



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

Sálvio Lima de Carvalho Neto

**Extração líquido-líquido de ácidos naftênicos da água  
produzida visando a remoção de compostos orgânicos  
dissolvidos**

Florianópolis

2023

Sálvio Lima de Carvalho Neto

**Extração líquido-líquido de ácidos naftênicos da água  
produzida visando a remoção de compostos orgânicos  
dissolvidos**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli  
Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Adriano da Silva  
Prof. Dr. Éliton Fontana

Florianópolis

2023

Carvalho Neto, Sálvio Lima de  
Extração líquido-líquido de ácidos naftênicos da água  
produzida visando a remoção de compostos orgânicos dissolvidos /  
Sálvio Lima de Carvalho Neto ; orientadora, Selene Maria de  
Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Adriano da Silva,  
coorientador, Éliton Fontana, 2023.  
111 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,  
Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Água Produzida. 3. Compostos  
Orgânicos Dissolvidos. 4. Extração líquido-líquido. I. Ulson de  
Souza, Selene Maria de Arruda Guelli. II. da Silva, Adriano.  
III. Fontana, Éliton IV. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Sálvio Lima de Carvalho Neto

**Extração líquido-líquido de ácidos naftênicos da água produzida visando a remoção de compostos orgânicos dissolvidos**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 26 de julho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Silvio Edegar Weschenfelder, Dr.  
CENPES/Petrobras

Prof.<sup>a</sup> Josiane Maria Muneron de Mello, Dra.  
UNOCHAPECÓ

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr.  
UFSC/PósENQ

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.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dra.  
Orientadora

Florianópolis, 2023.

## AGRADECIMENTOS

A todos que confiaram e acreditaram na minha capacidade de realizar esta jornada.

À minha mãe, Cláucia Wippel, e ao meu pai, Sálvio Lima de Carvalho Filho, por darem amor, carinho e acolhimento em todos os momentos. Aos meus irmãos, Arthur Wippel de Carvalho e Gabriel Wippel de Carvalho, por estarem sempre ao meu lado e compartilharem bons momentos e me alegrarem em momentos difíceis.

À minha namorada, Danielle de Sousa Severo, por todo amor e pela caminhada ao meu lado não só no doutorado, mas na minha vida, sempre me fazendo ser uma pessoa melhor.

À minha madrinha, Lenira Wippel, e minha avó, Eulina Maria Kormann Wippel, que me fortalecem e me dão carinho e afeto que tanto necessito.

À minha orientadora, Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, por confiar na minha capacidade, possibilitar meu ingresso no doutorado e compartilhar de todo seu conhecimento na realização deste trabalho. Aos meus coorientadores, Dr. Adriano da Silva e Dr. Éliton Fontana, por me auxiliarem a quebrar todos os obstáculos que este trabalho apresentou.

À Dra. Luciana Prazeres Mazur e à Dra. Belisa Alcântara Marinho, por toda colaboração, ensinamentos, reuniões, risadas, festas, puxões de orelha e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de Labsin/Labmassa, em especial ao Layrton, Lailson, Bruna, Mileena, Sabryna, Juliano, Eliana, Jussan, Leandro, Vanessa e Afonso, que estiveram ao meu lado e contribuíram com risadas, conhecimento científico, festas, conversas e muito companheirismo.

Ao Dr. Diego Mayer, por além das risadas, compartilhar de todo seu conhecimento sobre termodinâmica e equilíbrio de fases, que possibilitou terminar este trabalho.

À Petrobras, pelo projeto de pesquisa APCLEAN, que foi o ponto de partida que deu início a esta tese, em especial ao Dr. Silvio Weschenfelder, por compartilhar todos os detalhes técnicos de uma plataforma marítima de extração de petróleo e guiar os rumos deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos e aos laboratórios Labsin e Labmassa, pela estrutura e professores renomados que possibilitaram o avanço e desenvolvimento desta tese de doutorado.

## RESUMO

Água produzida (AP) consiste no efluente de plataformas marítimas e *onshore* de petróleo. A produção média deste efluente em uma plataforma tem proporção média 3:1 em relação ao mesmo volume de petróleo. A legislação em diversas regiões do mundo estipula limites máximos de teor de óleos e graxas (TOG) no seu descarte nos oceanos. Para se adequar, estudos vêm sendo realizados buscando tratamentos eficazes na diminuição do TOG da água produzida. Este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de ácidos naftênicos da água produzida por meio do processo de extração líquido-líquido empregando o petróleo como fluido extrator, visando a remoção de compostos orgânicos dissolvidos e, também, estudar a transferência de massa de ácidos naftênicos da água produzida sintética para uma única gota de n-heptano em coluna de extração. Para a operação de extração líquido-líquido em batelada utilizando o petróleo como fluido extrator, as fases foram agitadas por ultraturrax. Após a separação, o ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) presente na água produzida sintética foi quantificado por espectrofotômetro de FTIR. O TOG do efluente real foi determinado pelo método gravimétrico 5520-B do *Standard Methods*. Observou-se que o pH e a concentração de petróleo são significativamente influentes na remoção de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética (%E > 50% em pH = 2). Quanto maior a quantidade de petróleo presente, maior a eficiência. Ao acidificar o efluente sintético, aumentou-se a eficiência de remoção do ácido CHC da AP sintética. A metodologia utilizada para a extração líquido-líquido de ácido CHC da AP sintética se mostrou eficiente para a redução do TOG do efluente real (%E ≈ 60% em pH = 5). O uso do modelo UNIFAC permitiu o cálculo dos coeficientes de partição,  $p$ , dos ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético (CHA) entre n-heptano e AP sintética ( $p_{\text{CHC}} = 4,52$  e  $p_{\text{CHA}} = 9,75$ ), que possibilitou a determinação das concentrações de equilíbrio de ácidos naftênicos em uma gota de n-heptano que percorre uma coluna preenchida com a fase contínua água produzida sintética. Desta maneira, pode-se estudar o comportamento da transferência de massa de dois ácidos naftênicos da AP sintética para uma gota de n-heptano em uma coluna de extração de fluxo contínuo. Foram avaliados os seguintes parâmetros na coluna: diâmetro de gota, concentração inicial do soluto, tipo de ácido naftênico utilizado como soluto e tensão interfacial. Avaliou-se a variação dos coeficientes globais de transferência de massa,  $K_{od}$ , frente às mudanças nos parâmetros selecionados. O  $K_{od}$  aumentou com o crescimento do diâmetro da gota formada, com a elevação da concentração inicial dos ácidos naftênicos estudados e foi superior para o ácido CHC do que para o CHA, devido ao menor coeficiente de partição, que implica em menores concentrações de equilíbrio. Como caráter inovador deste trabalho, destacam-se: o uso do petróleo como fluido extrator de ácidos naftênicos da água produzida sintética; o uso deste mesmo extrator para redução do teor de óleos e graxas da água produzida de plataforma marítima; e o estudo da transferência de massa de ácidos naftênicos da água produzida sintética para uma única gota de n-heptano em coluna de extração de fluxo contínuo.

**Palavras-chave:** Equilíbrio. Coluna de extração. Ácidos naftênicos. n-Heptano. UNIFAC.

## ABSTRACT

Oilfield produced water (OPW) consists of effluent from offshore and onshore oil platforms. The average production of this effluent on a platform has an average ratio of 3:1 to the same petroleum volume. Legislation worldwide stipulates maximum oil and grease content (TOG) limits for discharge in the oceans. Studies have been carried out looking for effective treatments to decrease the TOG of OPW. This thesis aims to evaluate the removal of naphthenic acids from the produced water through the liquid-liquid extraction process using petroleum as the extracting fluid, aiming to remove dissolved organic compounds. Additionally, it seeks to study the mass transfer of naphthenic acids from the synthetic produced water to a single droplet of n-heptane in an extraction column. For the batch liquid-liquid extraction operation using petroleum as extracting fluid, the phases were agitated by ultraturrax. After separation, the cyclohexanecarboxylic acid (CHC) present in the synthetic OPW was quantified by FTIR spectrophotometer. The TOG of the real OPW was determined by the Standard Methods gravimetric 5520-B. It was observed that pH and petroleum concentration significantly influence removing cyclohexanecarboxylic acid from synthetic OPW (%E > 50% at pH = 2). The greater the amount of petroleum present, the greater the efficiency. The efficiency of CHC acid removal from the synthetic AP was increased by acidifying the synthetic effluent. The methodology developed for the liquid-liquid extraction of CHC acid from the synthetic OPW proved efficient in reducing the TOG of the real effluent (%E  $\approx$  60% at pH = 5). Using the UNIFAC model allowed the calculation of the partition coefficients,  $p$ , of cyclohexanecarboxylic and cyclohexaneacetic (CHA) acids between n-heptane and synthetic OPW ( $p_{\text{CHC}} = 4.52$  and  $p_{\text{CHA}} = 9.75$ ), which enabled the determination of the equilibrium concentrations of naphthenic acids in a drop of n-heptane that runs through a column filled with the continuous-phase synthetic OPW. Thus, the mass transfer behavior of two naphthenic acids from synthetic OPW to a drop of n-heptane in a continuous flow extraction column can be studied. The following parameters were evaluated: droplet diameter, initial solute concentration, type of naphthenic acid used as solute and interfacial tension. The variation of the global mass transfer coefficients,  $K_{od}$ , was evaluated given the changes in the selected parameters.  $K_{od}$  increased with the growth of the diameter of the droplet formed, with the increase in the initial concentration of the naphthenic acids studied and was higher for CHC acid than for CHA due to the lower partition coefficient, which implies lower equilibrium concentrations. As innovative features of this thesis, the following stand out: the use of petroleum as the extracting fluid for naphthenic acids from synthetic produced water; the use of the same fluid for reducing the oil and grease content in produced water from offshore platforms; and the study of the mass transfer of naphthenic acids from synthetic produced water to a single n-heptane droplet in a continuous flow extraction column.

**Keywords:** Equilibrium. Extraction column. Naphthenic acids. n-Heptane. UNIFAC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura de um reservatório de petróleo. ....	25
Figura 2 – Exemplos de estruturas de ácidos naftênicos. ....	28
Figura 3 – Esquema do processamento primário de petróleo em plataformas marítimas com o subsequente tratamento da água produzida .....	32
Figura 4 – Esquema de um misturador-decantador de dois estágios.....	43
Figura 5 – Esquema das seções das colunas de fluxo contínuo contracorrente. ....	44
Figura 6 – Esquema da coluna pulsada de pratos perfurados.....	45
Figura 7 – Regime em uma coluna pulsada de pratos perfurados .....	46
Figura 8 – Esquema do processo C-Tour .....	46
Figura 9 – Estudo em uma única gota para diminuir a complexidade .....	48
Figura 10 – Estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) .....	52
Figura 11 – Esquema do Planejamento Experimental Fatorial $2^4$ .....	54
Figura 12 – Sistema de agitação das fases pelo ultraturrax .....	55
Figura 13 – Funil de separação das fases petróleo e água produzida .....	56
Figura 14 – Tubos falcons de separação das fases petróleo e água produzida.....	57
Figura 15 – Esquema de experimentos de extração líquido-líquido: (a) Agitação dos fluidos; (b) Separação de fases, se o volume total for superior a 240 mL; (c) Separação de fases, se o volume total for inferior a 240 mL; (d) Procedimentos para quantificação do ácido ciclohexanocarboxílico na AP sintética; (e) Quantificação do TOG na AP real.....	60
Figura 16 – Esquema do <i>flash</i> , que converte as composições globais $z$ de entrada nas frações molares de saída em cada fase após atingir o equilíbrio, utilizando em conjunto o modelo termodinâmico UNIFAC. ....	63
Figura 17 – Método numérico para determinação do coeficiente de partição dos ácidos naftênicos entre n-heptano e água produzida utilizando o modelo UNIFAC de equilíbrio líquido-líquido. ....	65
Figura 18 – Estrutura molecular do ácido ciclohexanoacético (CHA).....	66
Figura 19 – Equilíbrio químico do ácido ciclohexanocarboxílico entre a forma protonada (HA) e desprotonada ( $A^-$ ).....	68
Figura 20 – Esquema do sistema de extração líquido-líquido em coluna de fluxo contínuo: (1) Bomba de infusão; (2) Seringa contendo a fase dispersa; (3) Mangueira de transporte da fase dispersa; (4) Agulha responsável pela formação das gotas; (5) Coluna preenchida com a fase contínua; (6) Bureta para recolhimento da fase dispersa.....	71



Figura 21 – Relação entre pH, concentração de petróleo e taxa de agitação na remoção de ácidos naftênicos da água produzida. ....	76
Figura 22 – Superfície de resposta relacionando pH e concentração de petróleo na extração de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética.....	77
Figura 23 – Percentual de extração de ácidos naftênicos em relação a taxa de agitação. ....	78
Figura 24 – Variação da eficiência de extração em relação ao tempo de agitação. ....	79
Figura 25 – Remoção de ácido ciclohexanocarboxílico para diferentes concentrações iniciais e pH (8000 rpm; $t_{\text{agitação}} = 20$ s; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; $V_{\text{AP}} = 150$ mL, 5% de petróleo, 15 min em centrífuga a 7000 rpm para separação das fases).....	80
Figura 26 – Extração de ácidos naftênicos em proporção 1:1 entre água produzida sintética e petróleo. ....	81
Figura 27 – Extração de TOG da água produzida real utilizando petróleo como fluido extrator .....	83
Figura 28 – Coeficientes de partição dos ácidos CHC e CHA entre o n-heptano e a água produzida sintética calculados pelo algoritmo <i>flash</i> que utiliza o método UNIFAC para determinação das composições de equilíbrio líquido-líquido. ....	86
Figura 29 – Coeficientes de partição dos ácidos naftênicos CHC e CHA entre o n-heptano e a água produzida sintética, obtidos experimentalmente para 3 concentrações iniciais de ácidos naftênicos na água produzida, e por meio do modelo UNIFAC. ....	87
Figura 30 – Concentrações de ácidos naftênicos no n-heptano em equilíbrio com água produzida sintética.....	88
Figura 31 – Variação na tensão interfacial do sistema n-heptano – água produzida sintética com diferentes concentrações iniciais de ácidos naftênicos.....	89
Figura 32 – Variação da viscosidade da água produzida sintética com diferentes concentrações iniciais de ácidos naftênicos. ....	89
Figura 33 – Variação no diâmetro da gota de n-heptano formada na base da coluna preenchida com água produzida com diferentes concentrações iniciais: (a) Agulha pequena (diâmetro interno: 0,3 mm); (b) Agulha média (diâmetro interno: 0,7 mm); (c) Agulha grande (diâmetro interno: 1,6 mm). ....	90
Figura 34 – Variação da fração de extração, $E$ , para 2 tipos de ácidos naftênicos, 3 diâmetros de gota e diferentes concentrações iniciais na água produzida sintética: (a) Ácido CHC; (b) Ácido CHA; (c) Comparação dos ácidos com concentração em base molar. ....	93
Figura 35 – Variação no coeficiente global de transferência de massa, $K_{od}$ , para 2 tipos de ácidos naftênicos, 3 diâmetros de gota e diferentes concentrações iniciais na água produzida sintética:	

(a) Ácido CHC; (b) Ácido CHA; (c) Comparação dos ácidos com concentração em base molar.  
.....95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e composição química geral da água produzida .....	26
Tabela 2 – Classificação dos compostos orgânicos da água produzida .....	27
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos ácidos naftênicos.....	28
Tabela 4 – Limites máximos de TOG no descarte de água produzida de plataformas marítimas. .....	31
Tabela 5 – Planejamento Experimental Fatorial $2^4$ .....	54
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas de diferentes tipos de petróleo.....	73
Tabela 7 – Resultados do planejamento experimental fatorial $2^4$ em termos de remoção de ácidos naftênicos da água produzida .....	74
Tabela 8 – ANOVA dos fatores do planejamento experimental. ....	75
Tabela 9 – Coeficiente de partição do ácido ciclohexanocarboxílico na mistura 1:1 petróleo e água produzida sintética. ....	82
Tabela 10 – Propriedades físicas como parâmetros de entrada e chutes iniciais das frações molares no equilíbrio líquido-líquido entre água produzida, n-heptano e ácido naftênico (CHC e CHA).....	84
Tabela 11 – Parâmetros $Q_k$ e $R_k$ referentes às áreas e volumes de Van der Waals, respectivamente, dos subgrupos presentes nas moléculas que compõem o sistema .....	84
Tabela 12 – Parâmetros $a_{mk}$ que representam as interações entre subgrupos.....	85
Tabela 13 – Quantidade de subgrupos presentes nas moléculas que compõem o sistema.....	85
Tabela 14 – Valores da difusividade, em $m^2/s$ , dos dois ácidos naftênicos estudados (CHC e CHA) nas duas fases do sistema de extração líquido-líquido em coluna.....	98

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $a_{mk}$  – Parâmetro de interação entre subgrupos químicos
- $C$  – Concentração
- $C_i$  – Concentração inicial
- $C_c$  – Concentração da fase contínua
- $C_d$  – Concentração na fase dispersa
- $C_d^*$  - Concentração da fase dispersa no equilíbrio
- $C_{d,i}$  – Concentração inicial na fase dispersa
- $d_{cr}$  – Diâmetro crítico
- $d_d$  – Diâmetro da fase dispersa
- $D_{AB}$  – Difusividade do componente A em B
- $D_c$  – Difusividade do soluto na fase contínua
- $D_d$  – Difusividade do soluto na fase dispersa
- $E$  – Fração de extração
- $\%E$  – Eficiência de extração
- $f$  – Fugacidade
- $F_\alpha$  – Função para a fase aquosa
- $F_\beta$  – Função para a fase orgânica
- $m_c$  – Massa da fase contínua
- $m_{c,i}$  – Massa inicial da fase contínua
- $m_d$  – Massa da fase dispersa
- $M_B$  – Massa molar do líquido
- $p$  – Coeficiente de partição
- $p_{CHC}$  – Coeficiente de partição do ácido ciclohexanocarboxílico
- $p_{CHA}$  - Coeficiente de partição do ácido ciclohexanoacético
- $g$  – Energia de Gibbs
- $g^E$  – Energia de Gibbs em excesso
- $J$  – Relação da resistência à transferência de massa
- $k_i$  – Relação entre os coeficientes de atividade do componente  $i$  nas fases aquosa e orgânica
- $K_{od}$  – Coeficiente global de transferência de massa
- $t$  – Tempo
- $T$  – Temperatura
- $P$  – Pressão

$Q_k$  – Parâmetro relacionado à área de Van der Waals  
 $R_k$  – Parâmetro relacionado ao volume de Van der Waals  
 $V_c$  – Volume da fase contínua  
 $V_d$  – Volume da fase dispersa  
 $V_{total}$  – Volume total de todas as gotas  
 $V_A$  – Volume molar do soluto  
 $X_i$  – Fração molar do componente  $i$   
 $X_i^\alpha$  – Fração molar do componente  $i$  na fase aquosa  
 $X_i^\beta$  – Fração molar do componente  $i$  na fase orgânica  
 $X_{i\text{old}}^\alpha$  – Fração molar do componente  $i$  na fase aquosa na iteração anterior  
 $X_{i\text{old}}^\beta$  – Fração molar do componente  $i$  na fase orgânica na iteração anterior  
 $z$  – Composição global de entrada em um sistema  
 $z_i$  – Composição global de entrada em um sistema

Letras gregas:

$\alpha$  – Fase aquosa  
 $\beta$  – Fase orgânica  
 $\sigma$  – Tensão interfacial  
 $\rho$  – Massa específica  
 $\rho_c$  – Massa específica da fase contínua  
 $\rho_d$  – Massa específica da fase dispersa  
 $\Delta\rho$  – Diferença entre massas específicas  
 $\phi_B$  – Constante de associação do líquido  
 $\mu_B$  – Viscosidade do líquido  
 $\mu_c$  – Viscosidade da fase contínua  
 $\tau$  – Tensão interfacial

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 OBJETIVO GERAL.....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
1.3 DIAGRAMA CONCEITUAL .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>24</b>
2.1 ÁGUA PRODUZIDA .....	24
<b>2.1.1 Composição .....</b>	<b>25</b>
2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS .....	27
2.3 LEGISLAÇÃO PARA DESCARTE DE ÁGUA PRODUZIDA.....	30
2.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA .....	32
2.5 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	34
<b>2.5.1 Termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários .....</b>	<b>36</b>
<b>2.5.2 Extração líquido-líquido na remoção de compostos orgânicos de meios aquosos.....</b>	<b>39</b>
2.6 EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	42
<b>2.6.1 Extratores agitados .....</b>	<b>42</b>
<b>2.6.2 Coluna pulsada de pratos perfurados.....</b>	<b>44</b>
<b>2.6.3 Misturador estático “C-Tour” .....</b>	<b>46</b>
2.7 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM UMA ÚNICA GOTA .....	47
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
3.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA .....	51
<b>3.1.1 Água produzida sintética .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.2 Petróleo .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.3 Determinação de pH .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.4 Quantificação do ácido ciclohexanocarboxílico .....</b>	<b>53</b>

3.1.5 Determinação dos fatores que influenciam significativamente na extração líquido-líquido .....	54
3.1.6 Análise de taxas de agitação.....	56
3.1.7 Cinética de agitação .....	57
3.1.8 Influência do pH, concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e tipo de petróleo .....	57
3.1.9 Coeficiente de partição .....	58
3.1.10 Água produzida real .....	58
3.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA N-HEPTANO – ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA – ÁCIDOS NAFTÊNICOS .....	60
3.2.1 Determinação do coeficiente de partição por meio de modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases .....	61
3.2.2 Preparo da água produzida sintética .....	66
3.2.3 Quantificação dos ácidos naftênicos extraídos pelo n-heptano .....	66
3.2.4 Validação experimental do coeficiente de partição calculado pelo modelo UNIFAC.....	67
3.2.5 Variação da tensão interfacial e viscosidade com a concentração inicial de ácidos naftênicos .....	69
3.2.6 Transferência de massa em uma única gota em coluna de fluxo contínuo...	69
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>73</b>
4.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA.....	73
4.1.1 Caracterização do petróleo .....	73
4.1.2 Determinação dos fatores que influenciam significativamente na extração líquido-líquido .....	73
4.1.3 Taxas de agitação .....	77
4.1.4 Cinética de agitação .....	78
4.1.5 Influência do pH, concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e tipo de petróleo .....	79

4.1.6 Coeficiente de partição .....	81
4.1.7 Água produzida real .....	82
4.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA N-HEPTANO – ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA – ÁCIDOS NAFTÊNICOS .....	83
4.2.1 Determinação do coeficiente de partição por meio de modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases .....	83
4.2.2 Validação experimental do coeficiente de partição calculado pelo modelo UNIFAC .....	87
4.2.3 Variação da tensão interfacial e viscosidade com a concentração inicial de ácidos naftênicos .....	88
4.2.4 Coluna de extração líquido-líquido de fluxo contínuo .....	90
5 CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS .....	101
APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS.....	109
A-1. CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO CHC EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA	109
A.2 CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO CHC EM N-HEPTANO .....	109
A.3 CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO CHA EM N-HEPTANO.....	110



## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo foi consolidado como a principal fonte de energia no último século. A necessidade por esta e outras fontes de energia aumenta de acordo com o crescimento da população mundial e o desenvolvimento econômico. Estima-se que a demanda por energia aumentará 155% entre 2017 e 2050 (MAULEÓN, 2022). Embora muitos estudos buscam alternativas mais limpas de geração de energia, o petróleo ainda é largamente utilizado como matéria-prima de diversos combustíveis (JAFARINEJAD; JIANG, 2019).

A exploração do petróleo pode ser realizada *onshore*, quando a extração se dá em continente ou *offshore*, em plataformas marítimas. O contato entre estes fluidos acarreta na incorporação de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos do petróleo nesta água. Estes compostos, que podem estar solúveis ou dispersos na água, são classificados por: sais, metais, fenóis, ácidos, benzeno, tolueno, clorobenzeno, etil-benzeno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, naftalenos, hidrocarbonetos alifáticos, dentre outros (EL LEIL *et al.*, 2021; SAMUEL *et al.*, 2023). Com a finalidade de favorecer a extração de petróleo, há ainda a injeção de água para elevar a pressão do reservatório. Esta mistura de água de formação e água injetada consiste na água produzida. Devido à esta complexidade na composição, sua biodegradação no ambiente marítimo é dificultada, levando à busca por tecnologias que visam o tratamento prévio da água produzida que é descartada no mar (ZHENG *et al.*, 2016).

