHIMI, M. *et al.* Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Desalination*, v. 245, n. 1–3, p. 533–540, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.017>>.

EIA. *International Energy Outlook 2009*. EIA. [S.l.: s.n.], 2009.

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

ELIAS, Andrew Milli; FURTADO, Filipe Arantes; COELHO, Gerson Luiz Vieira. Determinação do coeficiente de atividade na diluição infinita em sistemas etanol-Água-sal por microextração em fase SÓLIDA-GC-FID. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1177–1181, 2014.

ETCHEPARE, R. *et al.* Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles. *Separation and Purification Technology*, v. 186, p. 326–332, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.007>>.

FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.

FAKSNESS, Liv-Guri; GRINI, Per Gerhard; DALING, Per S. Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, n. 7–8, p. 731–742, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X03004831>>.

FERNANDES JR., W. E. *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)*. 216 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

FERNANDES, L. S.L. *et al.* Gain scheduling adaptive control applied to a particular mixer-settler equipment. *Control Engineering Practice*, v. 21, n. 8, p. 1121–1127, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conengprac.2013.04.005>>.

FERNANTES JR., Wilaci Eutrópio. *Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo*. 148 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

FILLO, J P; KORAIIDO, S M; EVANS, J M. Sources, Characteristics, and Management of Produced Waters from Natural Gas Production and Storage Operations. *Produced Water*. v. 46. p. 151–161, 1992. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-2902-6_12>.

FRANK, Richard A. *et al.* Effect of Carboxylic Acid Content on the Acute Toxicity of Oil Sands Naphthenic Acids. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 266–271, 2009.

FREITAS, Hanniel Ferreira Sarmiento. *Modelagem e simulação de um separador bifásico com inversão de fases induzida*. 2013. 144 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

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*. Tese (Doutorado), Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Programa De Pós-Graduação Em Química, Natal, 2007.

GRANT, Alastair; BRIGGS, Andrew D. Toxicity of sediments from around a North Sea oil platform: Are metals or hydrocarbons responsible for ecological impacts. *Marine Environmental Research*, v. 53, n. 1, p. 95–116, 2002.

GRIGSON, S. J.W. *et al.* Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 14, n. 23, p. 2210–2219, 2000.

GRINI, P.G.; HJELSVOLD, M.; JOHNSEN, S. Choosing Produced Water Treatment Technologies Based on Environmental Impact Reduction. *SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, 2013.

GRUBER, Liliane Dailei Almeida *et al.* Ácidos Naftênicos No Petróleo. *Quimica Nova*, v. 35, n. 7, p. 1423–1433, 2012.

GUPTA, Vinod Kumar *et al.* Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview. *RSC Advances*, v. 2, n. 16, p. 6380–6388, 2012.

HADJIEV, D.; AURELLE, Y. Phase inversion: a method for separation of fine liquid-liquid dispersions. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, v. 58, n. 1, p. 45–51, 1995.

HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, G. A separator for liquid-liquid dispersions. *The Chemical Engineering Journal*, v. 41, n. 2, p. 113–116, 1989.

HADJIEV, D.; LIMOUSY, Lionel; SABIRI, N. E. The design of separators based on phase inversion at low velocities in the nozzles. *Separation and Purification Technology*, v. 38, n. 2, p. 181–189, 2004.

HADJIEV, Dimiter; PAULO, J. B A. Extraction separation in mixer-settlers based on phase inversion. *Separation and Purification Technology*, v. 43, n. 3, p. 257–262, 2005.

HANSEN, B. R. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 72, n. A2, p. 176–188, 1994. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028387084&partnerID=tZOtx3y1>>.

HAPANOWICZ, Jerzy. Phase inversion in liquid-liquid pipe flow. *Flow Measurement and Instrumentation*, v. 21, n. 3, p. 284–291, 2010.

HAVRE, Trond Erik; SJÖBLOM, Johan; VINDSTAD, Jens Emil. Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 24, n. 6, p. 789–801, 2003.