O maior volume de fluxo de resíduos nas operações de produção de petróleo e gás é constituído pela água produzida. A legislação que regula a quantidade de compostos incorporados à água produzida que é descartada nos oceanos varia de acordo com o país produtor de petróleo (KLEMZ *et al.*, 2021b). No Brasil, por exemplo, de acordo com a Resolução 393/2007 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2007), é estipulado um limite máximo de 29 mg/L em uma média aritmética que considera o período de um mês, não podendo ultrapassar o limite máximo de 42 mg/L em um único dia (CURBELO GARNICA *et al.*, 2017).

O método SM 5520F utilizado para quantificação do TOG foi questionado pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) por subestimar o teor de óleos e graxas presentes na água. Isso se deve ao fato de que o método utiliza sílica gel que filtra os hidrocarbonetos antes da quantificação dos materiais orgânicos pelo método gravimétrico, resultando em valores abaixo do real. O IBAMA considera o método SM 5520B mais apropriado para a análise do TOG, pois ele extrai os óleos e graxas dissolvidos ou

emulsionados da água por meio do emprego de um solvente extrator, sem reduzir o valor do material extraível. As indústrias de petróleo e gás estão comprometidas em seguir as recomendações do IBAMA, o que apresenta um desafio para cumprir os padrões regulatórios de TOG. Para isso, é necessário realizar estudos para determinar os métodos mais eficientes de remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na água produzida, a fim de garantir uma gestão adequada e eficaz (BAIRD, 2017; BRASIL, 2018; IBAMA, 2017).

Diversos estudos vêm buscando o tratamento de águas produzidas, visando a redução de compostos orgânicos por diferentes processos, como: adsorção, filtração por membranas, coagulação/floculação, processos oxidativos avançados, biodegradação e extração líquido-líquido (DE CARVALHO NETO *et al.*, 2022; HENDGES *et al.*, 2021; IGUNNU; CHEN, 2014; KLEMZ *et al.*, 2021b).

Dentro da extração líquido-líquido há uma enorme gama de possibilidades de utilizações de fluidos extratores e condições físico-químicas diferentes, como: pH, temperatura, velocidade de agitação, tempo e forma de separação, concentração de extrator e, ainda, o tipo de equipamento utilizado para a operação. Condições ótimas são alcançadas de acordo com as naturezas do soluto, solvente e fluido extrator e suas interações (KISLIK, 2012). Neste trabalho foi abordado o estudo do petróleo como fluido extrator de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintetizada em laboratório, envolvendo parâmetros físico-químicos dentre os anteriormente mencionados em processos realizados em batelada. A seleção deste ácido, pertencente à classe de ácidos naftênicos (AN), se deu em razão da grande contribuição de tais ácidos carboxílicos na composição das substâncias dissolvidas na água produzida e, também, pelo fato de ser um ácido naftênico de curta cadeia carbônica, o qual apresenta uma facilidade em se dissociar em dímeros e, desta maneira, dificultar a extração por um solvente orgânico. Uma vez que a metodologia de extração deste ácido naftênico pelo petróleo seja eficiente, é esperado que a eficiência seja aumentada para os demais ácidos naftênicos, que apresentam maior afinidade pela fase orgânica. Variações nas condições de operação da extração líquido-líquido foram realizadas com o objetivo de quantificar os ácidos naftênicos extraídos da água produzida pelo petróleo.

Comumente, o processo de extração do soluto da fase aquosa para a fase orgânica não demanda um grande período de tempo para chegar ao equilíbrio, principalmente quando se impõe uma alta energia cinética capaz de formar uma emulsão onde a fase dispersa apresenta um tamanho médio de partícula muito pequeno. Desta maneira, atinge-se uma grande área interfacial de transferência de massa. Em contrapartida, a separação das fases é dificultada à medida que a emulsão se torna mais estável (MEDRANO *et al.*, 2017). O equilíbrio líquido-

líquido em um sistema com três componentes (fase aquosa, fase orgânica e soluto) pode ser modelado matematicamente em termos dos coeficientes de atividade e frações molares de cada um dos componentes em cada uma das fases. Dentre os modelos, destacam-se: Margules, NRTL (*Non-Random Two Liquids*), UNIQUAC (*Universal Quase-Chemical*) e UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) (SMITH *et al.*, 2018).

A grande busca por solventes e as melhores condições físico-químicas levam os pesquisadores a encontrar na extração líquido-líquido a solução para o tratamento de água produzida e, portanto, se adequar às legislações de descarte deste efluente no ambiente marítimo (CHEN *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2015b; KLEMZ *et al.*, 2020, 2021a; LI *et al.*, 2004). Pelo fato da existência de diversas possibilidades de escolhas do solvente ideal, de muitos compostos distintos que compõem o TOG e, também, de muitas possíveis variações dos parâmetros físico-químicos da mistura de fases, se abre uma boa oportunidade para se realizar estudos nesta área. Neste trabalho, se faz o estudo de parâmetros físico-químicos e operacionais envolvidos na extração líquido-líquido do ácido ciclohexanocarboxílico (CHC), pertencente à classe dos ácidos naftênicos, empregando o petróleo como fluido extrator, uma vez que este fluido já se encontra nas plataformas marítimas por ser o principal produto de extração, não acarretando em custos extras para a indústria de petróleo, nem necessitando ser regenerado.

O desenvolvimento de equipamentos de extração líquido-líquido requer experimentos em escala piloto para garantir um projeto eficiente em escala real. No entanto, esses experimentos são caros e demorados, o que pode ser um desafio para as indústrias que precisam acompanhar um mercado em constante mudança (ZHANG *et al.*, 2019). Além disso, ainda há muito a ser pesquisado quando se trata do projeto de colunas de extração líquido-líquido, devido à complexa transferência de massa entre as interfaces em sistemas bifásicos, bem como às interações entre as gotas da fase dispersa e o meio contínuo e, também, às interações entre as próprias gotas, como a quebra e a coalescência. A escalabilidade da extração não precisa mais depender exclusivamente de experimentos-piloto demorados e dispendiosos. Uma solução promissora é a medição dos coeficientes de transferência de massa por meio de experimentos em uma única gota. Com essa abordagem, se espera avanços significativos no conhecimento e na eficiência da extração líquido-líquido (HUANG *et al.*, 2016; ROSHDI; KASIRI, 2021).

Portanto, este trabalho também englobará o estudo da transferência de massa em uma única gota em processo contínuo de extração líquido-líquido de dois ácidos naftênicos da água produzida sintética: ácido ciclohexanocarboxílico e ácido ciclohexanoacético. Como nas plataformas marítimas de extração de petróleo há a recuperação de líquido de gás natural, chamado também de condensado, selecionou-se o n-heptano como fluido extrator no estudo de

transferência de massa em uma única gota em coluna de extração, uma vez que este composto representa uma grande fração mássica do condensado e apresenta rendimento de extração líquido-líquido de compostos orgânicos da água produzida semelhante ao n-hexano, também presente no condensado (KLEMZ *et al.*, 2020).

Como caráter inovador deste trabalho, destacam-se: o uso do petróleo como fluido extrator de ácidos naftênicos da água produzida sintética; o uso deste mesmo extrator para redução do teor de óleos e graxas da água produzida de plataforma marítima; e o estudo da transferência de massa de ácidos naftênicos da água produzida sintética para uma única gota de n-heptano em coluna de extração de fluxo contínuo.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de ácidos naftênicos da água produzida sintética por meio do processo de extração líquido-líquido empregando o petróleo como fluido extrator visando a redução dos compostos orgânicos dissolvidos do efluente real e, também, estudar a transferência de massa de ácidos naftênicos da água produzida sintética para uma única gota de n-heptano em coluna de extração

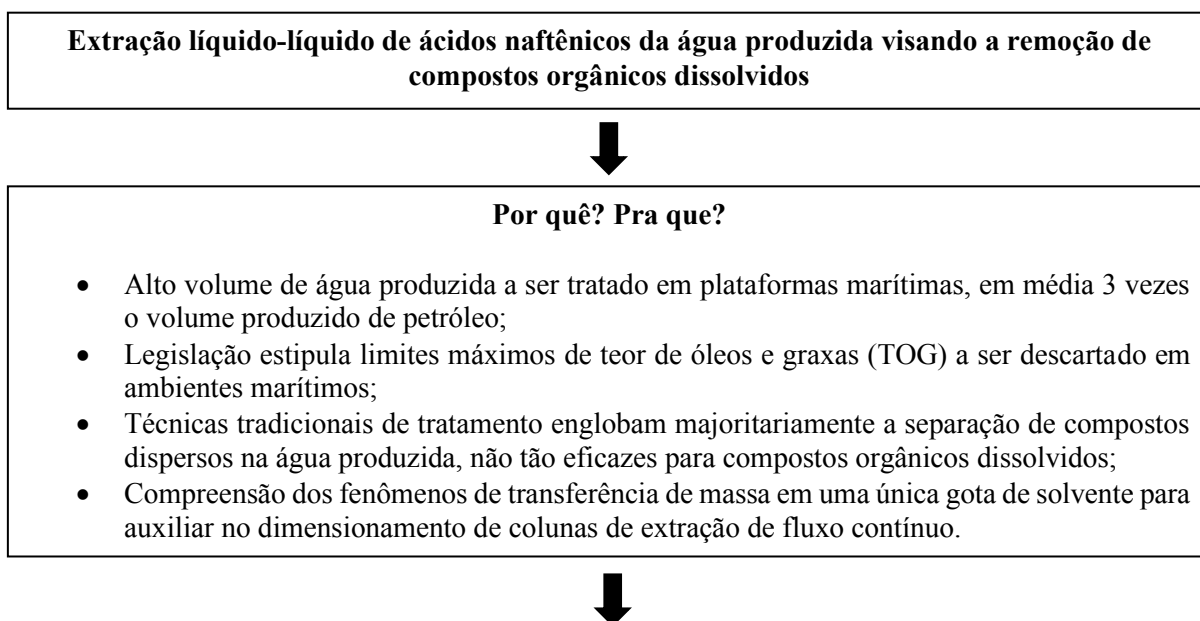
## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Buscando atender o objetivo geral deste trabalho, elaborou-se os seguintes objetivos específicos:

- Determinar quais parâmetros influenciam significativamente na extração do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida empregando petróleo como fluido extrator;
- Avaliar de que forma a eficiência de extração varia com alteração em parâmetros físico-químicos e de operação, como pH, concentração de fluido extrator, tempo e velocidade de agitação e tipo de petróleo utilizado;
- Determinar a saturação da transferência de massa na extração líquido-líquido por meio do coeficiente de partição do ácido ciclohexanocarboxílico entre o petróleo e água produzida sintética;
- Empregar a metodologia utilizada para a extração do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética na redução do teor de óleos e graxas (TOG) da água produzida real;

- Determinar os coeficientes de partição de ácidos naftênicos (CHC e CHA) entre o n-heptano e a água produzida sintética pelo método UNIFAC;
- Validar o método UNIFAC por meio de experimentos de equilíbrio líquido-líquido;
- Avaliar a influência da tensão interfacial, diâmetro da gota de n-heptano e concentração inicial de ácidos naftênicos na transferência de massa destes ácidos da fase aquosa para a gota dispersa que percorre a coluna de fluxo contínuo;
- Determinar os coeficientes globais de transferência de massa de ácidos naftênicos da água produzida para uma única gota de n-heptano ascendente em coluna de extração líquido-líquido de fluxo contínuo.

### 1.3 DIAGRAMA CONCEITUAL



### Hipóteses

- Processo de extração líquido-líquido empregando o petróleo como fluido extrator pode se mostrar eficiente na remoção de ácidos naftênicos da água produzida;
- Parâmetros físico-químicos como: pH, concentração de solvente, velocidade de agitação, temperatura, concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e tempo de agitação podem ser influentes na eficiência de extração;
- Metodologia adotada na extração líquido-líquido em batelada de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética pode ser eficiente na remoção de TOG da água produzida real;
- Modelo UNIFAC pode prever o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário n-heptano – água produzida sintética – ácido naftênico;
- Estudo da transferência de massa em uma única gota numa coluna de extração de fluxo contínuo é uma simplificação da complexidade dos fenômenos que ocorrem neste tipo de equipamento;
- Diâmetro da gota que compreende a fase dispersa pode influenciar na transferência de massa em coluna de extração;
- Concentração inicial de ácidos naftênicos, bem como o tipo destes ácidos podem interferir na transferência de massa em coluna de extração.



### Metodologia

- Realizar ensaios experimentais em batelada de extração líquido-líquido do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética utilizando o petróleo como fluido extrator: agitação em béquer via ultraturrax; separação de fases em funil ou centrífuga (dependendo do volume trabalhado); quantificação dos ácidos naftênicos remanescentes na água produzida após a extração líquido-líquido por FTIR;
- Observar de que maneira a eficiência de remoção destes ácidos é afetada por meio da variação de parâmetros físico-químicos: pH, concentração de solvente, taxa de agitação, temperatura, concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e tempo de agitação;
- Aplicar os mesmos procedimentos experimentais de extração líquido-líquido em batelada realizados com água produzida sintética para água produzida real. TOG quantificado via análise gravimétrica;
- Empregar algoritmo *flash* que utiliza o modelo UNIFAC para determinar as concentrações de equilíbrio do sistema ternário n-heptano – água produzida sintética – ácido naftênico, para os ácidos ciclohexanocarboxílico (CHC) e ciclohexanoacético (CHA);
- Validar experimentalmente o coeficiente de partição, que relaciona as concentrações de equilíbrio nas fases aquosa e orgânica, calculado pelo modelo UNIFAC;
- Estudar a transferência de massa de dois ácidos naftênicos (CHC e CHA) da água produzida sintética que preenche uma coluna para uma gota de n-heptano que percorre a coluna em fluxo contínuo;
- Avaliar a variação no coeficiente global de transferência de massa por meio de alterações nos parâmetros físico-químicos e operacionais da coluna de extração.



### Respostas

- Possibilidade de utilização do petróleo como fluido extrator de ácidos naftênicos e demais óleos e graxas da água produzida;
- Eficiência de extração de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética utilizando o petróleo como fluido extrator;
- Eficiência de extração de óleos e graxas em termos de TOG da água produzida real utilizando o petróleo como fluido extrator;
- Concentrações de equilíbrio de um sistema ternário n-heptano – água produzida sintética – ácido naftênico, para os ácidos ciclohexanocarboxílico (CHC) e ciclohexanoacético (CHA), com base em composições globais antes do equilíbrio;
- Predição das concentrações de equilíbrio do sistema ternário através do Modelo UNIFAC;
- Variação da tensão interfacial n-heptano/AP sintética com diferentes concentrações iniciais de ácidos CHC e CHA e a influência desta variação na transferência de massa;
- Variação do diâmetro de gota formada em coluna de extração de fluxo contínuo em função da concentração inicial de ácidos CHC e CHA na água produzida sintética;
- Determinação dos coeficientes globais de transferência de massa dos ácidos CHC e CHA da AP sintética para uma gota de n-heptano em coluna de extração de fluxo contínuo, para diferentes diâmetros de gotas e concentrações iniciais dos ácidos naftênicos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

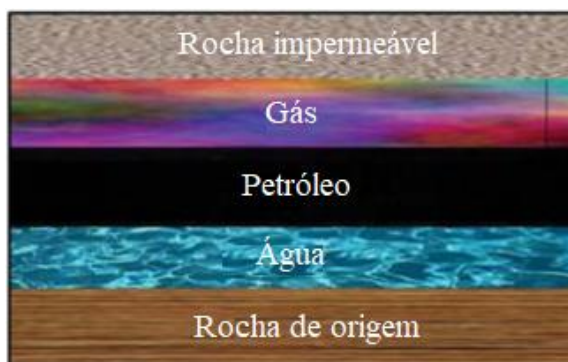
Este capítulo trará definições importantes para a compreensão do trabalho, como o que é a água produzida e suas características, a presença de ácidos naftênicos neste efluente de plataformas marítimas de petróleo e a relação com o processo de extração líquido-líquido visando o tratamento desta água para o descarte no mar. Neste sentido, será apresentado o estado da arte acerca do uso da operação de extração líquido-líquido na remoção de compostos orgânicos de meio aquosos. Também serão descritas as equações que regem o equilíbrio líquido-líquido do modelo UNIFAC, que auxiliarão na determinação da concentração de equilíbrio da fase orgânica durante o processo de extração. Equipamentos de extração líquido-líquido serão abordados e uma simplificação do entendimento dos fenômenos que ocorrem nestes equipamentos de fluxo contínuo será introduzida na forma do estudo da transferência de massa em uma única gota da fase dispersa que percorre uma coluna preenchida com a fase contínua.

### 2.1 ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida é um subproduto do processo de extração de petróleo oriundo de formações geológicas abaixo da superfície. É composta pela mistura da água de formação e água injetada, onde a primeira se encontra nos reservatórios juntamente com o petróleo e, com milhões de anos de contato entre os fluidos, incorpora compostos inerentes do petróleo, enquanto que a água injetada é aquela necessária para aumentar a pressão do reservatório, pois a extração de petróleo e gás leva a uma redução desta pressão com o tempo. Esta mistura de água injetada, água de formação e componentes orgânicos e inorgânicos dispersos e dissolvidos é denominada de água produzida (IGUNNU; CHEN, 2014). Na Figura 1 está ilustrado o esquema do reservatório de petróleo, onde a água de formação se encontra.



Figura 1 – Estrutura de um reservatório de petróleo.



Fonte: Adaptado de Igunnu e Chen (2014).

Em 2023, a produção média mensal de petróleo no Brasil foi de aproximadamente 500 mil m<sup>3</sup>, que corresponde a 3,2 milhões de barris (ANP, 2023). A proporção de água produzida e petróleo extraída de um reservatório pode variar de zero para mais de 50%, podendo atingir até mesmo 98% de água e 2% de petróleo em estágios mais avançados de extração. Em média a proporção de água:petróleo é de 3:1, o que leva a um volume aproximado de 1,4 bi m<sup>3</sup> mensais de água produzida no mundo (CARVALHO, 2016; NEFF; LEE, 2011).

### 2.1.1 Composição

A composição da água produzida consiste em materiais inorgânicos e orgânicos. No primeiro grupo, pode-se citar minérios, sais e metais e, nos orgânicos, incluem-se, dentre outros, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, hidrocarbonetos poliaromáticos, naftalenos e ácidos naftênicos (EL LEIL *et al.*, 2021; NEFF; LEE, 2011).

Dentre os compostos orgânicos, pode-se dividi-los em dissolvidos e dispersos. Os dissolvidos são constituintes polares e se encontram distribuídos entre cadeias com baixo e médio número de carbonos. O aumento do pH e temperatura favorece a solubilidade de muito destes compostos no meio aquoso que, em contrapartida, não são afetados pela salinidade da água produzida (HINDMARSH, 2002; KLEMZ *et al.*, 2020). Hidrocarbonetos alifáticos, fenóis, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos de baixo peso molecular são incluídos como compostos oleosos solúveis na água produzida (EL LEIL *et al.*, 2021).

Os ácidos carboxílicos são importantes componentes dissolvidos na água produzida, responsáveis por cerca de 60 a 98% do teor de carbono orgânico total. Esses ácidos apresentam cadeias alifáticas e são classificados como mono ou dicarboxílicos, predominando os compostos de baixa massa molecular. Dentre essa variedade de compostos, é importante

destacar a classe alicíclica dos ácidos naftênicos (KINDZIERSKI; JIN; GAMAL EL-DIN, 2012; NEFF; LEE, 2011).

Perfazendo os compostos orgânicos dispersos estão as pequenas gotas de óleo suspensas na água produzida. A quantidade destas gotas na água depende, dentre outros fatores, da densidade do óleo e da sua tensão superficial com a água produzida. A concentração de HPAs e fenóis alquilados de 6 a 9 carbonos está altamente correlacionada à quantidade de óleo disperso na água produzida (RAY; ENGELHARDT, 1992; FAKSNESS; GRINI; DALING, 2004). Na Tabela 1 é descrita a composição química geral e parâmetros físico-químicos da água produzida.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos e composição química geral da água produzida

<b>Parâmetro/componente</b>	<b>Valores</b>
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	1014–1140
pH	4,3–10
Tensão superficial (dyn/cm)	43–78
Compostos polares totais (mg/L)	9,7–600
Carbono orgânico total – TOC (mg/L)	0–1500
Sólidos suspensos totais – TSS (mg/L)	1.2–1000
Voláteis (BTEX; mg/L)	0,39–35
Óleo total (mg/L)	2–565
Cloreto (mg/L)	80–200.000
Bicarbonato (mg/L)	77–3990
Sulfato (mg/L)	<2–1650
Sulfito (mg/L)	10
Fenóis (mg/L)	0,009–23

Fonte: El Leil et al. (2021).

A separação dos compostos orgânicos da água produzida pode ser influenciada pelo nível de estabilidade e dispersão da suspensão das gotas de óleo. Na Tabela 2 estão classificados os compostos orgânicos em relação ao tamanho.

Tabela 2 – Classificação dos compostos orgânicos da água produzida

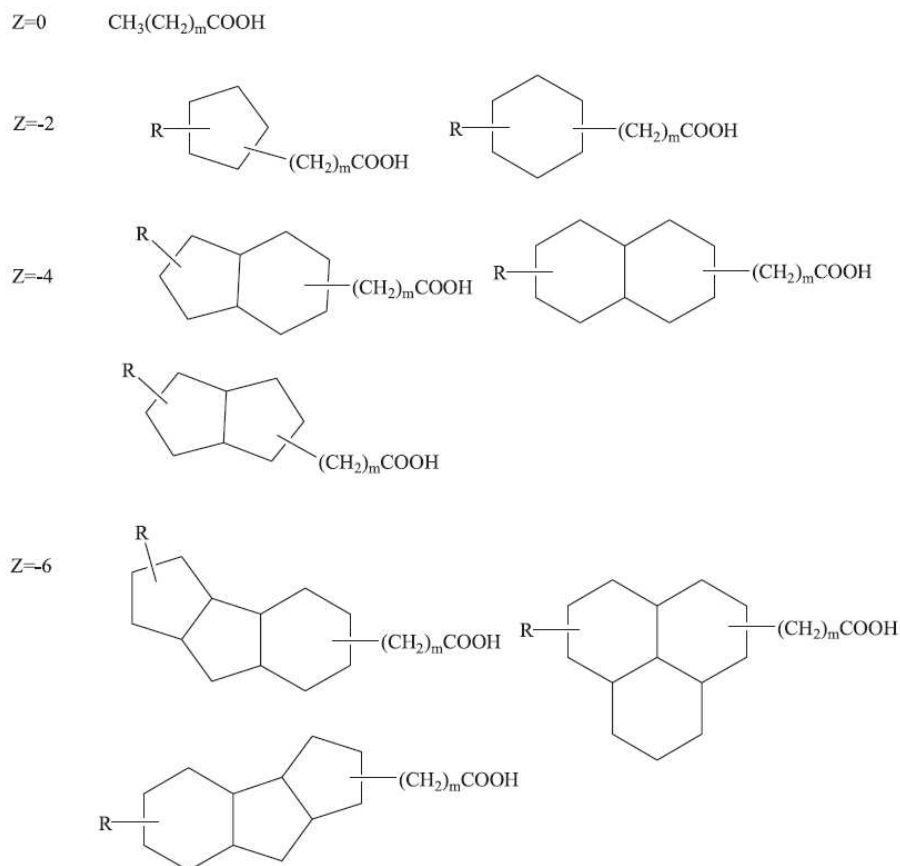
<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Óleo livre	>150 $\mu\text{m}$	Gotas que emergem rapidamente à superfície quando em repouso, devido ao não-equilíbrio de forças causado pela diferença de densidade entre óleo e água.
Óleo disperso	20-150 $\mu\text{m}$	Gotas estabilizadas por cargas elétricas e outras forças entre as partículas.
Óleo emulsionado	<20 $\mu\text{m}$	Gotas estabilizadas pela ação química de agentes ativos de superfícies
Óleo solúvel	<5 $\mu\text{m}$	Gotas dissolvidas ou muito finamente dispersas.
Sólidos suspensos	-	Sólidos suspensos com óleo aderido às suas superfícies

Fonte: Pintor et al. (2016).