HAYES, Tom; ARTHUR, Dan. Overview of Emerging Produced Water Treatment Technologies. 11th Annual International Petroleum Environmental Conference. 2004.

HEADLEY, J. V. *et al.* Selective solvent extraction and characterization of the acid extractable fraction of Athabasca oils sands process waters by Orbitrap mass spectrometry.

International Journal of Mass Spectrometry, v. 345–347, p. 104–108, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2012.08.023>>.

HENLEY, E J; SEADER, J D. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. The Chemical Engineering Journal*. [S.l: s.n.], 1981. Disponível em: <<http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471371084.html>>.

HUANG, Rongfu; *et al.* Investigation of the impact of organic solvent type and solution pH on the extraction efficiency of naphthenic acids from oil sands process-affected water. *Chemosphere*, v. 146, p. 472–477, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.054>>.

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

IZATT, R M *et al.* The influence of halocarbon solvent on macrocycle-mediated cation transport through liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 28, n. 1, p. 69–76, 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800822000>>.

Jl, Qinhong *et al.* A review on the coal gasification wastewater treatment technologies: past, present and future outlook. *Journal of Cleaner Production*, v. 126, p. 38–55, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261630066X>>.

JIANG, Hong *et al.* Studies on the extraction of phenol in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, n. 2, p. 179–190, 2003.

JÚNIOR, Fernandes; EUTRÓPIO, Wilaci. 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. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

KASHID, M. N.; HARSHE, Y. M.; AGAR, D. W. Liquid-liquid slug flow in a capillary: An alternative to suspended drop or film contactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 25, p. 8420–8430, 2007.

KILPATRICK, Peter K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. *Energy and Fuels*, v. 26, p. 4017–4026, 2012.

KISLIK, Vladimir S. *Solvent Extraction*. [S.l: s.n.], 2012.

KUMAR, Arun. *Droplet Behaviour in Liquid/Liquid Extraction*. Tese de Doutorado. ETH Zurich, 181 f, 1983.

LEMOS, Rita C. B. *et al.* Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 8, p. 4439–4444, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef100425v>>.

LETCHER, Trevor M *et al.* Ternary Liquid–Liquid Equilibria for Mixtures of 1-Methyl-3-

octylimidazolium Chloride + an Alkanol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 48, n. 4, p. 904–907, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jc025629r>>.

LETCHER, Trevor M; REDDY, Prashant. Ternary (liquid+liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate)+benzene+an alkane at T=298.2 K and p=0.1 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 37, n. 5, p. 415–421, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961404000898>>.

LEWIS, A. T. *et al.* Evaluation of the extraction method and characterization of water-soluble organics from produced water by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, v. 27, p. 111, 2013.

LI, Y. *et al.* Cation-Exchange Kinetics of Sodium Complexes with Amide-and Ester-Substituted Crown Ethers in Homogeneous Solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, p. 3087–3096, 1994.

LI, Zhen *et al.* Extraction of phenol from wastewater by N-octanoylpyrrolidine. *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, n. 1–3, p. 111–114, 2004.

LIU, Lan *et al.* Laser-induced fluorescence (LIF) studies of liquid – liquid flows . Part I : Flow structures and phase inversion. v. 61, p. 4007–4021, 2006.

LUO, Liejin *et al.* Experimental Determination and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary System 2-Methoxy-2-methylpropane + o-Cresol + Water at 298.15 K and 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n. 5, p. 1396–1400, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jc501114q>>.

LUO, Liejin *et al.* Measurements and thermodynamic modeling of liquid–liquid equilibria in ternary system 2-methoxy-2-methylpropane+p-cresol+water. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n. 3, p. 360–364, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954115003663>>.

LV, Ran *et al.* Liquid–liquid equilibria in the ternary systems water+cresols+methyl butyl ketone at 298.2 and 313.2K: Experimental data and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, v. 404, p. 89–95, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381215003519>>.