## 2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Na categoria dos compostos orgânicos dissolvidos na água produzida, destacam-se os ácidos naftênicos (ANs), que são classificados como ácidos carboxílicos de fórmula geral  $C_nH_{2n} + zO_2$ , onde  $n$  indica a quantidade de átomos de carbono e  $Z$  especifica uma série homóloga ou grau de ciclização. Este valor de  $Z$  é sempre um número inteiro negativo, que varia de 0 a -12 e indica a perda da ligação covalente de hidrogênio devido à presença de estruturas em anel. ANs com  $Z = 0$  são acíclicos, sendo que estruturas ramificadas são mais comuns do que cadeias lineares. Anéis com 5 ou 6 carbonos são as estruturas predominantes (aproximadamente 95%), enquanto que ANs de água produzida têm majoritariamente 2 ( $Z = -4$ ) ou 3 ( $Z = -6$ ) anéis. O valor  $n$  dos ANs na água produzida pode variar de 7 a 30. Na Figura 2 são exemplificadas as estruturas gerais dos ácidos naftênicos (WU; DE VISSCHER; GATES, 2019); (BROWN; ULRICH, 2015).

Figura 2 – Exemplos de estruturas de ácidos naftênicos.  
(R é a cadeia alquilada, Z é a deficiência de hidrogênio e  $m$  é o número de unidades de CH<sub>2</sub>).



Fonte: (WU; DE VISSCHER; GATES, 2019).

Na Tabela 3 são listadas as propriedades físico-químicas destes ácidos: cor, estado físico, massa molar, massa específica, constante de dissociação, ponto de ebulição, número ácido e índice de refração.

Parâmetro	Características gerais
<b>Cor</b>	Amarelo claro a âmbar escuro
<b>Estado físico</b>	Líquido viscoso
<b>Massa molar</b>	140 – 450 g/mol
<b>Massa específica</b>	0,97 – 0,99 g/mL
<b>Constante de dissociação</b>	5 – 6
<b>Ponto de ebulição</b>	230 – 350°C
<b>Índice de acidez total</b>	130 – 310 mg KOH/g
<b>Índice de refração</b>	Aproximadamente 1,5

Fonte: Quinlan e Tam (2015).

As fontes de petróleo na América do Sul, incluindo o Brasil, estão entre as mais ácidas do mundo. Os ácidos naftênicos são encontrados em óleos imaturos e águas produzidas geradas no processo de extração (GRUBER *et al.*, 2012). Podem ser originados de duas diferentes fontes: ácidos resultantes da rocha original e ácidos sintetizados a partir da biodegradação do petróleo cru por micro-organismos. São considerados biomarcadores, relacionando-se aos níveis de maturidade e biodegradação dos reservatórios de petróleo. A presença de ácidos carboxílicos na água produzida leva à diminuição da tensão superficial, que acarreta na formação de uma emulsão estável O/A. A estrutura química do AN e sua quantidade tem um importante papel no que se diz respeito aos valores de tensão interfacial (SAAB *et al.*, 2005).

Os ANs são considerados ácidos fracos com valores de pKa entre 5 e 6. A molécula tem caráter anfifílico, na qual a parte hidrofílica é relacionada ao grupo carboxila, enquanto que o segmento hidrofóbico é caracterizado pelos anéis saturados de 5 ou 6 carbonos nas diversas variações possíveis (FRANK *et al.*, 2009). Os AN podem se apresentar na forma protonada (HA) ou dissociada em um ânion ( $A^{-1}$ ) e um próton ( $H^{+1}$ ). A forma protonada se particiona entre as fases oleosa e aquosa de forma desigual. Em ácidos de cadeia curta, por exemplo, a tendência é a formação de dímeros que têm uma pequena afinidade pela fase orgânica, neste caso a partição tende à fase aquosa. Em contrapartida, quanto maior a cadeia carbônica do ácido naftênico, maior sua tendência de afinidade pela fase orgânica, uma vez que se encontrará na fase protonada (STRENG, 2001).

Os ácidos naftênicos com menor massa molecular apresentam maior resistência à remoção da água produzida, devido à diminuição da hidrofobicidade das moléculas conforme a quantidade de ácido carboxílico aumenta em suas estruturas. Mesmo que sejam encontrados em pequenas quantidades nos óleos brutos, seus efeitos emulsificantes e corrosivos são extremamente relevantes. Além disso, estudos mostram que esses compostos são um dos principais fatores responsáveis pelo aumento do TOG de acordo com a legislação brasileira. Por essas razões, há uma crescente demanda pelo desenvolvimento de métodos para identificação e remoção desses ácidos na água produzida (BROWN; ULRICH, 2015; DE CARVALHO NETO *et al.*, 2022; FRANK *et al.*, 2009; HENDGES *et al.*, 2021; KLEMZ *et al.*, 2020).

### 2.3 LEGISLAÇÃO PARA DESCARTE DE ÁGUA PRODUZIDA

No início dos anos 2000, o foco principal em reduzir o impacto da poluição pelo descarte da água produzida no mar era, tradicionalmente, reduzir a quantidade de óleos dispersos deste efluente. Embora alguns países começaram a colocar sua atenção em outros compostos, os regulamentos internacionais ainda se concentravam principalmente no teor de óleo disperso na água produzida. A re-injeção deste efluente em plantas *offshore* foi encorajada devido ao aumento de rigor da legislação ambiental nas diversas regiões do mundo (GRINI; HJELSVOLD; JOHNSEN, 2002). Diante deste cenário, aumentou-se a atenção no tratamento deste efluente de plataformas marítimas e também de plataformas *onshore* visando a redução não somente dos óleos dispersos mas, também, dos compostos orgânicos dissolvidos por meio do controle do TOG.

A legislação que rege o controle do descarte da água produzida tratada quanto ao TOG não é a mesma em todas as regiões do mundo. Enquanto alguns países utilizam de regulamentações próprias, outros se baseiam em convenções internacionais. No Brasil, como citado na Introdução deste trabalho, a determinação imposta pela Resolução 393/2007 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2007) às plataformas marítimas estipula um limite máximo de 29 mg/L em uma média aritmética que considera o período de um mês, não podendo ultrapassar o limite máximo de 42 mg/L em um único dia (CURBELO GARNICA *et al.*, 2017).

Nos EUA, os valores limites de TOG para descarte marítimo são os mesmos do Brasil (Resolução 397/2007 do CONAMA). O Canadá adotou o limite de 30 mg/L diários em uma média aritmética mensal, não excedendo 44 mg/L em um único dia em no mínimo duas amostras neste período. A Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste de 2001 (OSPAR *Recommendation* 2001/1) determina que a média diária em um período de um mês não exceda 30 mg/L de TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo) na água produzida descartada nos oceanos. Entretanto, foi apenas implementada no ano de 2005 e alterada na OSPAR *Recommendation* 2006/4, que incluiu a necessidade de cada país elaborar um relatório específico que deveria justificar cada estratégia tomada no tratamento das águas produzidas de plataformas marítimas. Dentre os países que seguem a determinação da OSPAR, estão: Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido. Na Austrália pode-se descartar água produzida no mar com no máximo 50 mg/L de TOG em um único dia e, na média mensal, o limite máximo é de 30 mg/L por dia (NEFF; LEE, 2011). A China estipula uma média mensal

entre 30 e 50 mg/L com no máximo 70 mg/L em um dia. Países banhados pelo Mar Mediterrâneo e outros da Ásia, como Tailândia, Indonésia e os banhados pelo Mar Vermelho determinam o máximo de 40 mg/L de TOG por dia em uma média mensal, e o limite diário em 100 mg/L (ZHENG *et al.*, 2016). Na Tabela 4 são listados os TOGs máximos por dia em uma média mensal e em um único dia para diferentes países.

Tabela 4 – Limites máximos de TOG no descarte de água produzida de plataformas marítimas.

<b>País</b>	<b>Média mensal (mg/L)</b>	<b>Máximo em um dia (mg/L)</b>
Brasil	29	42
EUA	29	42
Canadá	30	44
Austrália	30	50
Países banhados pelo Mar Mediterrâneo	40	100
Países banhados pelo Mar Vermelho	40	100
China	30 – 50	70
Indonésia	40	100
Tailândia	40	100
Membros da OSPAR: Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Países Baixos, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido.	30	–

Fonte: Neff e Lee (2011), Zheng et al. (2016) e Curbelo Garnica et al. (2017).

No Brasil, o monitoramento do TOG segue o método gravimétrico estabelecido pelo CONAMA. Embora não haja uma especificação clara sobre a técnica a ser adotada, o IBAMA reconhece que o método SM 5520B é o mais adequado para os objetivos da análise. Ao contrário de outras práticas que reduzem o valor do material extraível, o método SM 5520B permite uma extração completa dos óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados na água por meio de contato com um solvente de extração. Recentemente, as indústrias petrolíferas brasileiras assumiram o compromisso de adotar o método recomendado pelo IBAMA, o que coloca um desafio para o cumprimento dos padrões regulatórios de TOG, uma vez que agora todos os hidrocarbonetos presentes na água produzida, incluindo os compostos orgânicos solúveis, precisam ser quantificados. Isso demanda estudos quanto aos melhores métodos de

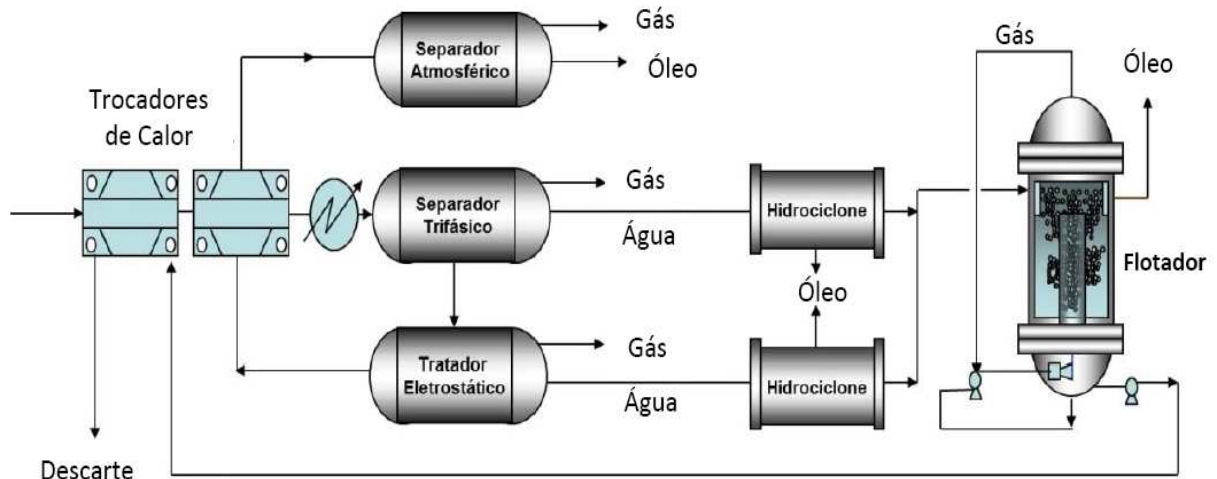
remoção desses compostos para uma gestão adequada e eficaz (BAIRD, 2017; BRASIL, 2018; IBAMA, 2017).

## 2.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

As plataformas marítimas de produção de petróleo tratam a água produzida visando à separação da fração de óleos e graxas na corrente aquosa por meio de processos físicos e químicos, que consistem basicamente em hidrociclones e flotores, os quais removem grande parte dos óleos e graxas emulsionados antes de serem descartados no ambiente marítimo.

Primeiramente, a água é separada do gás e do óleo em separadores trifásicos, onde ocorre a separação gravitacional dos fluidos. Há, ainda, a separação de água emulsionada no petróleo em tratadores eletrostáticos. A água separada nestes dois tratamentos segue para os hidrociclones, onde a separação se dá pela diferença de massa específica das partículas sólidas ou oleosas da corrente líquida proveniente dos dois tratamentos anteriores. O aumento da força gravitacional promove a sedimentação da fase aquosa. Na flotação, há a associação de métodos físicos e químicos na separação óleo/água. Primeiramente, adiciona-se produtos químicos capazes de aumentar o tamanho das partículas, que desestabilizam a emulsão. Em seguida, há a injeção de bolhas de ar na base do flotor, cuja função é transportar as gotículas de óleo e materiais suspensos para o topo do equipamento, separando-se da água produzida (WESCHENFELDER, 2015). Na Figura 3 é ilustrado o processamento primário de petróleo em plataformas marítimas e o subsequente tratamento da água produzida.

Figura 3 – Esquema do processamento primário de petróleo em plataformas marítimas com o subsequente tratamento da água produzida



Fonte: Weschenfelder (2015).



Na tentativa de se adequar o descarte de água produzida da indústria do petróleo aos limites de TOG estabelecidos pelas legislações dos países e também de convenções internacionais, principalmente no que se refere aos compostos orgânicos dissolvidos, diversas tecnologias vem sendo estudadas, das quais se destacam: extração líquido-líquido, adsorção, coagulação/floculação, processos oxidativos avançados e filtração por membranas.

- **Adsorção:** consiste na utilização de um adsorvente sólido capaz de reter em sua superfície os poluentes do efluente por meio de forças físico-químicas. Comumente opera-se em colunas de leito fixo, nas quais o adsorvente é acondicionado em seu interior. A porosidade entre o particulado sólido é o caminho pelo qual o fluxo do efluente é conduzido e, durante o tempo de residência na coluna, ocorre a adsorção do adsorbato (poluente) nos adsorventes. Conforme os compostos são retidos na superfície do adsorvente, menor é a capacidade de adsorção do sistema, o que leva à saturação da coluna e à necessidade de regeneração para se iniciar uma nova operação. Diversos estudos realizados comprovam a eficácia deste tipo de tratamento na remoção de compostos orgânicos da água produzida como: ácidos naftênicos, petróleo cru emulsificado e fenol; utilizando como adsorventes: xisto, carvão ativado, palha de cevada, espiga de milho, resinas e coque de petróleo. Como vantagens, podem-se citar a alta eficiência de remoção e diversidade de adsorventes. Como desvantagens destacam-se o alto custo dos adsorventes e o desempenho do processo altamente dependente do tipo de adsorvente utilizado (CAMPOS *et al.*, 2018; HENDGES *et al.*, 2021; IBRAHIM; WANG; ANG, 2010; NIASAR *et al.*, 2016).
- **Coagulação/floculação:** remove principalmente o óleo disperso em pequenas gotas do efluente. O método se dá pela adição de um componente químico que irá neutralizar as cargas dos íons do poluente suspenso na água, que, por possuírem cargas iguais, se repeliam. Desta maneira, os poluentes irão coagular, formando partículas maiores (flocos) que podem sedimentar ou flotar, dependendo de sua densidade. Os sistemas de coagulação/floculação são simples e eficientes, além de serem de fácil manutenção e operação. Em contrapartida, há um alto custo com produtos químicos, requer um monitoramento físico-químico do efluente e deve ser seguido por outras técnicas de tratamento (CRINI *et al.*, 2018; QUINLAN; TAM, 2015; WANG *et al.*, 2015).
- **Processos oxidativos avançados:** as tecnologias de oxidação, conhecidas como POAs (processos oxidativos avançados), também estão emergindo como alternativas de tratamento para águas produzidas oleosas, em particular devido à sua capacidade de destruir matéria orgânica dissolvida. Muitas metodologias, de oxidação química até fotocatalise por radiação ultravioleta, foram estudadas para esta finalidade, por exemplo:

empregando reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , eletro-Fenton, foto-Fenton,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{IO}_4^-/\text{UV}$  e  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ . Nestes processos, há a alta degradação de compostos recalcitrantes, porém não há degradação completa dos compostos orgânicos solúveis em pouco tempo, além de eventual geração de subprodutos que podem ser tóxicos (AFZAL *et al.*, 2015; KALYANARAMAN *et al.*, 2012; LIANG; ZHU; BUTLER, 2011; SAMUEL *et al.*, 2023; ULUCAN; KURT, 2015; ZHANG *et al.*, 2017; ZHANG; KLAMERTH; GAMAL EL-DIN, 2016).

- **Filtração por membranas:** tem a capacidade de atingir alto nível de remoção de poluentes do efluente, e muitas vezes permite a recuperação da fase oleosa separada. A maior restrição ao bom desempenho da membrana é a manutenção e incrustação, que pode ser minimizada por pré-tratamentos para altas remoções de óleos e graxas e sólidos suspensos. Na separação óleo-água, a afinidade do material da membrana em relação ao óleo e à água é uma das características mais importantes influenciando o desempenho da filtração. As vantagens desta tecnologia são: o baixo consumo de produtos químicos, alta eficiência de remoção de poluentes e operação contínua em pequeno espaço físico. Entretanto, a limitação de espaço se apresenta como desvantagem (AHER *et al.*, 2017; MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016).

## 2.5 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração por solvente, também conhecida por extração líquido-líquido, é uma das técnicas de separação largamente utilizada devido à sua simplicidade, baixo custo, velocidade e amplo escopo. Ao utilizar equipamentos relativamente simples e requerendo pouco tempo para ser executado, os procedimentos de extração se mostram vantajosos para serem projetados por engenheiros químicos na indústria. Neste processo, a alimentação é dada pelo diluente, que contém o soluto a ser extraído, e um solvente, que pode ser parcialmente miscível ou imiscível no diluente. As etapas que consistem na extração por solvente são: contato entre a fase de alimentação e o solvente; separação das fases resultantes e recuperação do solvente. Quanto maior o tempo de contato e área interfacial, maior o favorecimento à extração do soluto pelo solvente (KISLIK, 2012; KLEMZ *et al.*, 2021b; PATEL; PANCHAL; INGLE, 2019).

A polaridade do solvente é um conceito bem difundido na literatura no que se refere à definição de todas as interações intermoleculares entre o solvente e o soluto que não resultam em reações químicas. O dipolo elétrico na molécula determina a polaridade, pois os átomos

possuem eletronegatividades diferentes. Hidrocarbonetos, por exemplo, por não possuírem momento dipolar permanente, são considerados apolares (POOLE; POOLE, 2010).

A eficiência de extração é uma função dependente das mudanças químicas que ocorrem no sistema, como a partição do soluto entre as fases líquidas e as taxas de difusão das espécies. Em virtude disto, uma análise mais profunda dos mecanismos químicos e de difusão do processo de extração se mostra essencial (RYDBERG *et al.*, 2004).

O ponto principal em um sistema de extração com duas fases é a solubilidade de cada componente no equilíbrio. O soluto se distribui entre as duas fases de acordo com sua solubilidade em cada uma delas, até que o sistema atinja o equilíbrio. Esta distribuição pode ser quantificada por meio do coeficiente de partição,  $p$ , também denominado de coeficiente de distribuição (Equação 1), que corresponde à razão da concentração do soluto em cada fase (SCHULTE *et al.*, 1998), e é dependente da temperatura, pressão e da espécie química que representa o soluto. Se tratando da extração de poluente da água produzida empregando um solvente orgânico, a fase 1 representa o próprio solvente e a fase 2, a água produzida. Neste caso, contaminantes com valores de  $p$  menores do que 10 podem ser considerados hidrofílicos, tendendo a apresentar alta solubilidade em água. De maneira análoga, valores superiores a  $10^4$  correspondem à solutos altamente hidrofóbicos (DALRYMPLE, 2005).

$$p = \frac{\text{concentração de soluto na fase 1}}{\text{concentração de soluto na fase 2}} \quad (1)$$

Considerando os ácidos orgânicos, a equação do equilíbrio químico (Eq. 2) mostra o ácido em sua forma protonada (HA) no lado esquerdo e em sua forma dissociada (composta pelo ânion, A<sup>-</sup>, e o próton, H<sup>+</sup>) no lado direito. A distribuição do ácido protonado (HA) entre as fases aquosa e orgânica não é igual. Se o ácido tiver baixo peso molecular, como o ácido acético, ele se distribuirá preferencialmente na fase aquosa. Por outro lado, se o ácido tiver um peso molecular alto, como o ácido decanóico, ele se distribuirá preferencialmente na fase orgânica. Os íons (A<sup>-</sup>) e (H<sup>+</sup>) são solúveis apenas na fase aquosa e não se distribuem na fase orgânica (WALSH; VANJO-CARNELL; HUGONIN, 2014).



Para garantir a remoção efetiva de compostos orgânicos solúveis na água produzida, é indispensável levar em consideração tanto o equilíbrio químico quanto o equilíbrio de fases

relacionados ao processo. Como em qualquer processo de tratamento, abordagens personalizadas se aplicam a cada caso específico. Por exemplo, uma técnica altamente bem-sucedida em eliminar fenóis pode não ser tão eficaz no combate a ácidos naftênicos. Por isso se faz necessário o conhecimento das classes de compostos presentes na água a ser tratada. Logo, avaliar o balanço químico e de fases ajuda a compreender por que algumas opções de tratamento são mais bem-sucedidas em determinadas classes de compostos do que em outras.

### 2.5.1 Termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários

Para caracterizar um equilíbrio líquido-líquido, é necessário descrever quantitativamente as variáveis que definem o estado de equilíbrio de duas ou mais fases homogêneas, que podem trocar energia e massa. A regra de fase de Gibbs determina o número de propriedades intensivas que devem ser determinadas no sistema (SMITH *et al.*, 2018). Em uma mistura de líquidos, a formação de duas fases parcialmente miscíveis ocorre quando a atração entre moléculas iguais (a-a e b-b) é mais forte do que a atração entre moléculas diferentes (a-b). Esse fenômeno resulta em um aumento da energia de Gibbs total do sistema. Sob uma perspectiva matemática, a instabilidade do componente *a* em uma fase líquida de um sistema binário é determinada pela concavidade da curva de energia de Gibbs (Eq. 3) total da solução (KORETSKY, 2007).

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial X_a^2}\right)_{T,P} < 0 \quad (3)$$

Ao lidar com problemas relacionados a extração líquido-líquido, é importante considerar as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , de extrato e refinado, respectivamente. No equilíbrio, espera-se conhecer as frações molares de cada componente do sistema que se encontra em cada fase. Em ambas as fases, o potencial químico de um componente *i* é igual, o que significa que as fugacidades *f* de cada componente em cada fase também são iguais, conforme a Equação 4 (KORETSKY, 2007).

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (4)$$

Portanto, é válida a relação entre os coeficientes de atividade  $\gamma$  e as frações molares  $X$  do componente  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  (Eq. 5).

$$(X_i \gamma_i)^\alpha = (X_i \gamma_i)^\beta \quad (5)$$

Considerando  $n$  fases e  $m$  componentes, a soma das frações molares deve ser igual a 1 em cada uma das fases (Eq. 6) e a energia molar de Gibbs em excesso ( $g^E$ ) é descrita na Equação 7.

$$\sum_{i=1}^m X_i^n = 1 \quad (6)$$

$$g^E = \sum X_i \overline{G}_i^E = RT \sum X_i \ln \gamma_i \quad (7)$$

A fim de estabelecer a relação entre o coeficiente de atividade de cada componente presente nas diferentes fases de um sistema multicomponente, utiliza-se a expressão para  $g^E$ , fundamental para determinar a composição de cada fase de forma precisa e eficiente. Embora a teoria da termodinâmica de equilíbrio líquido-líquido de sistemas multicomponentes seja bem estabelecida, a dificuldade reside em encontrar uma expressão para  $g^E$  que garanta resultados precisos e confiáveis para o sistema em questão (PRAUSNITZ; RUEDIGER N. L; AZEVEDO, 1986)

Há uma variedade de modelos que atendem a essa exigência e que descrevem de maneira precisa diferentes tipos de sistemas, dependendo das premissas adotadas para deduzir a relação entre  $g^E$  e a composição em cada fase. Entre esses modelos, destacam-se: Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. Os três primeiros modelos necessitam de dados experimentais de equilíbrio, descrevendo as frações molares de todos os componentes em todas as fases. O modelo UNIQUAC necessita dos parâmetros  $q$  e  $r$ , que representam a superfície e o volume de van der Waals de cada molécula do sistema. Para isto, é necessário que se conheça estas propriedades para cada componente puro. Uma das vantagens do modelo UNIFAC é a não dependência de dados experimentais que representem todas as composições do sistema, incluindo, por exemplo, a fração de água na fase orgânica e a fração do solvente orgânico na fase aquosa. O modelo UNIFAC (Equação 08) pode ser determinado por meio da soma das contribuições parciais das propriedades de cada componente, não necessitando, assim, das propriedades para a molécula completa. Para sistemas complexos, como aqueles estudados

neste trabalho, a determinação experimental das propriedades das fases em cada composição pode ser uma tarefa árdua. Essa abordagem de definir as propriedades moleculares com base em contribuições parciais de grupos químicos permite uma análise mais precisa e eficiente das misturas, mesmo em casos mais desafiadores (PEREIRA; MEIRELLES; MAXIMO, 2020).

Neste modelo, a energia livre de Gibbs em excesso consiste em duas partes, uma combinatória,  $\ln \gamma_i^c$  (Equação 09), que descreve a contribuição entrópica dominante, referente ao tamanho e formato das moléculas e uma parte residual,  $\ln \gamma_i^r$  (Equação 10), que é principalmente devido às forças intermoleculares entre os grupos do sistema (SMITH et al., 2018).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (08)$$

$$\ln \gamma_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (09)$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[ 1 - \sum_k \left( \theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (10)$$

onde as seguintes definições se aplicam:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (11)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (12)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (13)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (14)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (15)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (16)$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i X_i q_i e_{ki}}{\sum_j X_j q_j} \quad (17)$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (18)$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (19)$$

O subscrito  $i$  identifica uma espécie, e  $j$  é um índice fictício que percorre todas as espécies. O subscrito  $k$  identifica subgrupos, e  $m$  é um índice fictício que percorre todos os subgrupos. O número de subgrupos do tipo  $k$  em uma molécula da espécie  $i$  é representado por  $v_k^{(i)}$ .  $R_k$  e  $Q_k$  são os valores dos parâmetros físicos do subgrupo e  $a_{mk}$  representa o parâmetro de interação dos grupos. Estes três últimos parâmetros são tabelados na literatura.

Em síntese, no modelo UNIFAC são necessários três parâmetros principais para determinar a atividade de cada molécula no sistema. Primeiro, tem-se a área de superfície do grupo,  $Q$ , e as contribuições de volume,  $R$ , que são calculadas a partir da área de superfície e volumes de Van der Waals. Esses parâmetros dependem exclusivamente dos grupos funcionais presentes nas moléculas que compõem o sistema. Por fim, o parâmetro de interação binária  $a_{mk}$ , que está relacionado à energia de interação entre os pares moleculares (equação na seção "residual") (SMITH *et al.*, 2018)

### 2.5.2 Extração líquido-líquido na remoção de compostos orgânicos de meios aquosos

Vários são os estudos acerca da remoção de compostos orgânicos da água produzida empregando o uso de solventes na extração líquido-líquido. Samanipour *et al.* (2019) utilizaram diclorometano para extrair alcanos, fenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) da água produzida. O primeiro grupo apresentou, em média, 50% de remoção, enquanto que os fenóis tiveram 37,9% de remoção e os HPA foram extraídos com eficiência de 48,1% da água produzida. Todos os ensaios foram realizados em pH 2. O estudo tinha o objetivo de caracterizar os ácidos em relação à quantificação.

Huang *et al.* (2015b) testaram diferentes solventes extratores visando medir a eficiência de extração de ácidos naftênicos da água produzida – n-pentano, n-hexano, ciclohexano, diclorometano, éter etílico e acetato etílico. Três diferentes valores de pH foram avaliados: 2,0, 8,5 e 12,0, pois os ácidos naftênicos se apresentam na forma iônica (íons) e não-iônica (moléculas) dependendo de suas constantes de dissociação e pH da solução. Avaliou-se, ainda, a quantidade de átomos de oxigênio ligados aos ácidos naftênicos: O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e O<sub>4</sub>. Para ajustar o pH adicionou-se NaOH (0,1 g/mL) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,8M). Três extrações em série para cada solvente (20 mL, 20 mL e 10 mL) se deram para amostras de 100 mL de água produzida. Os ácidos naftênicos O<sub>2</sub>-ANs obtiveram uma maior eficiência de remoção frente aos O<sub>3</sub>-ANs, que, por

sua vez, foram mais removidos que os O<sub>4</sub>-ANs. O pH 2,0 apresentou altos valores de porcentagem de extração, alcançando 77,7% para o n-hexano e 76,4% para o n-pentano. Em níveis de pH mais básicos a extração foi pouco eficiente, sendo que para o pH 8,5 atingiu valores maiores que 30% apenas para O<sub>2</sub>-ANs, ficando abaixo de 10% para os demais ácidos naftênicos. Conseqüentemente, com o pH da mistura ajustado em 12 a extração se mostrou quase inexistente muitas vezes, atingindo valores acima de 1% apenas para o acetato (HUANG et al., 2015b).

A extração de compostos fenólicos da água produzida, especificamente, foi estudada utilizando pirrolidina n-octanoila, previamente sintetizada, diluída em querosene como agente extrator. A agitação se deu por 15 minutos. A influência do pH foi avaliada, mostrando que a extração se dá com muito mais eficiência em pH < 10 (LI et al., 2004).

Compostos fenólicos estão presentes em águas produzidas de diversas indústrias, inclusive a do petróleo. Jiang et al. (2003) testaram diferentes fluidos extratores na remoção destes componentes (6000 mg/L) da água com presença de sal (5%). Utilizou-se aminas, ácidos carboxílicos e álcoois. A proporção 1:3 de solvente extrator e água produzida foi adotada, para um tempo de mistura de 3 minutos e 2 horas de separação em centrífuga. Avaliou-se a melhor taxa de rotação, obtendo 1300 rpm como melhor velocidade relacionando-se à eficiência de extração. Em todos os experimentos o pH foi de 3,0. Aminas tiveram eficiência variando de 73,5 a 92,4%, cujos valores aumentavam conforme a cadeia carbônica era incrementada. O mesmo comportamento foi observado para os álcoois, que variaram de 75,2% (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) a 93,8% (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>). Em contrapartida, ácidos carboxílicos diminuíam a eficiência conforme se aumentava a cadeia carbônica, apresentando variação de 43,4 a 48,2% na eficiência de remoção de fenóis da água produzida. Os autores ainda testaram em escala piloto a extração com a água produzida e os extratores em fluxo contracorrente, em 3 estágios em série para aumentar a eficiência. Os fenóis eram recuperados dos solventes posteriormente. A operação envolvendo álcoois atingiu mais de 99% de eficiência, enquanto aminas e ácidos carboxílicos variaram entre 50 e 70% (JIANG et al., 2003).

A remoção de cresóis (incluindo o-, m- e p-cresol) de águas produzidas das indústrias de petróleo e carvão pode ser realizada por meio de extração líquido-líquido com o emprego de 3-metil-2-butanona (do inglês *methyl isopropyl ketone* – MIPK) como fluido extrator. Com o auxílio de um agitador magnético, a mistura foi agitada em recipiente de vidro por 2h e deixado em repouso por 20h para total separação das fases. Calculou-se o coeficiente de partição  $p$  que quantifica o solvente requerido para o processo de extração, além de calcular o coeficiente de seletividade  $S$ , que define a eficiência com que o solvente separa cresóis da água. Para



temperaturas de 333,2 e 343,2 K, determinou-se estes coeficientes para os três cresóis, com valores de  $p$  ( $>210$ ) e  $S$  ( $>490$ ), representando que é bastante viável extrair cresóis de solução aquosa usando *MIPK* com alta eficiência econômica (CHEN *et al.*, 2017).

Ácidos naftênicos, como o ácido ciclohexanocarboxílico, foram extraídos da água produzida utilizando subprodutos da produção de gás de petróleo de plataformas marítimas. Solventes como n-pentano, n-hexano e n-heptano compõe a corrente de gás condensado de plantas de produção de gás em plataformas marítimas e, pelo fato de já se encontrarem nas plataformas e facilitarem a logística, foram estudados na avaliação da eficiência de extração líquido-líquido dos ácidos naftênicos da água produzida. Foram analisados vários fatores na influência da eficiência de remoção dos ANs: pH do meio, temperatura, proporção de solvente em relação à água produzida, concentração inicial de AN, tempo de agitação e concentração de sal na água. Foi observado que a proporção de solvente orgânico e o pH do meio exerceram significativa influência na eficiência de remoção dos ANs, sendo que o pH ácido ( $\leq 4$ ) se mostrou bastante favorável à extração. As eficiências de extração utilizando n-hexano e n-heptano foram similares. Os demais fatores não apresentaram influência significativa na remoção (KLEMZ *et al.*, 2020).

A utilização de equipamentos, mesmo em escala de laboratório, mostrou eficiência na remoção do teor de óleos e graxas da água produzida real e também na remoção de ácidos naftênicos da água produzida sintética. O uso do misturador-decantador à inversão de fases permitiu tanto a extração líquido-líquido, com a transferência de massa dos compostos orgânicos solúveis da água produzida para os solventes utilizados – n-hexano, n-heptano e líquido de gás natural (condensado) – quanto para a rápida separação de fases. Para pH = 2, atingiu-se eficiência  $> 70\%$  de remoção de ácidos naftênicos da água produzida sintética, enquanto que para pH = 4 esta redução apresentou eficiência  $> 60\%$ . O estudo mostrou que quanto maior a quantidade de solvente utilizado, maior a eficiência de remoção dos ácidos naftênicos. Utilizando o efluente real e o condensado como solvente a uma proporção de 10% em relação à água produzida, a eficiência de redução do teor de óleos e graxas totais da água produzida foi de cerca de 80% para pH = 2, de 70% para pH = 4, e de aproximadamente 30% para pH = 5. Isto demonstra a eficácia do processo de extração líquido-líquido empregando solventes orgânicos na remoção de ácidos naftênicos e, também, na redução do teor de óleos e graxas da água produzida (KLEMZ *et al.*, 2021b).

## 2.6 EQUIPAMENTOS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

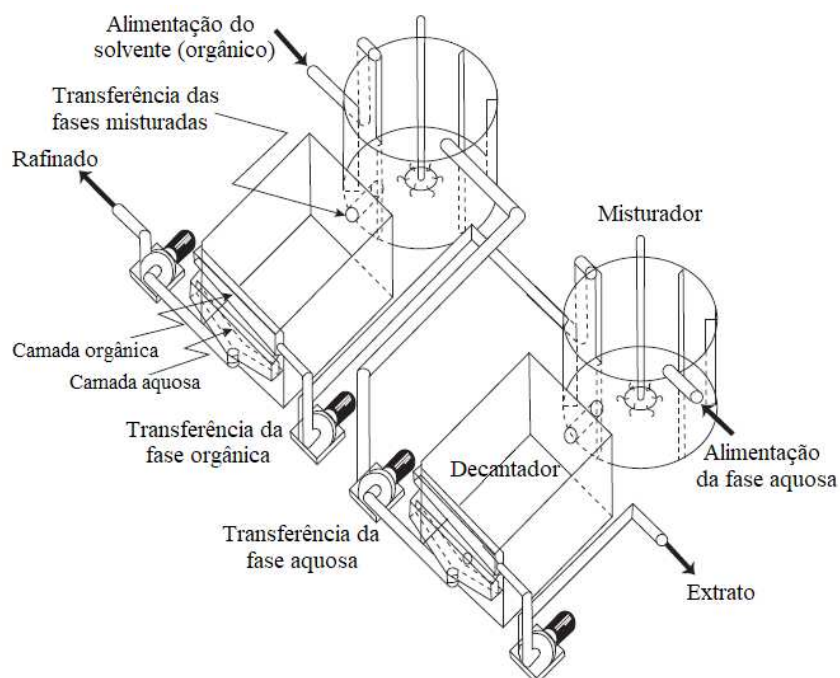
A indústria tem ampla preferência por equipamentos de operação contínua, que possuem fácil controle. Para obter uma grande área de transferência entre duas fases, a dispersão de uma das fases em gotas deve ser feita durante a mistura. Pode ser conseguido em uma construção do tipo coluna gravitacional, pouco usada atualmente, ou um equipamento que promove a mistura mecanicamente. Como o próprio nome sugere, o último compreende alguns meios para misturar as duas fases (KISLIK, 2012; QI, 2018; SUBA; LAWRENEC; VELAVENDAN, 2023; VAN TUNG *et al.*, 2017). Diversos são os equipamentos e modo de funcionamento em que operam a extração líquido-líquido e separação das fases: extratores agitados, coluna pulsada de pratos perfurados e misturadores estáticos são alguns dos exemplos bastante estudados e utilizados na indústria.

### 2.6.1 Extratores agitados

Técnicas de extração envolvem misturas, tanques de agitação e decantadores, que consistem nos equipamentos conhecidos por misturadores-decantadores. O agitador geralmente é definido por um tipo de impelidor em um tanque, o qual em muitos casos possuem barreiras para evitar que o movimento dos fluidos seja apenas circular, que diminuiria a eficiência de mistura (RYDBERG, 2004). Os misturadores-decantadores podem ser dispostos em múltiplos estágios em série. Na Figura 4 é apresentado um esquema de um misturador-decantador em dois estágios. Neste caso específico, a alimentação aquosa adentra no primeiro estágio, onde é misturada previamente com um extrato (solvente extrator) de reciclo proveniente do segundo estágio. As fases misturadas passam ao decantador, as quais se separam pela ação da gravidade. O solvente, mais leve, sai pela parte superior do primeiro decantador e é encaminhado para regeneração. O refinado (fase aquosa), mais pesado, deixa o decantador pela base e adentra ao segundo misturador, onde é misturado com a alimentação de solvente. Separam-se estas fases no segundo decantador, onde o refinado, com uma parcela muito menor de soluto, pode ser descartado ou então passar por mais um processo de tratamento que refinará o efluente. Pelo fato de que em alguns casos a taxa de transferência de massa é maior quando uma determinada fase é a dispersa e a outra, a contínua, deve-se selecionar corretamente qual líquido deverá estar disperso no outro. Outra maneira de selecionar qual será cada fase é por meio do conhecimento prévio de que na fase dispersa não haverá gotículas da contínua, ou seja, esta última não será carregada pela fase dispersa na saída do decantador (KISLIK, 2012).

Apesar de promoverem elevada eficiência, simplicidade e baixa manutenção, os misturadores-decantadores têm como desvantagens o elevado investimento e alto tempo de operação (KASHID; HARSHE; AGAR, 2007).

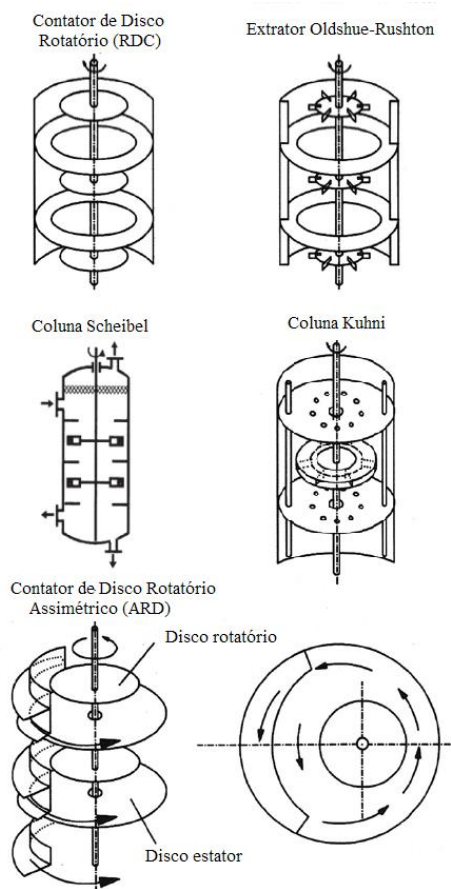
Figura 4 – Esquema de um misturador-decantador de dois estágios



Fonte: adaptado de Kislik (2012).

Para otimizar o espaço, eficiência da mistura e tempo de separação das fases, pesquisadores vêm buscando projetar colunas de fluxo contínuo que operam em contracorrente. Cada seção da coluna (estágio) possui um misturador fixado em um eixo central, responsável por dispersar uma das fases em gotículas. Os defletores possibilitam a separação de fases em cada estágio, além de promover a passagem contracorrente dos dois fluidos de um estágio a outro. Em operação em larga escala, o fluxo volumétrico da fase a ser dispersada é tão grande que se torna necessário dispersar essa fase nas fases já misturadas. Caso contrário, as "bolhas" da fase dispersa agirão localmente como uma fase contínua e a fase contínua pretendida será dispersa nas bolhas antes que as forças de cisalhamento no misturador as quebrem. Isso pode levar a perdas excessivas de arrastamento. Extratores agitados diferem de acordo com os tipos de misturadores e dos defletores nos estágios. Os mais comuns são: Contatores de Disco Rotatório (RDC), Extrator Oldshue-Rushton, Contator de Disco Rotatório Assimétrico (ARD), Coluna Kuhni e Coluna Scheibel. Na Figura 5 são apresentados os esquemas das seções destas colunas (KISLIK, 2012; TRAYBAL, 1951; YE *et al.*, 2020).

Figura 5 – Esquema das seções das colunas de fluxo contínuo contracorrente.



Fonte: adaptado de Kislik (2012).

Como vantagens, estes tipos de equipamentos possuem baixo custo de investimento e um melhor desempenho devido à diminuição da resistência à transferência de massa. Em contrapartida, há uma dificuldade de fornecerem a agitação adequada, além de não serem ideais na separação de fluidos de densidades próximas e possuírem bom desempenho apenas em uma faixa limitada de vazão (KASHID; HARSHE; AGAR, 2007).

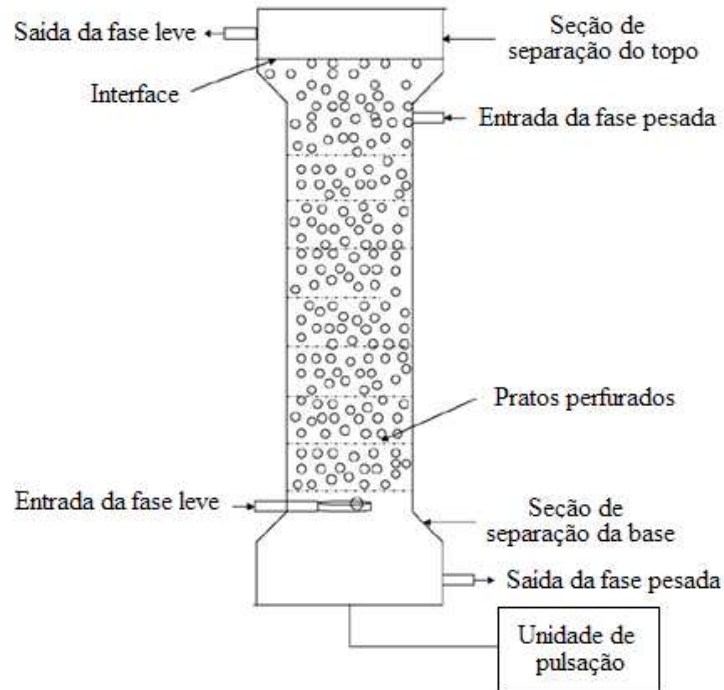
### 2.6.2 Coluna pulsada de pratos perfurados

Patenteada na década de 1930 (VAN DICK, 1935), este tipo de equipamento tem como uma das vantagens a ausência de partes mecânicas móveis nas colunas, que diminui a manutenção. Devido ao compacto design, versatilidade e facilidade de operação, estas colunas têm sido motivo de interesse de diversos pesquisadores.

Seu funcionamento consiste numa coluna cilíndrica preenchida com pratos perfurados na seção transversal, a qual utiliza da energia mecânica em forma de pulsação, que desloca a camada de líquido pesado que repousa sobre cada placa e a camada de líquido leve coletada

sob a placa (Figura 6). No movimento ascendente, o volume deslocado de líquido leve é forçado através dos orifícios na forma de jatos para o líquido pesado acima. No curso para baixo, o processo reverso ocorre, com o líquido pesado jorrando para baixo através do líquido leve (Figura 7).

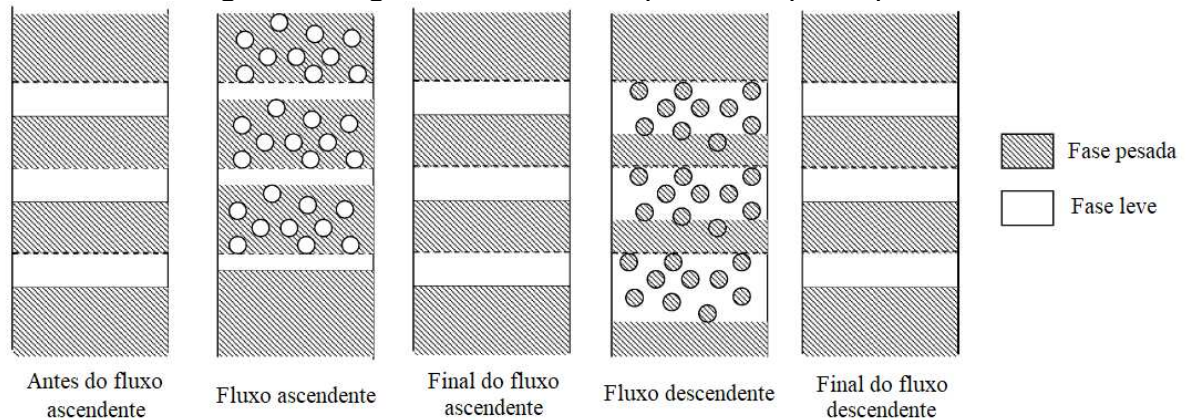
Figura 6 – Esquema da coluna pulsada de pratos perfurados.



Fonte: adaptado de Yadav e Patwardhan (2008).

Pode se operar em vários regimes de fluxos, em geral a coluna se comporta como uma série de misturadores e decantadores. O regime é caracterizado pela separação das fases leve e pesada em camadas claras e discretas nos espaços entre placas durante o momento quiescente do ciclo de pulso. À medida que a velocidade do pulso (amplitude x frequência) é aumentada, as grandes gotas formadas devido às pulsações não têm tempo suficiente para se acumular sob as placas e a separação distinta acima mencionada das duas fases é reduzida. Essas grandes gotas têm baixo tempo de residência (YADAV; PATWARDHAN, 2008).

Figura 7 – Regime em uma coluna pulsada de pratos perfurados

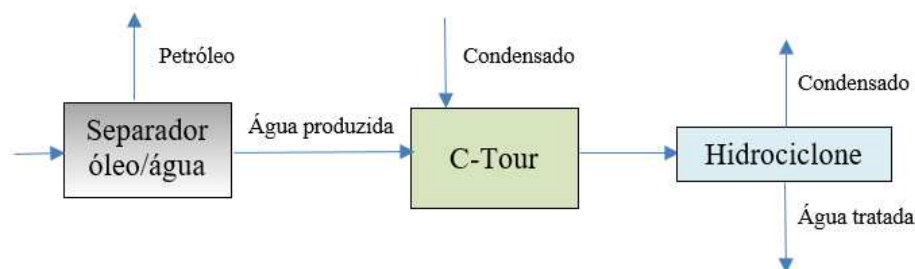


Fonte: adaptado de Yadav e Patwardhan (2008).

### 2.6.3 Misturador estático “C-Tour”

O processo C-Tour (Figura 8) proporciona a extração líquido-líquido com a injeção de gás natural condensado do processo de extração de petróleo como fluido extrator dos compostos orgânicos solúveis da água produzida. Sua geometria favorece a baixa perda de carga e alta taxa de transferência de massa, removendo uma grande quantidade de poluentes. Os passos que se seguem neste misturador estático, demonstrados no esquema da Figura 7, são: (I) Injeção de 1 a 2% (v/v) de condensado na forma líquida no fluxo de água produzida; (II) após a mistura das fases por 3 a 5 segundos, os compostos orgânicos solúveis são extraídos da água para o condensado; (III) o condensado é separado da água por meio de hidrociclone a pressão controlada; (IV) recicla-se o condensado separado, podendo ou não ter os compostos orgânicos incorporados da água separados antes da reciclagem (GRINI; HJELSVOLD; JOHNSEN, 2002; KNUDSEN *et al.*, 2003).

Figura 8 – Esquema do processo C-Tour



Fonte: o autor.