MARTIN, Antje *et al.* Liquid–Liquid(–Liquid) Equilibria in Ternary Systems of Aliphatic Hydrocarbons (Heptane or Octane) + Phenols + Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 4, p. 741–749, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jc1007923>>.

MCFARLANE, J. *et al.* Room temperature ionic liquids for separating organics from produced water. *Separation Science and Technology*, v. 40, n. 6, p. 1245–1265, 2005.

MEDEIROS, Gustavo de Souza. *Aperfeiçoamento no projeto de um Protótipo de misturador-decantador à Inversão de fases visando aplicação na Indústria do petróleo*. 2008. 124 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande

do Norte, 2008.

MEIJER, D.Th. *Field-Proven Removal Of Dissolved And Dispersed Hydrocarbons At Commercial Scale From Offshore Produced Water By The Macro Porous Polymer-Extraction Technology*. . [S.l: s.n.]. , 2003

MEINDERSMA, G. Wytze; PODT, Anita; DE HAAN, André B. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 1, p. 59–70, 2005.

MELBYE, Alf G *et al.* Chemical and toxicological characterization of an unresolved complex mixture-rich biodegraded crude oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 28, n. 9, p. 1815–1824, 2009. Disponível em: <<https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1897/08-545.1>>.

MORAES, Norberto Araújo De. *Estudo da hidrodinâmica de um novo Separador líquido-líquido: aplicação ao Sistema óleo-bruto/água produzida*. 2005. 108 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

NAJDANOVIC-VISAK, Vesna; REBELO, Luís P.N.; NUNES DA PONTE, Manuel. Liquid-liquid behaviour of ionic liquid-1-butanol-water and high pressure CO₂-induced phase changes. *Green Chemistry*, v. 7, n. 6, p. 443–450, 2005.

NAZARÉ, U. S.; DE SOUSA, J. F.; PAULO, J. B. A.; BENACHOUR, M.; BEZERRA, M. B. D. Study of Mass Transfer for the Residual Water-Oil System in a New Mixer-Decanter Design. *Brazilian Journal of petroleum and gas*, v. 4, n. 2, p. 43–48, 2010.

NEDDEN, Ana Gabriela Pilla Zur. *Análise do processo de quebra de gotas de uma emulsão óleo-água no escoamento entre discos paralelos*. 90 f. PUC-Rio, 2010.

OKOTURO, O O; VANDERNOOT, T J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 568, p. 167–181, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072804000555>>.

OLIVEIRA, A. K. C.; PAULO, J. B. A.; SOUSA, E. M. B. D.; LIMA, K. L. P. Removal of sulfides and oil from produced water. *Brazilian Journal of petroleum and gas*, v. 8, n. 3, p. 81–88, 2014.

OLIVEIRA, Eliane P.; SANTELLI, Ricardo E.; CASSELLA, Ricardo J. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 545, n. 1, p. 85–91, 2005.

PAULO, J B A *et al.* Desempenho de um novo tipo de mixer-settler na extração de cobre. Congresso Ítalo-Brasiliiano D'ingegneria Mineraria, III, Verona-Italia, setembro. 1994. p. 156–160, 1994.

PAULO, Joaõ B A; HADJIEV, Dimiter E. Mixer-settler based on phase inversion: Design of the mixing zone. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 11, p. 3821–3829,

2006.

PERRUT, M.; LOUTATY, R. Drop size in a liquid-liquid dispersion: Formation in jet Break-up. *The Chemical Engineering Journal*, v. 3, n. C, p. 286–293, 1972.

PINTOR, Ariana M.A. *et al.* Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*. v. 297, p. 229-255, 2016

PRETTI, Carlo *et al.* Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.*, v. 8, n. 3, p. 238–240, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B511554J>>.

QUINLAN, Patrick James; TAM, Kam Chiu. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 696–714, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.062>>.

REED, Mark; JOHNSEN, Stale. Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies. *Springer Science & Business Media*, v. 52, 2012.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. *Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes: Fifth Edition*. v.2, 2013.