## 2.7 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM UMA ÚNICA GOTA

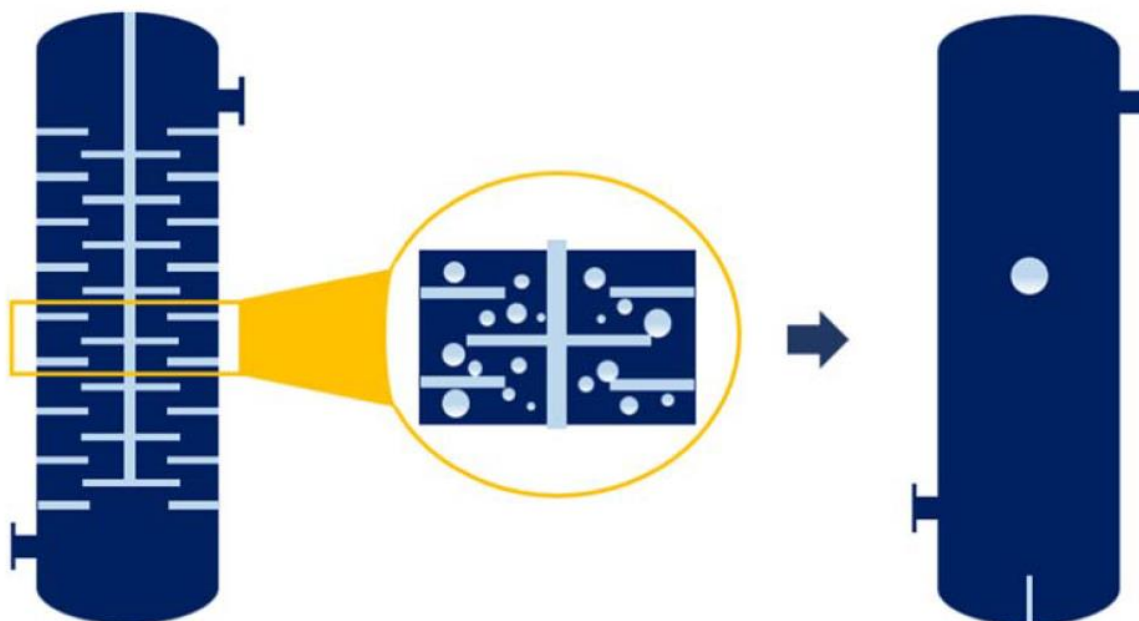
Como apresentado anteriormente, diversos são os equipamentos desenvolvidos para operar o processo de extração líquido-líquido de poluentes em efluentes industriais, sejam eles em batelada ou fluxo contínuo.

A transferência de massa entre gotas em movimento dentro de uma fase é o que rege a extração líquido-líquido. Em equipamentos industriais, uma fase é dispersa como um enxame em uma segunda fase, o que proporciona uma grande área interfacial para transferência de massa. No entanto, dados sobre transferência de massa de gotas são obtidos para equipamento dimensionados especificamente para o processo no qual se insere. A compreensão quantitativa dessa transferência de massa tem sido desafiadora, pois ela é complicada por fatores adicionais, como a interação entre as fases na mistura, a ação de contaminantes, a presença de surfactantes, a distribuição do tamanho das gotas e, também, com os fenômenos que ocorrem nas próprias gotas, como a deformação, a quebra e a coalescência. Os pesquisadores têm se concentrado em estudar a transferência de massa para gotas individuais isoladamente. Compreender esse processo é fundamental para projetar e escalar equipamentos de extração industrial com eficiência (TEMOS; PRATT; STEVENS, 1996; ZHENG *et al.*, 2014).

Vem sendo buscada uma abordagem mais científica para reduzir o esforço de experimentos em escala piloto e evitar experiências anteriores e modelos simplificados demais. A técnica de experimentos de gota única pode proporcionar uma boa escolha, visto que consome menos produtos químicos para obtenção de parâmetros de projeto. Nesse caso, é possível determinar o comportamento hidrodinâmico e de transferência de massa, como velocidade terminal de queda ou ascensão, probabilidade de coalescência e coeficiente de transferência de massa em uma unidade em escala de laboratório (ZHANG *et al.*, 2019). Várias são as vantagens do estudo em uma única gota (Figura 9):

- Redução da complexidade da população de gotas para gotas únicas, facilitando o estudo;
- Diminuição dos fatores influenciadores do processo de extração, identificando separadamente;
- Utilização de pequena quantidade de líquido, que economiza custos consideravelmente;
- Facilidade de controle e análise.

Figura 9 – Estudo em uma única gota para diminuir a complexidade



Fonte: Zhang *et al.* (2019)

Diversos estudos foram realizados visando o estudo de transferência de massa em uma única gota em coluna de extração líquido-líquido. Para o sistema ternário água-ácido acético-metilisobutilcetona (MIBK) foi realizado estudo experimental em coluna preenchida com água e, como fase dispersa, havia a injeção de gotas de MIBK que ascendiam pela coluna. A transferência de massa de ácido acético foi avaliada tanto no sentido das gotas de MIBK para a fase contínua água, quanto para o sentido oposto: da água para as gotas de MIBK. Foi realizada a modelagem matemática dos coeficientes de transferência de massa globais para diversas alturas de coluna e diferentes diâmetros da gota formada na base na coluna. Os coeficientes globais de transferência de massa experimentais corresponderam aos valores preditos por modelos matemáticos para o sentido da transferência de massa da fase contínua para as gotas de MIBK. Entretanto, no sentido oposto, com o soluto saindo das gotas, o coeficiente global foi aumento por um fator de aprimoramento de 2 a 3 vezes, devido à instabilidade Marangoni (TEMOS; PRATT; STEVENS, 1996).

Azizi e Rezaeimanesh (2016) avaliaram a velocidade terminal e a transferência de massa em gotas ascendentes de tolueno ricas em ácido acético, que era transferido para a água que preenchia a coluna. Eles relacionaram o diâmetro da gota formada com a velocidade terminal. Quanto maior a gota, maior esta velocidade. Os autores também relacionaram o diâmetro da gota com a eficiência de remoção do ácido acético para o meio aquoso e também com o



coeficiente de transferência de massa. Quanto maior o diâmetro das gotas, maior a remoção e maior este coeficiente (AZIZI; REZAEIMANESH, 2016).

A taxa de transferência de massa em uma única grande gota oscilatória foi estudada para gotas de 5 a 10 mm de diâmetro. Dois sistemas ternários foram avaliados: I) tolueno e acetona (dispersa)-água (contínua), II) n-heptano e acetona (dispersa)-água (contínua). O coeficiente de transferência de massa na fase dispersa foi determinado em função da excentricidade da área, dos números de Schmidt e Eotvos, da difusividade do soluto na fase dispersa e da frequência de oscilação da gota (AL-HASSAN; MUMFORD; JEFFREYS, 1992).

Para o sistema tolueno/acetona/água foi estudado o impacto de um surfactante aniônico na velocidade de ascensão e na transferência de massa em uma gota esférica e também em uma gota oscilatória. De acordo com as medições de velocidade, foi constatado que a concentração de surfactante é diretamente proporcional ao tamanho das gotas, influenciando na velocidade terminal da esfera rígida correspondente. Já as medições de transferência de massa revelaram que a convecção de Marangoni ainda é um fator significativo para o aumento da transferência de massa, mesmo em situações em que se acreditava que a concentração de surfactante era suficiente para impedir o movimento interfacial. Esses resultados apontam para a importância de se considerar múltiplos fatores na análise de processos interfaciais (WEGENER; PASCHEDAG, 2012).

Foram estudadas experimentalmente as taxas de transferência de massa em gotas únicas com convecção de Marangoni em um sistema no qual o ácido acético foi transferido da água para o acetato de n-propila. A água foi empregada como fase contínua, enquanto o acetato de n-propila serviu como fase dispersa. Foram avaliados os efeitos do diâmetro da gota e da concentração inicial de soluto na fase contínua na transferência de massa. Os resultados indicaram que a transferência de massa aumenta à medida que o tamanho da gota diminui e exibe um máximo na concentração de ácido acético na solução aquosa de 0,15 g/mL. Isso revela os mecanismos competitivos entre a redução da velocidade e o aumento da transferência de massa devido aos efeitos de Marangoni (ZHENG et al., 2014).

Com o objetivo de investigar o comportamento da transferência de massa em um sistema líquido-líquido com alta diferença de massa específica ( $\Delta\rho \approx 500 \text{ kg/m}^3$ ), foram realizados experimentos de gota única utilizando o sistema ternário clorofórmio-etanol-água. A transferência de massa ocorreu da fase dispersa para a fase contínua, sendo que a fase aquosa foi dispersa em clorofórmio para gerar as gotas. Foram analisadas as influências do diâmetro da gota, concentração inicial de soluto e temperatura na transferência de massa, bem como os efeitos do diâmetro da gota e da concentração inicial de soluto na instabilidade interfacial das

gotas suspensas na fase contínua. Para correlacionar os resultados, foi introduzido o fator de aumento de transferência,  $F$ , que foi correlacionado como uma função de variáveis adimensionais. Os resultados mostraram que a correlação modificada do modelo de coeficiente de transferência de massa se ajusta bem aos valores experimentais (HUANG et al., 2016).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a metodologia de todos os ensaios experimentais realizados em batelada de extração líquido-líquido de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética e da redução de TOG do efluente real. Selecionou-se o petróleo como fluido extrator, uma vez que este fluido já se encontra nas plataformas marítimas por ser o principal produto de extração, não acarretando em custos extras para a indústria de petróleo, nem necessitando ser regenerado. Pelo fato dos ácidos naftênicos terem grande influência na quantificação de TOG, o ácido ciclohexanocarboxílico foi selecionado como soluto a ser removido da água produzida sintética. Por possuir cadeia carbônica curta, este ácido é teoricamente mais hidrossolúvel do que ácidos com cadeias carbônicas maiores. Uma vez determinadas as melhores condições físico-químicas no processo de extração líquido-líquido para este ácido, analogamente ácidos dotados de maiores cadeias carbônicas serão mais facilmente extraídos por solventes orgânicos.

Também será apresentada a metodologia referente à modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases em um sistema ternário água produzida – n-heptano – ácido naftênico, fundamental para a determinação da concentração de equilíbrio de ácido naftênico em uma gota de n-heptano que percorre a fase contínua (água produzida) em uma coluna de fluxo contínuo.

Por fim, será descrita a metodologia experimental de extração líquido-líquido de dois ácidos naftênicos – ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) e ácido ciclohexanoacético (CHA) – da água produzida presente em coluna com fluxo contínuo de gotas de n-heptano, que atua como fluido extrator.

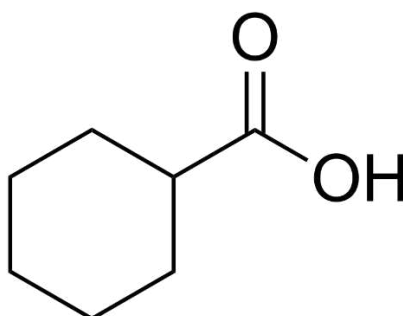
#### 3.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA

##### 3.1.1 Água produzida sintética

A água produzida foi previamente sintetizada com composição química semelhante ao efluente real, entretanto selecionando um único composto orgânico dentre os que compõe o teor de óleos e graxas. O ácido naftênico selecionado (ciclohexanocarboxílico) apresenta curta cadeia carbônica e facilidade de se dissociar em íons e, com isso, apresentar menor afinidade pela fase orgânica, o que dificultaria a extração líquido-líquido. Para o preparo deste efluente sintético, utilizou-se água destilada, 100 g/L de cloreto de sódio (NaCl, >99%, Anidrol), 500 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, >98%, Sigma-Aldrich, solubilidade a

15 °C = 0,201 g em 100 g de água) (Figura 10) e hidróxido de sódio 0,05 M (NaOH, >99%, Neon). Deixou-se agitar por 4 h em sistema fechado a fim de garantir completa solubilização dos compostos. O pH da solução foi sempre mantido acima de 8 para garantir a completa solubilização do ácido ciclohexanocarboxílico em água. Para os ensaios em que o valor do pH era ajustado, utilizou-se soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl, 37%, Química Moderna) e hidróxido de sódio (NaOH, >99%, Neon).

Figura 10 – Estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico (CHC)



### 3.1.2 Petróleo

Nos ensaios experimentais de extração líquido-líquido em batelada foram utilizados três tipos de petróleo: A, B e C, obtidos de plataformas marítimas diferentes. Amostras destes materiais foram caracterizadas quanto a diversas propriedades físico-químicas: viscosidade (ASTM E-203/01-PE-4CE-00294-A), densidade (ASTM D4052/PE-4CD-00286), ponto de fluidez (ASTM D5853), parâmetro de solubilidade (microscopia ótica) e análise elementar de nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio (ASTM-5291 Termo Flash 2000, ASTM-D5622 Termo Flash 2000).

### 3.1.3 Determinação de pH

Todas as medidas de pH foram realizadas por meio de um analisador multiparâmetro (AZ, 86505 – pH/ORP/Cond./TDS/ Salinidade). A calibração do equipamento se realizou utilizando padrões de 4, 7 e 10 unidades.

### 3.1.4 Quantificação do ácido ciclohexanocarboxílico

A eficiência de extração do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética foi quantificada por uma metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa ao qual este trabalho se insere, que era composto não somente pelo uso da extração líquido-líquido de ácidos naftênicos da água produzida, mas também com o emprego de outros processos como: adsorção, coagulação/floculação, processos oxidativos avançados e filtração por membranas. Para a quantificação do ácido ciclohexanocarboxílico nas amostras de água produzida sintética, antes e depois dos processos de tratamento por extração líquido-líquido, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Agilent Technologies Cary 600), que era comum para quantificar o ácido ciclohexanocarboxílico na água produzida sintética para todos os processos de tratamento citados.

Na análise, foram recolhidos 50 mL da amostra de água produzida, a qual passava pelo processo de extração com n-heptano, armazenando a fase orgânica em um frasco com tampa. Após este processo, cerca de 3 mL da fase orgânica foi filtrada em filtro analítico (gramatura = 80 g/m<sup>2</sup>) que continha sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) anidro, para a remoção da umidade residual. Este processo se repetiu por 2 vezes, a fim de garantir que o máximo de ácido ciclohexanocarboxílico fosse extraído pelo n-heptano. A fase orgânica filtrada, totalizando aproximadamente 9 mL, foi armazenada em um balão de 10 mL. Adicionou-se n-heptano no balão até completar 10 mL.

A leitura de absorvância da amostra extraída pelo n-heptano foi feita no FTIR na faixa de 1800 a 1600 cm<sup>-1</sup>, utilizando uma cápsula selada com espaçamento de 1 mm. Para o ácido ciclohexanocarboxílico, a absorvância máxima observada foi em 1708 cm<sup>-1</sup>.

A eficiência de extração, %E, foi calculada, conforme a Equação 20, como a razão entre a diferença entre a concentração inicial  $C_i = 500$  mg/L e a concentração final  $C$ , obtida por meio da curva analítica (Apêndice A-1) que relaciona as absorvâncias lidas no FTIR com as concentrações do ácido naftênico na água produzida sintética, multiplicada por 100 para se obter a resposta em forma percentual.

$$\%E = \frac{C_i - C}{C_i} \cdot 100 \quad (20)$$

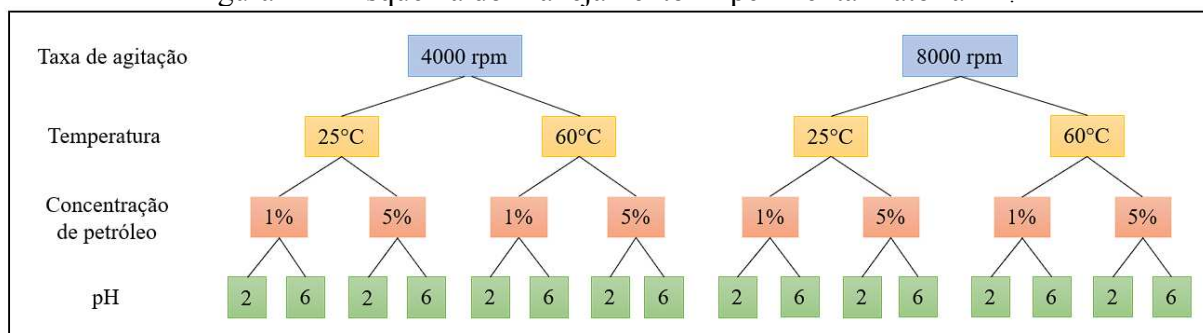
### 3.1.5 Determinação dos fatores que influenciam significativamente na extração líquido-líquido

Com o objetivo de obter um conhecimento preliminar acerca da extração líquido-líquido de ácidos naftênicos utilizando o Petróleo A como fluido extrator, delineou-se o planejamento experimental de forma fatorial  $2^4$ , exibido na Tabela 5, em dois níveis para cada um dos quatro fatores, com adição de um ponto central em triplicata, totalizando 19 experimentos. Os valores -1 e 1 representam os níveis baixo e alto, respectivamente. O ponto central é definido pelo nível 0, em uma média aritmética entre os dois níveis. A combinação de todos os fatores nos dois níveis – baixo e alto – são representados no esquema da Figura 11.

Tabela 5 – Planejamento Experimental Fatorial  $2^4$ .

Nível	Concentração de petróleo (%)	Temperatura (°C)	pH	Taxa de agitação (rpm)
-1	1	25	2	4000
0	3	42,5	4	6000
1	5	60	6	8000

Figura 11 – Esquema do Planejamento Experimental Fatorial  $2^4$ .



Os fatores selecionados para o estudo da influência na extração do ácido ciclohexanocarboxílico foram de acordo com diversos estudos relatados no Capítulo 2, os quais relacionam a eficiência da extração líquido-líquido de compostos orgânicos da água produzida com fatores como: pH, temperatura, concentração do fluido extrator, agitação, dentre outros (CHEN *et al.*, 2017; HUANG *et al.*, 2015a; JIANG *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2004; MORAES; PAULO; MEDEIROS, 2011; SAMANIPOUR *et al.*, 2019). Para isto, neste trabalho, foram selecionados: pH, concentração de petróleo, temperatura e taxa de agitação.

Os ensaios foram realizados com 1 L de água produzida sintética, com concentração inicial de 500 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico, em béquer de 2 L de capacidade para a mistura das fases líquidas, conforme Figura 12. O controle de temperatura era realizado antes e durante a etapa de mistura das fases, com o uso de chapa de aquecimento e termômetro digital. Imediatamente após a agitação em ultraturrax, a dispersão formada foi alocada em funil de separação de 2 L e deixada em repouso por 20 h para separação das fases sem o controle de temperatura (Figura 13). Este alto tempo de separação é necessário pois depende, apenas, da diferença de densidades entre os dois fluidos (separação gravitacional). Em uma plataforma marítima, por exemplo, pode-se empregar métodos de separação muito mais eficazes, como hidrociclones e centrífugas. A fase aquosa, por diferença de densidade, situava-se abaixo do petróleo, sendo removida pela saída do funil. Ajustou-se o pH para valores maiores que 8, garantindo a total solubilização do ácido ciclohexanocarboxílico no meio aquoso, que foi quantificado via FTIR (seção 3.1.4) (SCHRAMM, 2000).

Figura 12 – Sistema de agitação das fases pelo ultraturrax



Figura 13 – Funil de separação das fases petróleo e água produzida



### 3.1.6 Análise de taxas de agitação

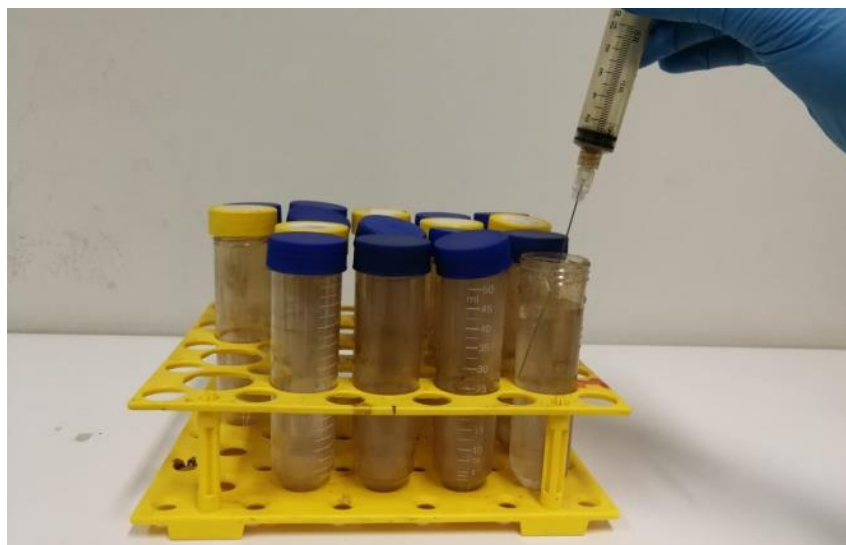
Após a execução dos ensaios do planejamento experimental 2<sup>4</sup>, foi avaliada a influência da taxa de agitação do ultraturrax na eficiência de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida. Para isto, repetiram-se as 2 taxas de agitação estudadas anteriormente (4000 e 8000 rpm), com a adição da taxa de 12000 rpm, próxima da capacidade máxima do equipamento.

Os ensaios foram realizados com 150 mL de água produzida sintética em béquer de 250 mL, na concentração de 5% de petróleo (7,5 mL) em relação à fase aquosa, temperatura de 25°C e pH 2. Estas condições foram selecionadas de acordo com os resultados obtidos na seção 4.1.2, que apresenta os fatores que influenciam significativamente na extração do ácido ciclohexanocarboxílico utilizando o petróleo como extrator. Imediatamente após a agitação, a mistura das fases foi disposta em 6 tubos falcons de 50 mL de capacidade, que foram levados à centrífuga (Jouan B4i Multifunction) para separação das fases a 7000 rpm durante 15 min.

As fases aquosas dos 6 tubos falcons foram recolhidas com o auxílio de seringa (Figura 14), tiveram o pH ajustado para 8 para homogeneização e completa solubilização dos ácidos naftênicos, para posterior fracionamento e extração com heptano em duplicata conforme o protocolo descrito na seção 3.1.4.



Figura 14 – Tubos falcons de separação das fases petróleo e água produzida.



### 3.1.7 Cinética de agitação

Fixaram-se os mesmos parâmetros dos ensaios de taxa de agitação ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2$ , 150 mL de água produzida sintética e 5% de petróleo) para um estudo cinético da agitação, com taxa de agitação fixada em 8000 rpm, uma vez que os resultados apresentados na seção 4.1.3 indicaram que no intervalo de taxas de agitação disponíveis no ultraturrax (4000 – 12000 rpm) não há diferença significativa na eficiência de extração. Avaliou-se o efeito do tempo de agitação das fases na eficiência de remoção dos ácidos naftênicos. Cada tempo de agitação correspondeu a um ensaio independente. Os tempos adotados foram: 5, 10, 20, 40 e 60 s. A separação se deu por centrífuga a 7000 rpm por 15 min nos tubos falcons e a leitura no espectrômetro de FTIR seguiu o mesmo procedimento adotado em todos os ensaios anteriores.

### 3.1.8 Influência do pH, concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e tipo de petróleo

Uma vez que o pH se mostrou o fator com maior influência na remoção do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética, avaliou-se o efeito do pH em valores intermediários àqueles estudados na seção 3.1.5. Além disso, foram avaliadas também a concentração inicial do NA e o tipo de petróleo empregado no processo de extração. Para o Petróleo A foram realizados ensaios, com concentração inicial de AN de aproximadamente 300 e 500 mg/L, variando o pH de 2 a 6, uma vez que a extração deste AN se mostrou quase nula

para pH = 6 utilizando n-heptano e n-hexano como fluidos extratores (KLEMZ *et al.*, 2020). Duas outras amostras de petróleo (Petróleo B e Petróleo C) foram usadas como fluidos extratores para concentrações iniciais de aproximadamente 500 mg/L para verificar a influência do tipo de petróleo na eficiência de extração de ácidos naftênicos da água produzida sintética. Os ensaios foram realizados em béquer de 250 mL sob agitação pelo ultraturrax a 8000 rpm. Adicionou-se 7,5 mL (5%) de petróleo em 150 mL de água produzida sintética, mantidos sob agitação por 20 s. Após a agitação, a mistura foi fracionada em seis tubos falcons de 50 mL, levados à centrífuga por 15 min a 7000 rpm para separação das fases. O recolhimento da fase aquosa foi efetuado com auxílio de seringa e agulha, que penetrava a fase superior (petróleo) até atingir a inferior (água produzida). Os pHs foram posteriormente ajustados para 8, a fim de garantir a total solubilidade do ácido ciclohexanocarboxílico em água, para em seguida ser fracionado em duas alíquotas de 50 mL que seguiram para extração com heptano, conforme protocolo descrito na seção 3.1.4.

### **3.1.9 Coeficiente de partição**

Realizou-se o mesmo procedimento experimental da seção 3.1.8, com a única diferença que, para a determinação do coeficiente de partição, em vez de utilizar 7,5 mL de petróleo, fez-se a proporção 1:1 entre a fase aquosa e a orgânica. Para evitar modificar a hidrodinâmica da mistura, manteve-se o béquer com capacidade de 250 mL para acondicionar as duas fases que seriam misturadas. Desta maneira, só seria possível trabalhar com 120 mL de água produzida e o mesmo volume de petróleo, totalizando 240 mL. Esta mistura foi agitada por 60 s e, em seguida, colocada para separação das fases em centrífuga a 7000 rpm por 15 min, conforme anteriormente descrito. Fez-se este procedimento para 5 valores de pH: 2, 3, 4, 5 e 6.

### **3.1.10 Água produzida real**

Sabendo como se comporta a extração líquido-líquido do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética empregando o petróleo como fluido extrator, avaliou-se a eficiência de extração com este mesmo extrator para uma matriz de água produzida real, fornecida por uma unidade de produção marítima brasileira. Este efluente passou por uma etapa prévia de filtração dos óleos dispersos, a fim de avaliar apenas a remoção dos compostos dissolvidos na água produzida. Neste caso, o soluto a ser extraído deixa de ser um ácido naftênico específico

e passa a ser considerado o teor de óleos e graxas (TOG), que representa neste estudo a concentração de compostos orgânicos dissolvidos na água produzida.

Os ensaios se deram variando o pH da água produzida, tomando como valores: 2, 3, 4, 5 e 6, de forma análoga aos valores de pH avaliados na água produzida sintética. Em todos os ensaios experimentais adotou-se 1 L de água produzida e 50 mL de petróleo, mantendo os 5% de proporção de petróleo em relação à fase aquosa. Agitou-se por 10 s em ultraturrax a 8000 rpm e deixou-se em repouso por 20 h em funil de separação de 2 L para a separação das fases. Os experimentos foram realizados em duplicata e a quantificação do TOG foi feita por meio do método gravimétrico 5520-B (sem adsorção em sílica) do *Standard Methods*.

Este método de quantificação consistiu em uma extração dos compostos orgânicos de 1 L de amostra de água produzida a pH = 2 utilizando n-hexano (> 99,9%) como fluido extrator em três alíquotas de 30 mL. Após a extração, a fase orgânica foi filtrada em sulfato de sódio anidro para remover possível humidade residual. Este filtrado foi recolhido dentro de um balão de ebulição previamente pesado, o qual seguiu para um rota-evaporador para destilar o solvente a 85 °C. Após a evaporação do n-hexano, o balão foi resfriado em dessecador até atingir a temperatura ambiente e novamente pesado. O valor de TOG (mg/L) foi calculado através da Equação 21.

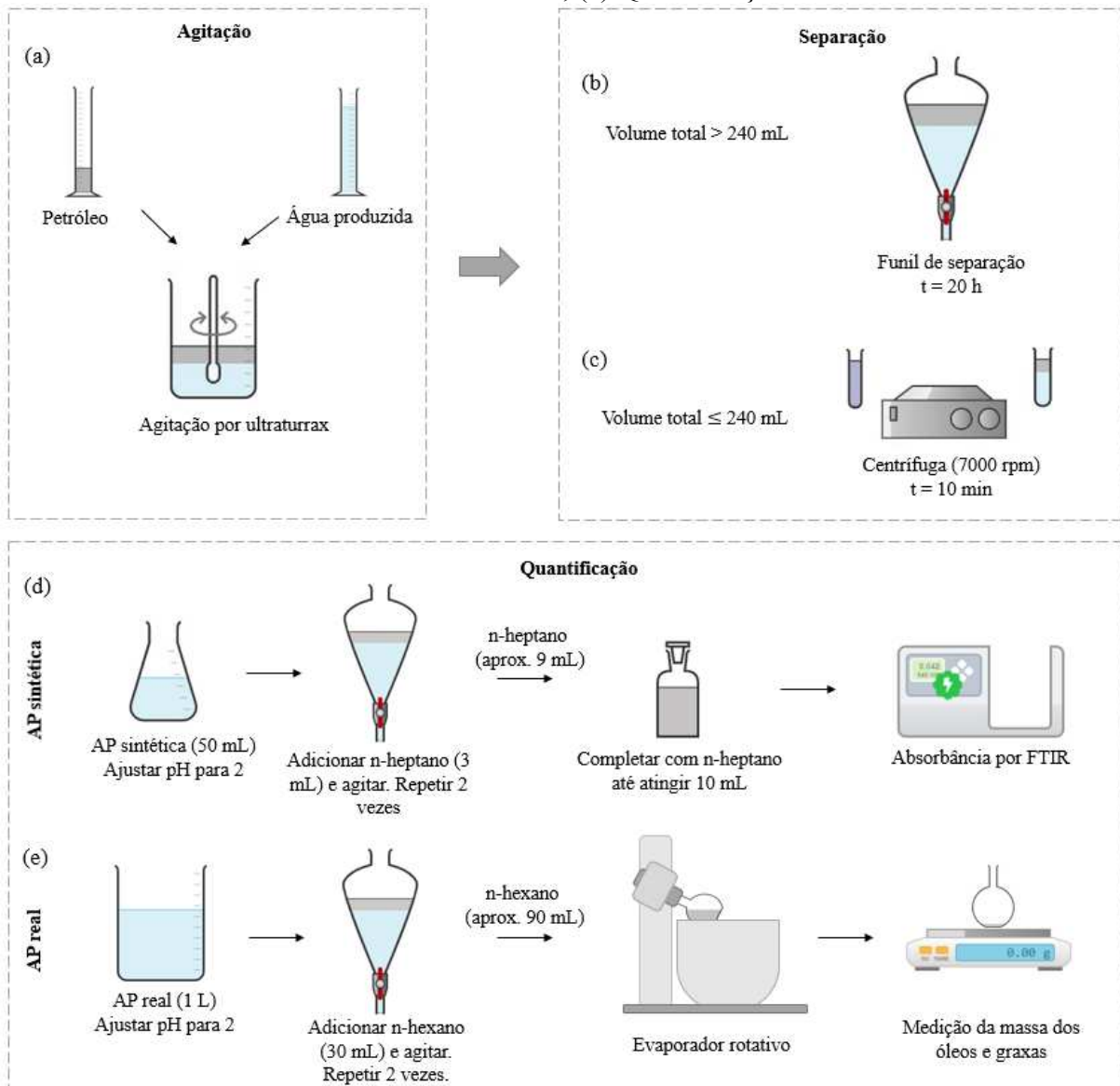
$$\text{TOG} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(\text{massa final} - \text{massa inicial})(\text{mg})}{\text{volume da amostra (L)}} \quad (21)$$

Para o cálculo da eficiência de extração, foi subtraído do TOG inicial da amostra (73,15 mg/L), o valor medido no método gravimétrico (Equação 21). Esta diferença, que é o valor absoluto de TOG extraído pelo petróleo, foi dividida do TOG inicial e multiplicada por 100 para ser representada na notação percentual (Equação 22), indicando a remoção de óleos e graxas da água produzida real pelo petróleo no processo de extração líquido-líquido em batelada.

$$\%E = \frac{\text{TOG}_{\text{extraído}}}{\text{TOG}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (22)$$

Todos os procedimentos em comum dos ensaios experimentais realizados com água produzida (sintética e real) estão descritos no esquema da Figura 15.

Figura 15 – Esquema de experimentos de extração líquido-líquido: (a) Agitação dos fluidos; (b) Separação de fases, se o volume total for superior a 240 mL; (c) Separação de fases, se o volume total for inferior a 240 mL; (d) Procedimentos para quantificação do ácido ciclohexanocarboxílico na AP sintética; (e) Quantificação do TOG na AP real.



### 3.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA N-HEPTANO – ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA – ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Como apresentado no Capítulo 2, seções 2.6 e 2.7, o estudo da transferência de massa em uma única gota em colunas de extração líquido-líquido de fluxo contínuo é de fundamental importância para o dimensionamento de equipamentos industriais capazes de remover poluentes de efluentes por meio do emprego de solventes extratores.

Neste trabalho, foram avaliados os coeficientes de transferência de massa de dois ácidos naftênicos: ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) e ácido ciclohexanoacético (CHA) que são extraídos por uma gota de n-heptano em fluxo ascendente em coluna preenchida pela fase contínua água produzida sintética, onde estes ácidos naftênicos estão presentes. Para este estudo, foram necessários determinar condições de equilíbrio trifásicas – ácido naftênico/água produzida/fluido extrator –, que correspondem ao máximo de ácidos naftênicos que a gota de fluido extrator consegue extrair da água produzida. Neste contexto, se faz necessária a utilização de um modelo termodinâmico que relaciona o coeficiente de atividade dos componentes da mistura em ambas as fases (aquosa e orgânica) com suas respectivas composições químicas, em termos de frações molares.

Dos modelos mais difundidos na literatura, apresentados na seção 2.5.1, o NRTL necessita das composições de equilíbrio de todos os componentes em ambas as fases. A dificuldade experimental de se determinar as frações molares de água na fase orgânica e de n-heptano na fase aquosa, inviabiliza a utilização deste modelo. Da mesma maneira, a falta de informações sobre propriedades do ácido ciclohexanocarboxílico e do ácido ciclohexanoacético no que se diz respeito à área e volume de van der Waals, impossibilitam a utilização do modelo UNIQUAC neste trabalho. Portanto, fez-se o uso do modelo UNIFAC para a determinação das frações molares dos ácidos naftênicos, da água produzida e do n-heptano nas fases aquosa e orgânica por meio das propriedades de grupos químicos que compõem as moléculas da mistura. A soma das propriedades destes grupos equivale ao valor das propriedades da molécula completa.

A validação do modelo UNIFAC foi realizada de maneira experimental, quantificando os dois ácidos naftênicos na fase orgânica após atingir o equilíbrio.

### **3.2.1 Determinação do coeficiente de partição por meio de modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases**

O coeficiente de partição é a razão entre a concentração do soluto na fase orgânica e a concentração na fase aquosa. Quanto maior este valor, maior a afinidade do soluto pela fase orgânica. A concentração de equilíbrio dos dois ácidos naftênicos estudados em coluna de fluxo contínuo – ácido ciclohexanocarboxílico e ácido ciclohexanoacético – na gota de n-heptano (fase dispersa) depende diretamente do produto deste coeficiente de partição com a concentração do ácido naftênico na água produzida (fase contínua), conforme Equação 23.

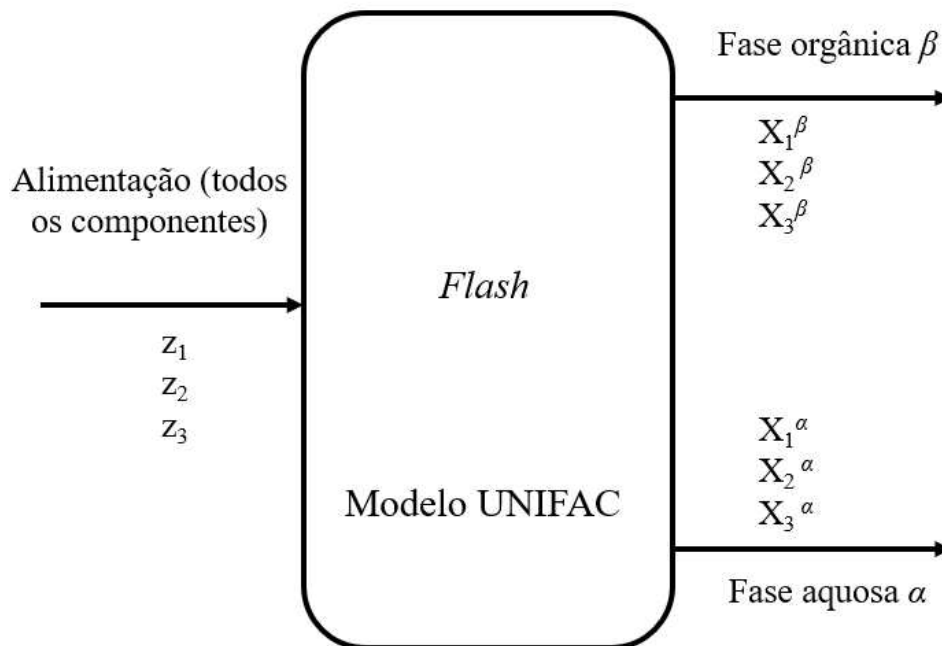
$$C_d^* = p \cdot C_c \quad (23)$$

onde  $C_d^*$  representa a concentração de equilíbrio de ácido naftênico na gota de n-heptano (fase dispersa),  $p$  é o coeficiente de partição e  $C_c$  representa a concentração de ácido naftênico na água produzida que preenche a coluna.

As concentrações de equilíbrio podem variar de acordo com as composições globais do sistema, ou seja, as frações mássicas (ou molares) do ácido naftênico, da água produzida e do n-heptano que estão presentes na coluna, antes do equilíbrio. Para a determinação destas concentrações de equilíbrio, em termos de frações molares, foi selecionado o modelo UNIFAC (Equações 08-19) que relaciona os coeficientes de atividade  $\gamma$  de cada componente  $i$  com as frações molares em ambas as fases líquidas. A estimação dos parâmetros do modelo foi realizada por uma combinação da solução numérica do modelo UNIFAC com o cálculo *flash*, que determina as composições de ambas as fases líquidas após atingir o equilíbrio (Figura 16), dada uma determinada alimentação do sistema com composições globais conhecidas dos três componentes (água produzida, n-heptano e ácido naftênico). Todos os cálculos foram realizados no *software* MATLAB 2013.

A fim de simplificar o modelo, não se considerou o cloreto de sódio como um quarto elemento, uma vez que sua concentração tem pouquíssima influência na extração de ácidos naftênicos da água produzida sintética pelo solvente condensado, cuja composição é uma mistura de n-heptano (54%), n-hexano (30%) e n-pentano (16%) (KLEMZ *et al.*, 2020). No trabalho de Klemz *et al.* (2020) foi observado, ainda, que o n-heptano e o n-hexano possuem semelhante capacidade de extração de ácidos naftênicos da água produzida. Portanto, pode-se assumir que as condições de equilíbrio do condensado sejam similares ao do n-heptano puro e, com isso, desprezar o efeito do sal na modelagem matemática do equilíbrio de fases.

Figura 16 – Esquema do *flash*, que converte as composições globais  $z$  de entrada nas frações molares de saída em cada fase após atingir o equilíbrio, utilizando em conjunto o modelo termodinâmico UNIFAC.



Primeiramente, entra-se com os parâmetros físicos  $R_i$  e  $Q_i$  para cada grupo químico das moléculas envolvidas no sistema, bem como os valores das interações dos grupos moleculares  $a_{mk}$ , valores estes que são tabelados (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000). Faz-se o chute inicial das frações molares de equilíbrio  $X_i^\alpha$  e  $X_i^\beta$ , referentes às frações dos três componentes  $i$  nas duas fases líquidas,  $\alpha$  e  $\beta$ . Com estes chutes iniciais e valores tabelados das propriedades físicas e de interações moleculares, calculam-se os modelos UNIFAC que relacionam os coeficientes de atividade de cada componente em cada fase por meio da Equação 24.

Introduzindo a relação entre os coeficientes de atividade do componente  $i$  em ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , tem-se:

$$k_i = \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\beta} \quad (24)$$

Logo,

$$X_i^\alpha = X_i^\beta k_i \quad (25)$$

Considerando  $z$  a composição global que adentra o sistema, antes do equilíbrio e  $v$  sendo a fração molar da fase  $\beta$ , tem-se:

$$X_i^\alpha = \frac{z_i k_i}{1 + v(k_i - 1)} \quad (26)$$

$$X_i^\beta = \frac{z_i}{1 + v(k_i - 1)} \quad (27)$$

Para a solução do problema, é necessário determinar numericamente o valor da incógnita  $v$  (MOREIRA; NEVES, 2021). Para uma fase  $n$  qualquer, de acordo com a Equação 6, tem-se:

$$F_\alpha = \sum_i \frac{z_i k_i}{1 + v(k_i - 1)} - 1 = 0 \quad (28)$$

$$F_\beta = \sum_i \frac{z_i}{1 + v(k_i - 1)} - 1 = 0 \quad (29)$$

A diferença entre as funções  $F_\alpha$  e  $F_\beta$  é resolvida para retornar o valor de  $v$ :

$$F = \sum_i \frac{z_i(k_i - 1)}{1 + v(k_i - 1)} = 0 \quad (30)$$

A Equação 30 é solucionada pelo método de Newton, onde sua derivada é dada por:

$$\frac{dF}{dv} = \sum_i \frac{z_i(k_i - 1)^2}{[1 + v(k_i - 1)]^2} = 0 \quad (31)$$

sendo que:

$$F + \left(\frac{dF}{dv}\right) \Delta v = 0 \quad (32)$$

onde  $\Delta v = v_n - v_{n-1}$ . Com o valor de  $v$ ,  $X_i^\beta$  é calculado por meio da Equação 27, bem como  $X_i^\alpha$  por meio da Equação 25. Estes valores devem ser normalizados (Equações 33 e 34) em relação à soma de todas as frações molares de cada fase, a fim de evitar valores maiores que 1, que fariam a solução do problema divergir.



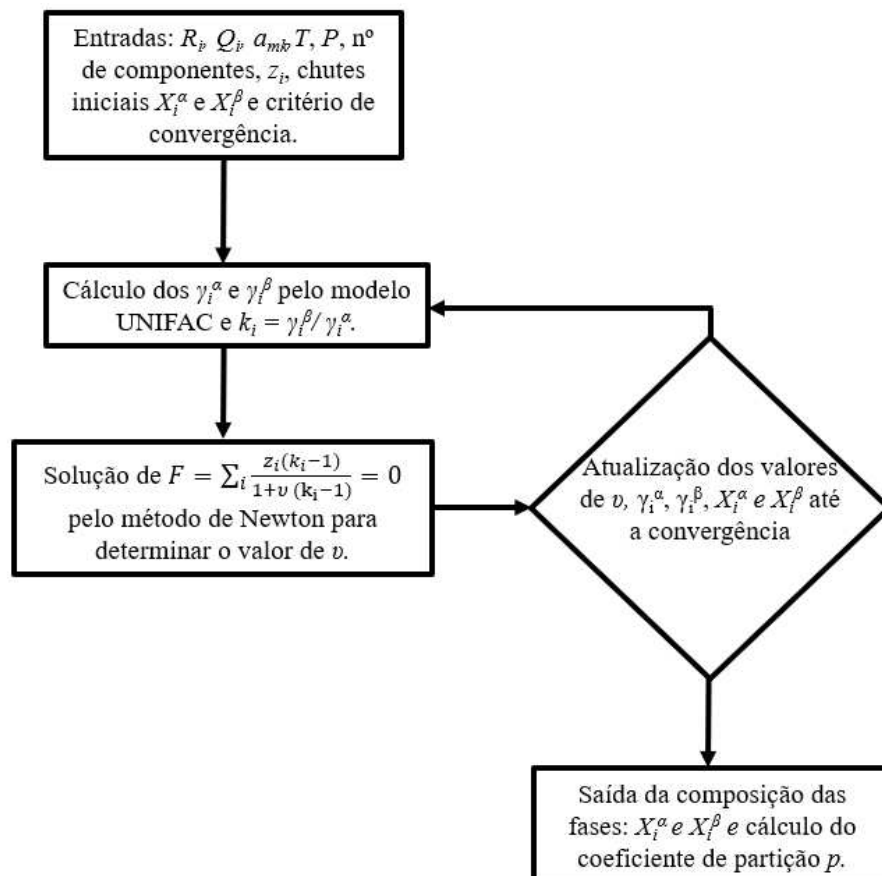
$$X_i^\alpha = \frac{X_i^\alpha}{\sum_i X_i^\alpha} \quad (33)$$

$$X_i^\beta = \frac{X_i^\beta}{\sum_i X_i^\beta} \quad (34)$$

O método numérico de Newton se encerra quando o critério de convergência  $X_i^\alpha - X_{i\ old}^\alpha < 10^{-12}$  e  $X_i^\beta - X_{i\ old}^\beta < 10^{-12}$ , onde o subscrito *old* é referente ao valor da fração molar  $X_i$  da iteração anterior. Com as frações molares de cada um dos três componentes em cada uma das duas fases calculadas para uma composição global  $z_i$  estipulada na entrada, faz-se o mesmo cálculo para várias outras composições de entrada no sistema, a fim de verificar se esta composição global influencia nas frações molares após atingir o equilíbrio.

Uma representação do método de cálculo utilizado pelo algoritmo implementado no MATLAB 2013 é apresentada na Figura 17.

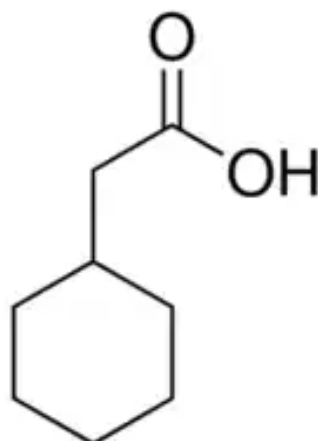
Figura 17 – Método numérico para determinação do coeficiente de partição dos ácidos naftênicos entre n-heptano e água produzida utilizando o modelo UNIFAC de equilíbrio líquido-líquido.



### 3.2.2 Preparo da água produzida sintética

A síntese da água produzida é realizada com ácido naftênico e cloreto de sódio, simulando a água produzida real, porém com o composto orgânico dissolvido de interesse sendo dois tipos de ácidos naftênicos: ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) (Figura 10) e ácido ciclohexanoacético (CHA) (Figura 18), adicionados em soluções individuais com apenas um tipo de ácido naftênico em cada água produzida sintética. O método de preparação é semelhante ao descrito na seção 3.1.1, com a única diferença que são feitas soluções diferentes para cada ácido naftênico. As concentrações selecionadas para o ácido CHC foram: 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L e, para o ácido CHA, foram selecionadas as mesmas concentrações em base molar, cujas correspondências em concentrações mássicas são: 111, 222, 332, 443 e 554 mg/L.