ROQUES, H.; AURELLE, Y. Oil-Water Separations Oil Recovery and Oily Wastewater Treatment. *New Developments in Industrial Wastewater Treatment*, p. 155–174, 1991.

SCIFINDER, Cyclohexanecarboxylic acid, 2019.

SCHRAMM, L.L.; STASIUK, E.N.; MACKINNON, Mike D. *Surfactants in Athabasca Oil Sands Slurry Conditioning, Flotation Recovery, and Tailings Processes*. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. p. 365–460, 2000.

SCHULTE, J. *et al.* Partition coefficients for environmentally important, multifunctional organic compounds in hexane + water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 43, n. 1, p. 69–73, 1998.

SIRIVEDHIN, T.; MCCUE, J.; DALLBAUMAN, L. Reclaiming produced water for beneficial use: Salt removal by electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, v. 243, n. 1–2, p. 335–343, 2004.

SOUZA, W J *et al.* Effect of water content, temperature and average droplet size on the settling velocity of water-in-oil emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 32, n. 2, p. 455–464, 2015.

STANFORD, Lateefah A.; RODGERS, Ryan P.; MARSHALL, Alan G.; CZARNECKI, Jan; WU, Xin A. Compositional characterization of bitumen/water emulsion films by negative- and positive-ion electrospray ionization and field desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, v. 21, n. 2, p. 963–972, 2007.

STANFORD, Lateefah A.; RODGERS, Ryan R.; MARSHALL, Alan G.; CZARNECKI, Jan; WU, Xin A.; *et al.* Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative- and positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonan. *Energy and Fuels*, v. 21, n. 2, p. 973–981, 2007.

STANFORD, Lateefah A.; KIM, Sunghwan; *et al.* Identification of water-soluble heavy crude oil organic-acids, bases, and neutrals by electrospray ionization and field desorption ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 8, p. 2696–2702, 2007.

STEPHENSON, M. T. A Survey of Produced Water Studies. *Produced Water*. p. 1–11, 1992. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-2902-6_1>.

STRENG, William H. *Characterization of Compounds in Solution*. Theory and practice. Springer Science & Business Media. [S.l: s.n.], 2011.

STRØMGREN, T. *et al.* Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. *Marine Environmental Research*, v. 40, n. 2, p. 147–169, 1995.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G; ELCOCK, D.; REDWEIK JR, R. J. *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane*. [S.l: s.n.], 2004.

VIDAL, Lorena *et al.* An ionic liquid as a solvent for headspace single drop microextraction of chlorobenzenes from water samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 584, n. 1, p. 189–195, 2007.

VISSER, Ann E.; HOLBREY, John D.; ROGERS, Robin D. Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid–liquid separations. *Chemical Communications*, v. 1, n. 23, p. 2484–2485, 2001.

WAHI, Rafeah *et al.* *Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview*. *Separation and Purification Technology*. [S.l: s.n.]. , 2013

WATSON, J. S. *et al.* Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes. *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 1153–1169, 2002.

WÓDZKI, Romuald; SZCZEPAŃSKA, Grażyna; SZCZEPAŃSKI, Piotr. Unsteady state pertraction and separation of cations in a liquid membrane system. *Separation and Purification Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–16, 2004.

YANG, Chufen *et al.* Simulation and Operation Cost Estimate for Phenol Extraction and Solvent Recovery Process of Coal-Gasification Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 34, p. 12108–12115, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie4007535>>.

YU, Zhenjiang *et al.* Process Development, Simulation, and Industrial Implementation of a

New Coal-Gasification Wastewater Treatment Installation for Phenol and Ammonia Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 6, p. 2874–2881, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie901958j>>.

ZHU, Ji Qin *et al.* Centrifugal extraction for separation of ethylbenzene and octane using 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid as extractant. *Separation and Purification Technology*, v. 56, n. 2, p. 237–240, 2007.