Figura 18 – Estrutura molecular do ácido ciclohexanoacético (CHA)



### 3.2.3 Quantificação dos ácidos naftênicos extraídos pelo n-heptano

O n-heptano utilizado nas extrações líquido-líquido, tanto para os experimentos de equilíbrio, quanto para os realizados em coluna de extração de fluxo contínuo, foi filtrado em filtro analítico com sulfato de sódio para remoção de umidade residual para posterior leitura da absorvância em espectrofotômetro de FTIR. Elaborou-se duas curvas analíticas (Apêndice A), que relacionam as concentrações dos ácidos CHC e CHA com as absorvâncias determinadas via FTIR. Leituras de absorvância que excediam os limites da curva analítica foram diluídas em n-heptano para posterior correção da concentração pelo fator de diluição. Com a concentração  $C_d$  dos ácidos naftênicos no n-heptano, calcula-se a massa  $m_d$  destes ácidos por meio do produto da concentração pelo volume  $V_d$  do solvente orgânico (Equação 35). Como a

massa  $m_{c,i}$  dos ácidos naftênicos inicialmente na água produzida é conhecida, também efetuando o produto da concentração inicial  $C_{c,i}$  pelo volume  $V_c$  do efluente sintético (Equação 36), calcula-se a massa final na água produzida pela diferença da massa inicial pela massa final (Equação 37). Desta maneira, pode-se calcular a concentração final dos ácidos  $C_c$  (Equação 38), que corresponde a parcela não extraída pelo n-heptano nos ensaios experimentais.

$$m_d = C_d \cdot V_d \quad (35)$$

$$m_{c,i} = C_{c,i} \cdot V_c \quad (36)$$

$$m_c = m_{c,i} - m_d \quad (37)$$

$$C_c = \frac{m_c}{V_c} \quad (38)$$

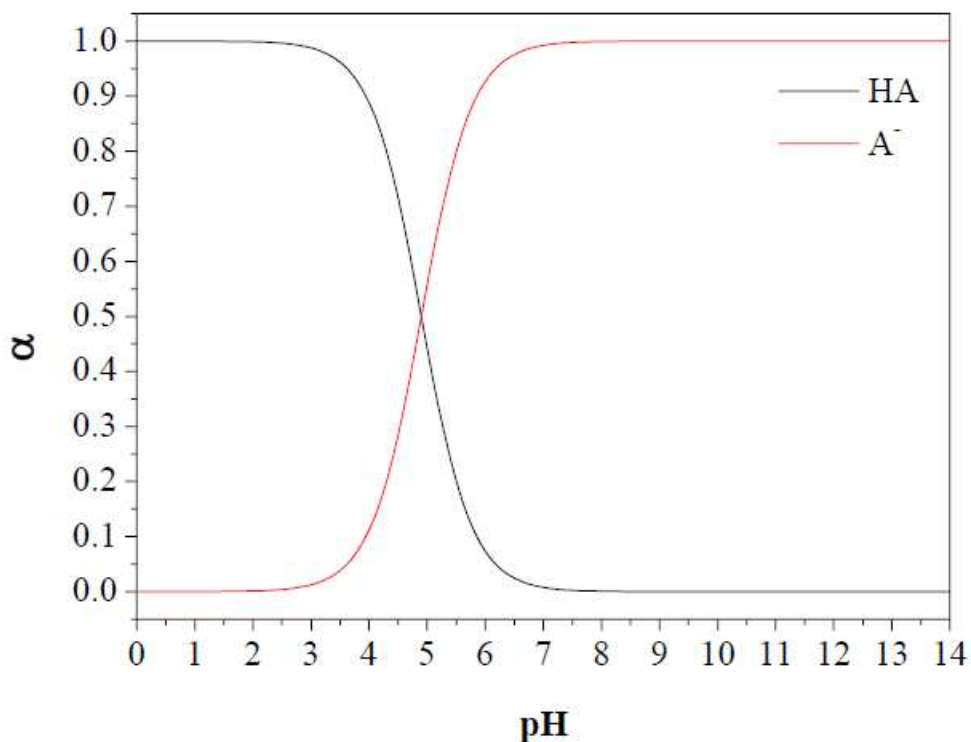
### 3.2.4 Validação experimental do coeficiente de partição calculado pelo modelo UNIFAC

A fim de verificar se os coeficientes de partição calculados pelo algoritmo *flash* que utiliza o modelo UNIFAC, que prediz as composições de equilíbrio líquido-líquido para os dois ácidos naftênicos estudados – CHC e CHA – representam de fato a relação de concentrações destes ácidos entre o n-heptano e a água produzida sintética, foram realizados ensaios experimentais com composições globais que se aproximassem das encontradas na coluna de extração líquido-líquido de fluxo contínuo: riquíssima na fase aquosa e uma parcela muito pequena da fase orgânica, que representa a fração que a gota de n-heptano possui em relação a todo o sistema.

Para isso, adicionou-se em 80 mL de água produzida 5 mL de n-heptano, quantidade mínima necessária para quantificar via FTIR os ácidos naftênicos extraídos pelo solvente orgânico. Esta composição global representa um valor aproximado de fração molar de água produzida de  $z_1 = 0,99$ . Foram realizados ensaios para diferentes concentrações de ácidos naftênicos nas amostras de água produzida sintética, que continham 100 mg/L de NaCl. Para o ácido CHC foram testados para concentrações de 300, 400 e 500 mg/L e, para o ácido CHA, concentrações de 332, 443 e 554 mg/L, as quais equivalem em concentrações molares: 2,3, 3,1 e 3,9 mmol/L para ambos os ácidos naftênicos. Como o modelo UNIFAC leva em consideração as moléculas de ácidos naftênicos como ácidos conjugados, os testes foram realizados em pH = 2, pois de acordo com o equilíbrio químico entre o ácido ciclohexanocarboxílico na forma

protonada (HA) e desprotonada ( $A^-$ ), este ácido naftênico se encontra totalmente na forma protonada em  $pH < 3$  (Figura 19) (KLEMZ, 2020).

Figura 19 – Equilíbrio químico do ácido ciclohexanocarboxílico entre a forma protonada (HA) e desprotonada ( $A^-$ ).



Fonte: Klemz (2020).

Adicionou-se o n-heptano em um béquer com capacidade de 100 mL que continha 80 mL do ácido naftênico para cada concentração citada anteriormente. A mistura foi agitada em ultraturrax a 8000 rpm por 2 minutos, a fim de garantir que o equilíbrio estivesse atingido. Após a agitação, a mistura foi deixada em repouso por 2 horas em funil de separação. A fase orgânica foi recolhida para leitura em espectrofotômetro de FTIR, conforme descrito na seção 3.2.3. Os experimentos foram realizados em duplicata. Com isso, foi possível determinar o coeficiente de partição para cada concentração inicial de ácido CHC e de ácido CHA testada. Estes valores foram comparados com os valores calculados via algoritmo *flash* que utiliza o modelo UNIFAC.

### 3.2.5 Variação da tensão interfacial e viscosidade com a concentração inicial de ácidos naftênicos

A água produzida sintética teve suas viscosidades medidas por meio de reômetro (Brookfield DV-III Rheometer) a 25°C na velocidade de 10 rpm durante 20 s, mantendo o torque máximo em 90%. Foi utilizado um sensor de medição com rotor cilíndrico e recipiente com diâmetros de 3,2 mm e 16 mm, respectivamente (*spindle* SC4-18). Foi medida a viscosidade da água produzida para cada tipo de ácido naftênico (CHC e CHA) e diferentes concentrações iniciais. Foram realizados ensaios de medição de tensão interfacial entre o n-heptano e a água produzida sintética, também para os dois ácidos naftênicos e para as cinco concentrações iniciais de cada ácido. A tensão interfacial foi medida seguindo a metodologia de Du Nouy (Tensiômetro Educacional K6 Kruss), onde um anel é primeiramente submerso na fase mais pesada, água produzida, para em seguida ser depositada cuidadosamente a fase leve, n-heptano, sobre a fase pesada. O anel é elevado da fase pesada até a interface e o valor da tensão interfacial terá sido encontrado quando a máxima tensão aplicada no anel resulta no rompimento do menisco formado na interface entre os dois líquidos.

### 3.2.6 Transferência de massa em uma única gota em coluna de fluxo contínuo

O sistema de extração para medição da transferência de massa utilizado nos experimentos foi composto por água produzida sintética (fase contínua), n-heptano (fase dispersa) e ácido naftênico (soluto). Foram realizados experimentos para dois ácidos naftênicos diferentes: ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) e ácido ciclohexanoacético (CHA). Foram testadas 5 concentrações iniciais destes ácidos naftênicos na AP sintética: 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L para o ácido CHC e 111, 221, 332, 443 e 554 mg/L de ácido CHC. Estas concentrações mássicas se equivalem em concentrações molares para os dois ácidos naftênicos: 0,8, 1,6, 2,3, 3,1 e 3,9 mmol/L.

Todas as soluções de água produzida sintética foram preparadas com pH = 2, valor que apresenta uma maior capacidade de extração de ácidos naftênicos pelo n-heptano (KLEMZ et al., 2020). Como o estudo da transferência de massa de ácidos naftênicos da água produzida para uma única gota de n-heptano em coluna de fluxo contínuo é inovador, optou-se pela realização dos testes neste pH, a fim de evitar a obtenção de concentrações muito baixas nas gotas de n-heptano e dificultar a análise dos resultados.

Uma coluna de vidro cilíndrica foi confeccionada com 52 cm de altura e 4 cm de diâmetro interno, suficientemente larga para evitar efeitos de parede no movimento das gotas (ZHENG *et al.*, 2014). Uma pequena abertura na base inferior foi realizada para inserção de agulhas com diferentes diâmetros no bocal de saída, das quais as gotas de n-heptano foram formadas na fase contínua (AP sintética) que preenchia a coluna. Foram testadas 3 agulhas diferentes com a finalidade de gerar gotas com variados diâmetros. Uma adaptação no topo da coluna foi realizada com peças de plástico, que afunilou a coluna até o diâmetro de 3 mm, por onde se acoplou uma mangueira de silicone de mesmo diâmetro, que transportava o n-heptano que coalescia no topo da coluna até ser despejado em uma bureta. A pequena dimensão da saída da coluna foi selecionada a fim de evitar uma grande área disponível para transferência de massa durante a coalescência das gotas nesta seção. Esta adaptação possui comprimento de 10 cm, totalizando 62 cm de altura de coluna, por onde as gotas de n-heptano percorreram da base até o topo.

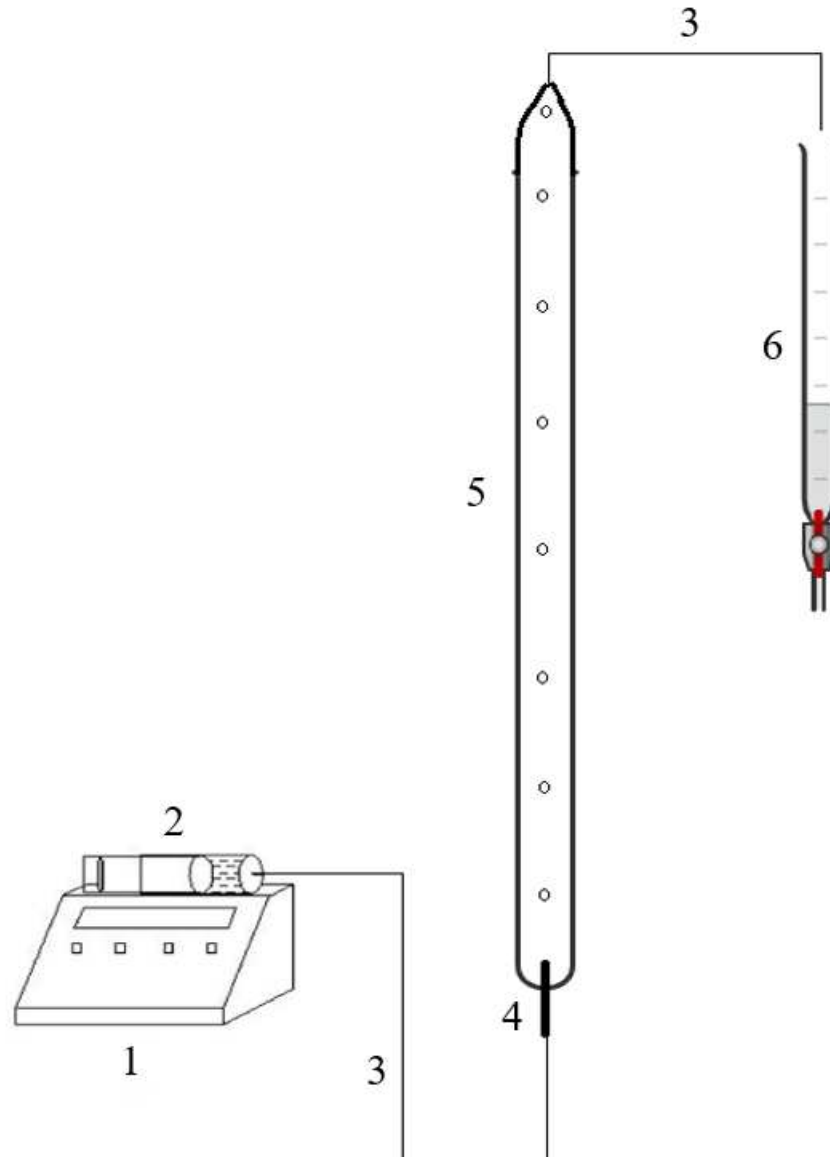
O sistema de injeção em fluxo contínuo da fase dispersa foi realizado por uma bomba de infusão (marca Insight), que empurrava o êmbolo de uma seringa e gerava um fluxo contínuo de n-heptano transportado no interior de uma mangueira de silicone. Esta mangueira, de comprimento de aproximadamente 30 cm, era acoplada à agulha na base da coluna (Figura 20).

Na saída da coluna, recolhia-se 2 mL de n-heptano, mínimo volume necessário para realizar a quantificação dos ácidos naftênicos via FTIR. O diâmetro das gotas foi determinado aproximando a gota a uma esfera (Equação 39). O volume da gota  $V_d$  foi calculado pela relação do volume total  $V_{total}$  das gotas acondicionadas na bureta após a saída da coluna com o número de gotas deste volume (Equação 40). Foi padronizado como volume total de gotas  $V_{total} = 1$  mL para a contabilização de gotas que percorriam a coluna. Esta quantificação foi realizada várias vezes para cada concentração inicial de ácidos naftênicos na AP sintética e para agulhas de diâmetros diferentes, a fim de minimizar o erro inerente a esta medição visual.

$$d_d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3 V_d}{4 \pi}} \quad (39)$$

$$V_d = \frac{V_{total}}{n^\circ \text{ de gotas}} \quad (40)$$

Figura 20 – Esquema do sistema de extração líquido-líquido em coluna de fluxo contínuo: (1) Bomba de infusão; (2) Seringa contendo a fase dispersa; (3) Mangueira de transporte da fase dispersa; (4) Agulha responsável pela formação das gotas; (5) Coluna preenchida com a fase contínua; (6) Bureta para recolhimento da fase dispersa.



O tempo de residência de uma gota na coluna foi medido por um cronômetro ao menos 10 vezes para reduzir o erro da medição visual. A vazão na bomba de infusão foi estabelecida a fim de garantir uma distância mínima entre gotas de 6 cm, onde a partir desta distância não há interações entre as gotas (HUANG *et al.*, 2016; SKELLAND; VASTI', 1985; ZHENG *et al.*, 2014). Para cada agulha utilizada na formação das gotas, uma vazão diferente foi estipulada na bomba. Tomou-se o cuidado de não exceder esta distância entre gotas, pois quanto maior este valor, menor era a vazão de n-heptano e, conseqüentemente, maior era o tempo de formação

da gota na saída da agulha. O aumento no tempo de formação da gota iria contribuir para a elevação da transferência de massa durante este tempo, o qual não era contabilizado como tempo de residência na coluna. Imagens foram capturadas para a determinação da vazão da bomba que correspondia a 6 cm de distância entre gotas. As imagens foram processadas no *software* ImageJ, que converteu a quantidade de pixels em distância, após ser fornecida uma distância conhecida por meio de marcação desta dimensão na imagem, como por exemplo o diâmetro da coluna.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são divididos em dois subcapítulos, um descreve os ensaios experimentais em batelada empregando o petróleo como fluido extrator e, o outro, apresenta a modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-líquido e o estudo experimental da transferência de massa de ácidos naftênicos em uma única gota de n-heptano que percorre uma coluna de fluxo contínuo preenchida de água produzida sintética.

### 4.1 ENSAIOS EXPERIMENTAIS EM BATELADA

#### 4.1.1 Caracterização do petróleo

Os 3 tipos de petróleo – A, B e C – foram caracterizados quanto às propriedades físico-químicas (Tabela 6).

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas de diferentes tipos de petróleo.

Propriedade	Petróleo A	Petróleo B	Petróleo C	
Viscosidade a 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	231,3	219,5	196,3	
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	920,7	920,3	919,1	
Ponto de fluidez (°C)	-36,0	-36,0	-36,0	
Parâmetro de solubilidade (MPa <sup>1/2</sup> )	19,0	19,6	19,6	
Análise elementar (%m)	Nitrogênio	1,5	< 0,3	< 0,3
	Carbono	82,9	82,6	83,9
	Hidrogênio	11,8	11,5	11,8
	Oxigênio	0,4	0,3	0,5

#### 4.1.2 Determinação dos fatores que influenciam significativamente na extração líquido-líquido

Os 19 experimentos realizados de acordo com o planejamento resultaram em todas as combinações possíveis entre os 2 níveis de cada um dos 4 fatores (2<sup>4</sup>), além da triplicata no ponto central. Os valores de remoção de ácidos naftênicos da água produzida sintética variaram entre 0 e 54,6%, como pode ser observado na Tabela 7. É importante ressaltar que em todos os

experimentos com pH 6 as taxas de remoção de AN foram nulas. Segundo (SCHRAMM, 2000), os ácidos naftênicos têm preferência pela fase orgânica, porém se mantêm na fase aquosa em condições neutras e alcalinas ( $\text{pH} > 6$ ), como por exemplo na condição natural da água produzida de plataformas marítimas. Por outro lado, em condições mais ácidas, com a molécula protonada, a afinidade pela fase orgânica aumenta, assim, ao utilizar pH 2 as taxas de remoção tornam-se muito mais eficientes. Vale ressaltar que as triplicatas de extração dos ácidos naftênicos remanescentes na água produzida sintética pós-extração com petróleo para leitura no espectrômetro de FTIR resultaram em um desvio padrão médio de 2,6%. A triplicata no ponto central do ensaio de extração líquido-líquido com petróleo apresentou média de 30,2% e desvio padrão de 1,9%.

Tabela 7 – Resultados do planejamento experimental fatorial  $2^4$  em termos de remoção de ácidos naftênicos da água produzida

Ensaio	Concentração (%)	Temperatura (°C)	pH	Agitação (rpm)	Eficiência de extração (%)	Desvio Padrão* (%)
1	1	25	2	8000	24,1	2,2
2	1	60	6	8000	0,4	1,8
3	1	60	2	4000	19,3	1,1
4	1	60	6	4000	0,6	1,9
5	5	60	2	8000	54,6	1,7
6	5	25	6	8000	4,3	4,2
7	5	25	2	4000	40,9	3,8
8	5	60	2	4000	46,8	0,8
9**	3	42,5	4	6000	32,2	2,3
10**	3	42,5	4	6000	29,7	1,9
11	5	25	6	4000	1,8	4,2
12	5	25	2	8000	54,3	1,5
13	1	25	2	4000	17,7	1,6
14	5	60	6	4000	0,0	-
15	5	60	6	8000	0,0	-
16	1	25	6	4000	0,0	-
17	1	25	6	8000	0,0	-
18	1	60	2	8000	9,2	5,6
19**	3	42,5	4	6000	28,5	4,6

\* Desvio padrão relacionado a triplicata da extração com heptano para leitura por FTIR

\*\* Ensaio relacionado ao ponto central

Na Tabela 8 consta a análise da variância ANOVA, a um nível de confiança 95%, onde três considerações são tomadas: distribuição normal, variância constante e aleatoriedade dos dados (ZHANG; DUAN; GAO, 2017). Os resultados da ANOVA indicam os fatores pH e concentração de petróleo como significativamente influentes na remoção do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética, dentro dos níveis estudados neste trabalho. Seus respectivos valores do teste  $F$  resultaram em valores de  $p$  abaixo do nível de significância 0,05. Isto indica que quanto maior a concentração de petróleo, maior o gradiente de concentração de ácidos naftênicos entre as fases e maior a área superficial formada pelas gotas de petróleo dispersas na água produzida durante a agitação, ocasionando em uma maior transferência de massa do soluto para o solvente. Os valores das interações entre os fatores foram suprimidos, uma vez que apenas a interação entre o pH e a concentração de petróleo foi considerada significativa. A temperatura e a taxa de agitação não se mostraram significativas dentro da faixa estudada.

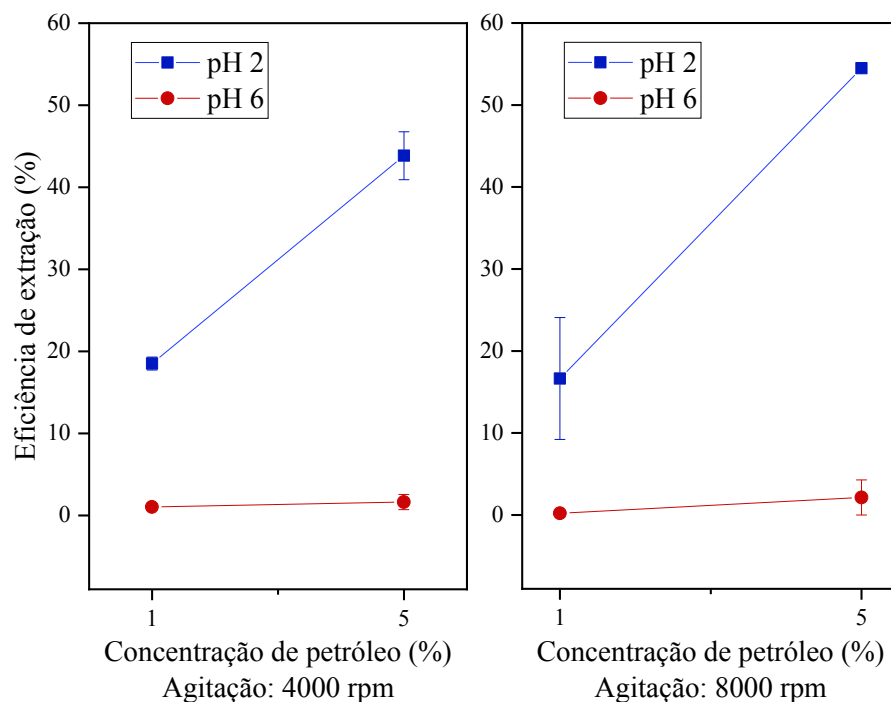
Tabela 8 – ANOVA dos fatores do planejamento experimental.

<b>Fator</b>	<b>SQ/MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Concentração *	1078,47	15,69	4E-3
Temperatura	9,21	0,13	0,72
pH *	4217,85	61,35	5E-5
Agitação	24,27	0,35	0,57
Erro	549,96	-	
Total	6908,59	-	

\* Fatores influentes significativamente na remoção de ácidos naftênicos da água produzida  
 SQ/MQ = soma quadrática/média quadrática

Pode-se observar a variação na remoção do ácido CHC da água produzida sintética sob a influência da concentração e do pH, ilustrada na Figura 21. Enquanto que, para a taxa de agitação de 4000 rpm e pH 2, a remoção foi de cerca de 20% à concentração 1% de petróleo. À concentração 5% esta remoção aumentou para mais de 40%. Ainda a pH 2, porém a 8000 rpm de agitação, estas porcentagens de remoção atingiram ~20% e ~54%, respectivamente. Em todos os casos, a remoção foi próxima de nula a pH 6, ressaltando o fato de que ácidos naftênicos tendem a permanecer na fase aquosa para valores de pH iguais e superiores a 6, uma vez que o pKa para estes ácidos se encontra no intervalo entre 5 e 6, e a forma desprotonada apresenta maior afinidade com a água produzida do que com a fase orgânica (HUANG et al., 2015b; KLEMZ et al., 2020).

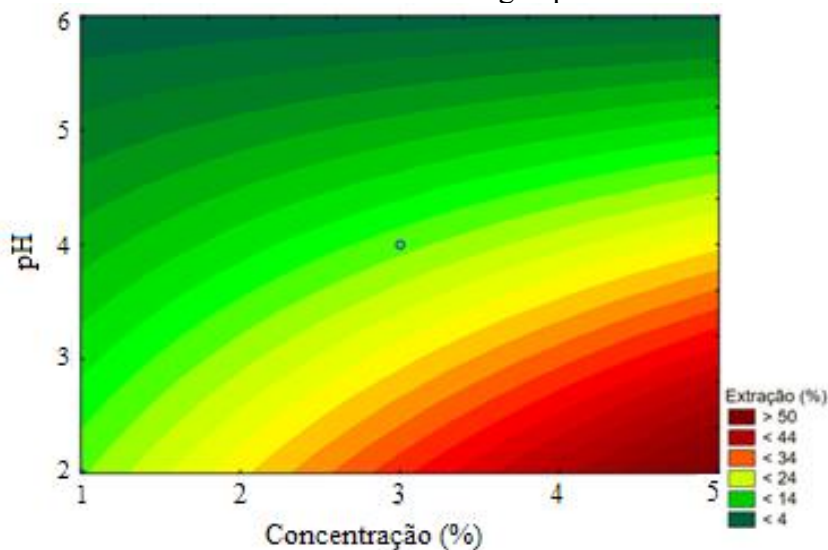
Figura 21 – Relação entre pH, concentração de petróleo e taxa de agitação na remoção de ácidos naftênicos da água produzida.



O aumento da taxa de agitação de 4000 para 8000 rpm acarretou em uma maior eficiência de remoção, com o valor máximo (54,65%) alcançado nesta agitação. Porém, considerando a variância dos ensaios, este aumento não foi significativo.

Relacionando os dois fatores que se mostraram influentes na remoção dos ácidos naftênicos em uma superfície de resposta (Figura 22), é possível observar que, à medida que o pH é elevado, a eficiência de remoção dos ácidos tende a diminuir, chegando a valores próximos a zero a pH = 6. A concentração de petróleo também influencia significativamente, uma vez que o aumento da quantidade de petróleo na mistura levou ao aumento da eficiência de extração do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida, entretanto com intensidade menor que o pH. No trabalho de Klemz *et al.* (2020), a eficiência de extração do ácido ciclohexanocarboxílico a pH = 2 foi de 38,8% utilizando n-hexano como extrator e de 41,9% utilizando n-heptano, ambos a uma concentração de 5% em relação à água produzida sintética com 500 mg/L de AN inicialmente.

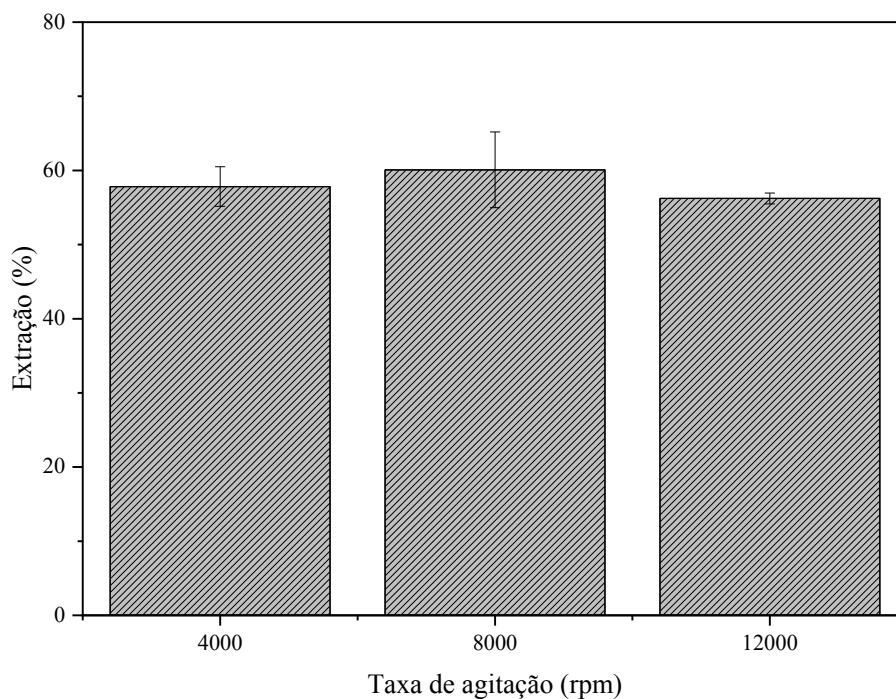
Figura 22 – Superfície de resposta relacionando pH e concentração de petróleo na extração de ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida sintética.



#### 4.1.3 Taxas de agitação

A tendência do aumento da eficiência de extração com o aumento da taxa de agitação foi avaliada com a extrapolação do nível alto do planejamento experimental. Entretanto, as 3 taxas (4000, 8000 e 12000 rpm) se mostraram similares na remoção do ácido naftênico, indicando que mesmo a 4000 rpm o sistema já alcançava a saturação referente à transferência de massa do soluto para o solvente no tempo de agitação estudado. O teste Tukey para comparação de média apresentou que as eficiências de extração para as três velocidades de agitação podem ser consideradas iguais com 95% de confiança. Na Figura 23 é apresentado o gráfico que relaciona o percentual de ácidos extraídos frente à taxa de agitação do ultraturrax. A barra de erros refere-se à duplicata da extração com heptano para leitura no espectrômetro de FTIR.

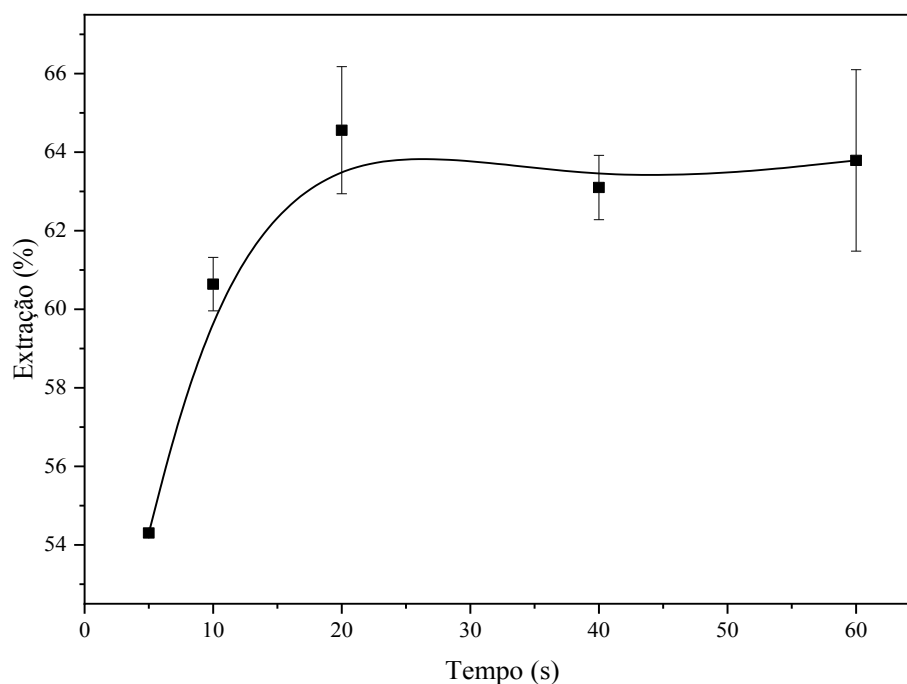
Figura 23 – Percentual de extração de ácidos naftênicos em relação a taxa de agitação. pH = 2, T = 25°C, tempo de agitação = 10 s,  $V_{\text{água produzida}} = 150 \text{ mL}$ , concentração de petróleo = 5%, 15 min em centrífuga para separação das fases a 7000 rpm.



#### 4.1.4 Cinética de agitação

Uma vez que a taxa de agitação não se mostrou influente dentro da faixa estudada, avaliou-se o efeito do tempo de agitação na remoção dos ácidos naftênicos, fixando-se a taxa em 8000 rpm. O tempo de agitação influencia a eficiência de extração do ácido ciclohexanocarboxílico da AP sintética até 20 s de agitação a 8000 rpm (Fig. 24). Após 20 s, a transferência de massa do sistema entra em equilíbrio e nenhum aumento adicional na eficiência de extração é observado.

Figura 24 – Variação da eficiência de extração em relação ao tempo de agitação. pH = 2, T = 25°C, taxa de agitação = 8000 rpm,  $V_{\text{água produzida}} = 150$  mL, concentração de petróleo = 5%, 15 min em centrífuga para separação das fases a 7000 rpm.



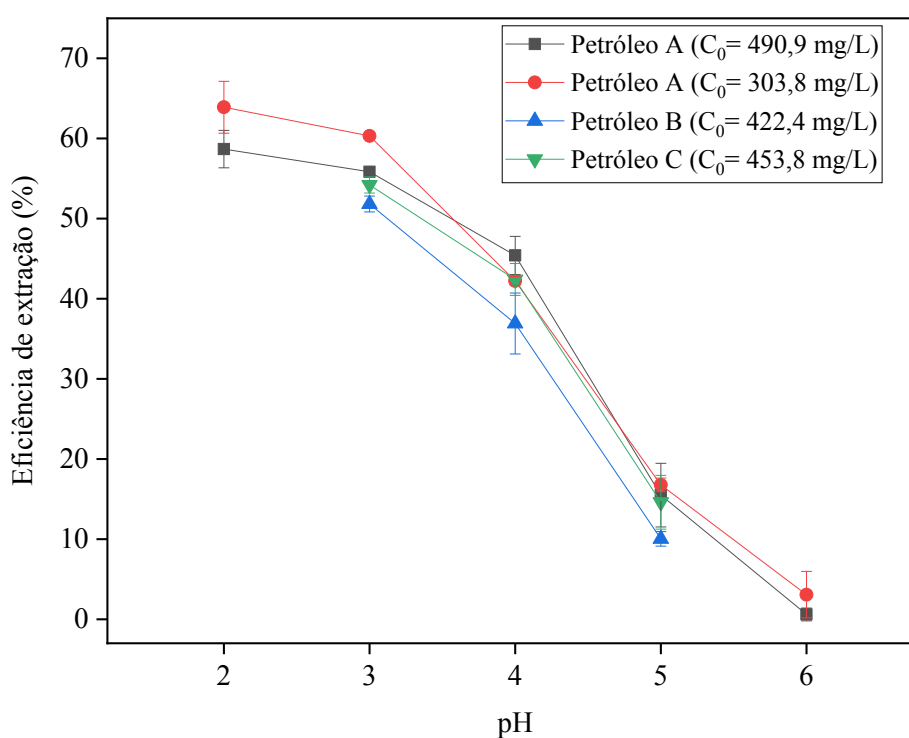
#### 4.1.5 Influência do pH, concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e tipo de petróleo

Testes foram realizados para avaliar o efeito do pH, da concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico e do tipo de petróleo na eficiência da extração. Os percentuais de remoção de cada experimento são mostrados na Figura 25. Como pode ser observado, a variação na concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico de aproximadamente 300 para 500 mg/L não influenciou a eficiência de extração (Petróleo A). Um maior gradiente de concentração poderia contribuir para uma maior extração desses ácidos (KLEMZ *et al.*, 2020); no entanto, não houve diferença para esta faixa de concentração inicial. Klemz *et al.* (2020) descobriram que a concentração inicial de ácidos naftênicos tem maior influência na porcentagem de remoção para uma concentração inicial  $\leq 200$  mg/L, usando uma mistura de n-heptano, n-hexano e pentano como fluido extrator. Por outro lado, avaliando o pH da água produzida no campo petrolífero entre os valores 2 a 6, é possível notar que em pH = 2 e pH = 3 a remoção foi próxima a 60%, e em pH = 4, houve uma queda para valores entre 40 e 50%. No entanto, a partir de pH 5 esta remoção cai acentuadamente, tornando-se muito baixa em pH = 5 ( $\approx 15\%$ ) e chegando a quase zero em pH = 6. Huang *et al.* (2015b), Klemz *et al.* (2020), Huang

et al. (2015a) e Havre; Sjoblom e Vindstad (2003) mostraram que quanto maior o pH, menor a remoção de ácidos naftênicos da água por solventes orgânicos.

É importante destacar que o ácido ciclohexanocarboxílico é um ácido naftênico de cadeia curta e maior polaridade, ou seja, possui uma menor afinidade pela fase orgânica frente a ácidos de cadeias maiores. Desta forma, a tendência é que, para outros ácidos naftênicos, a eficiência de extração seja ainda maior para todas as faixas de pH testadas (WU; DE VISSCHER; GATES, 2019).

Figura 25 – Remoção de ácido ciclohexanocarboxílico para diferentes concentrações iniciais e pH (8000 rpm;  $t_{\text{agitação}} = 20$  s;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $V_{\text{AP}} = 150$  mL, 5% de petróleo, 15 min em centrífuga a 7000 rpm para separação das fases)



Testes de extração líquido-líquido foram realizados com outros dois tipos de petróleo (B e C) em pH 3, 4 e 5 na concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico de aproximadamente 500 mg/L. Os testes não foram realizados em pH 2 e 6, pois para o Petróleo A, a eficiência de extração é próxima de zero em pH = 6, e não foi observada grande variação entre os resultados obtidos em pH 2 e 3. Observou-se que o tipo de o petróleo não apresenta grande influência na eficiência de extração, indicando a robustez do processo.

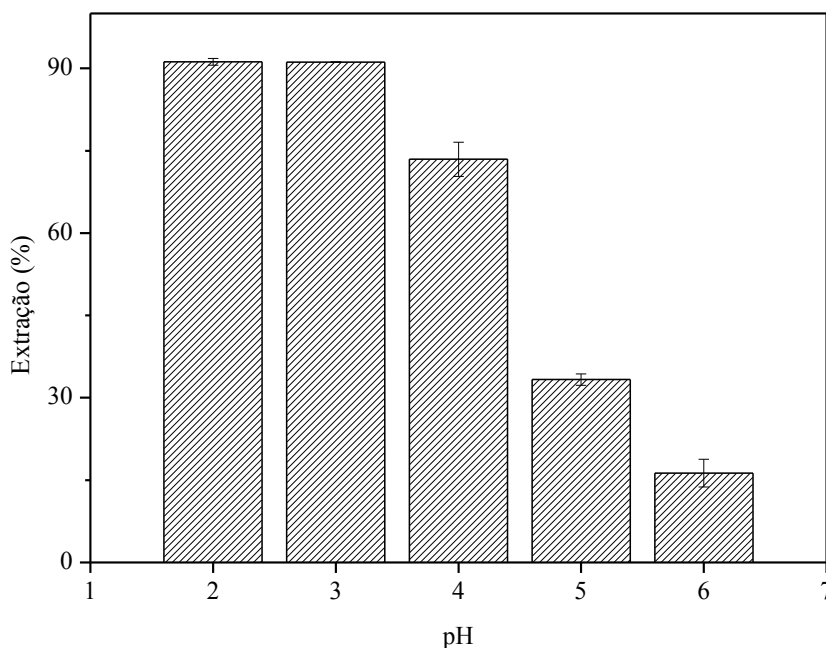


#### 4.1.6 Coeficiente de partição

No gráfico da Figura 26 é ilustrada a extração dos ácidos naftênicos para cada um dos valores de pH testados com proporção 1:1 entre água produzida e petróleo. Em comparação com proporções muito menores anteriormente testadas, como 5% por exemplo, na extração líquido-líquido com 1:1 entre água produzida e petróleo, a remoção dos ácidos naftênicos se mostrou mais eficiente; com uma quantidade significativamente maior de fluido extrator, possivelmente aumentou-se a potencialidade da extração, pois além de aumentar a área superficial de contato entre as fases, demora-se muito mais a atingir a saturação do soluto no fluido extrator. As eficiências de extração para valores de pH iguais a 2 e 3 se mostraram iguais com 95% de confiança pelo teste Tukey de comparação de médias.

Figura 26 – Extração de ácidos naftênicos em proporção 1:1 entre água produzida sintética e petróleo.

(8000 rpm;  $t_{\text{agitação}} = 60\text{s}$ ;  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ; Proporção Petróleo:Água produzida = 1:1;  $V_{\text{total}} = 240\text{ mL}$ ; 15 min em centrífuga a 7000 rpm para separação das fases).



A Equação 1 é utilizada para o cálculo do coeficiente de partição para cada pH, definida pela razão da concentração do soluto na fase orgânica pela concentração na água produzida após o equilíbrio.

Na Tabela 9 são apresentados os coeficientes de partição, que são valores que quantificam a afinidade do soluto pelo fluido extrator em detrimento da fase em que estava presente inicialmente. Este coeficiente depende do pH do meio, uma vez que se provou que em

meios ácidos a afinidade do ácido ciclohexanocarboxílico pela fase orgânica é maior do que em pH mais altos.

Tabela 9 – Coeficiente de partição do ácido ciclohexanocarboxílico na mistura 1:1 petróleo e água produzida sintética.

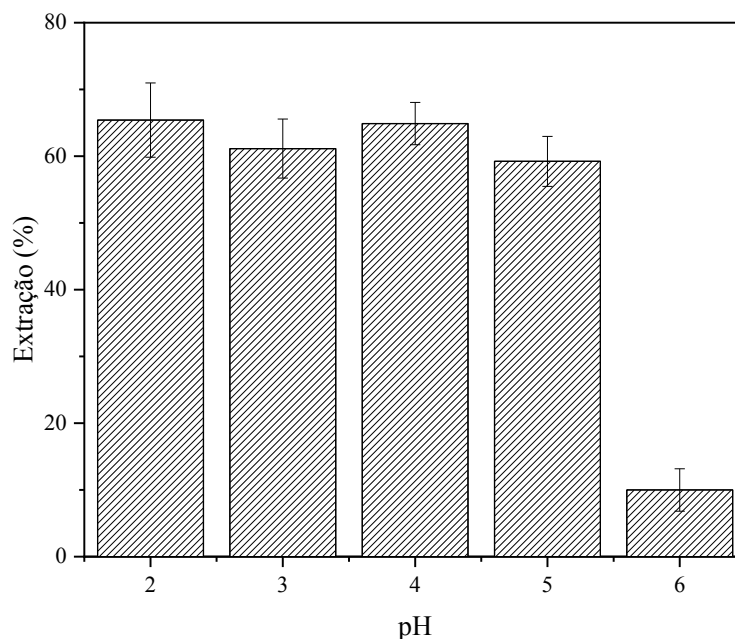
pH	p
2	10,4
3	10,3
4	2,8
5	0,5
6	0,2

Para valores de pH menores que 5, a tendência é de o ácido ciclohexanocarboxílico se particionar na maior parte na fase orgânica, com valores relativamente altos para pH de 2 e 3, onde tende a permanecer, no equilíbrio, 10 vezes mais no petróleo do que na água. A partir do pH = 5, a molécula de ácido naftênico não se encontra na forma protonada, possuindo, assim, uma maior afinidade pela fase aquosa. Conseqüentemente, para este tipo de ácido naftênico, a extração líquido-líquido próxima do pH natural não é favorável.

#### 4.1.7 Água produzida real

As porcentagens de extração de TOG da água produzida real utilizando o petróleo como fluido extrator estão dispostas no gráfico da Figura 27. Diferentemente da água produzida sintética, onde apenas um composto orgânico estava presente (ácido ciclohexanocarboxílico), para a água produzida real foram atingidas altas remoções (>59%) de compostos orgânicos para faixas de pH entre 4 e 5, e não apenas em pH 2 e 3. Isto se deve ao fato de conter ácidos naftênicos de cadeias maiores, mais organossolúveis que o ácido testado na água sintética, além dos demais componentes que compõe o TOG, que são mais facilmente removidos pelo petróleo em pH > 3.

Figura 27 – Extração de TOG da água produzida real utilizando petróleo como fluido extrator ( $\text{TOG}_{\text{inicial}} = 73,15 \text{ mg/L}$ ; 8000 rpm;  $t_{\text{agitação}} = 10\text{s}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $V_{\text{água\_produzida}} = 1 \text{ L}$ ; 5% de Petróleo; 20 h em funil de 2 L para separação das fases).



Para valores de pH de 2 a 5, a eficiência de extração se manteve próxima a 60% em relação ao TOG inicial de 73,15 mg/L e podem ser consideradas iguais a 95% de confiança pelo teste Tukey de comparação de médias. No pH = 6, o valor não ultrapassou 10% de remoção, confirmando que para valores próximos ou maiores que a neutralidade, o processo de extração líquido-líquido de compostos orgânicos da água produzida empregando o petróleo como fluido extrator não se mostra tão eficiente.

## 4.2 TRANSFERÊNCIA DE MASSA E EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DO SISTEMA N-HEPTANO – ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA – ÁCIDOS NAFTÊNICOS

### 4.2.1 Determinação do coeficiente de partição por meio de modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases

Para a determinação do coeficiente de partição  $p$  para o ácido ciclohexanocarboxílico e para o ácido ciclohexanoacético, utilizou-se o método numérico descrito na seção 3.2.1, no qual o modelo UNIFAC é utilizado para determinar as composições de equilíbrio no sistema. Os dados de entrada e chutes iniciais estão descritos na Tabela 10, além da temperatura de 298,15 K e pressão de 1 bar, comuns para todos os cálculos. Os chutes das frações molares de equilíbrio

para os componentes tenderam para que na fase aquosa  $\alpha$  fosse majoritariamente água produzida ( $X_1^\alpha = 0,999$ ), uma pequena parcela do ácido naftênico ( $X_3^\alpha = 0,001$ ) e ausente de n-heptano ( $X_2^\alpha = 0$ ). De maneira análoga, os chutes iniciais das frações molares na fase orgânica  $\beta$  obedeceram a mesma proporção, porém rico em n-heptano ( $X_2^\beta = 0,999$ ), uma pequena fração do ácido naftênico ( $X_3^\beta = 0,001$ ) e nada de água produzida ( $X_1^\beta = 0$ ).

Tabela 10 – Propriedades físicas como parâmetros de entrada e chutes iniciais das frações molares no equilíbrio líquido-líquido entre água produzida, n-heptano e ácido naftênico (CHC e CHA).

Parâmetro de entrada		Água Produzida	n-heptano	Ácido Naftênico
Massa molar (g/mol)		18,01	100,21	CHC: 128,17 CHA: 142,20
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )		1050	680	CHC: 1033 CHA: 1007
Chute inicial	Fase Aquosa - $X_1^\alpha$	0,999	0	0,001
	Fase Orgânica - $X_1^\beta$	0	0,999	0,001

Os demais parâmetros de entrada do algoritmo são referentes às áreas ( $Q_k$ ) e volumes ( $R_k$ ) de Van der Waals dos subgrupos químicos que compõem as moléculas dos componentes do sistema (Tabela 11), bem como as interações entre os grupos ( $a_{mk}$ ) (Tabela 12) (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000). Na Tabela 13 são quantificados os subgrupos que compõem as moléculas presentes no sistema.

Tabela 11 – Parâmetros  $Q_k$  e  $R_k$  referentes às áreas e volumes de Van der Waals, respectivamente, dos subgrupos presentes nas moléculas que compõem o sistema

	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	H <sub>2</sub> O	COOH
<b>Q<sub>k</sub></b>	0,8480	0,5400	0,2280	0,9200	1,2240
<b>R<sub>k</sub></b>	0,9011	0,6744	0,4469	1,4000	1,3013

Tabela 12 – Parâmetros  $a_{mk}$  que representam as interações entre subgrupos

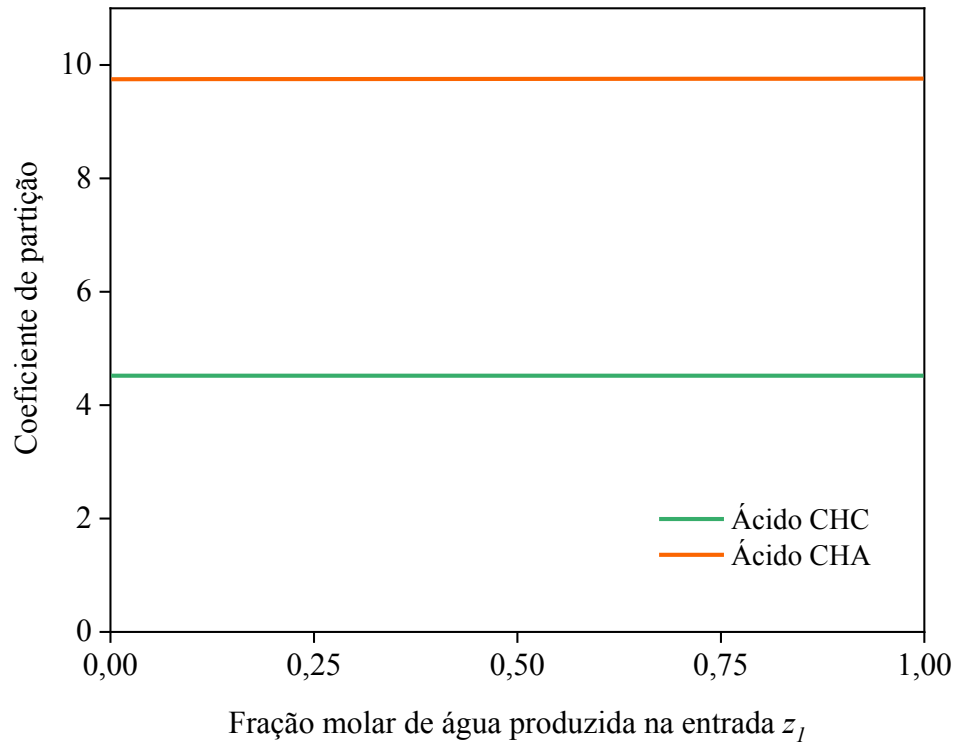
	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>CH</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>COOH</b>
<b>CH<sub>3</sub></b>	0	0	0	1318,00	663,50
<b>CH<sub>2</sub></b>	0	0	0	1318,00	663,50
<b>CH</b>	0	0	0	1318,00	66,50
<b>H<sub>2</sub>O</b>	300,00	300,00	300,00	0	- 66,17
<b>COOH</b>	315,30	315,30	315,30	- 14,09	0

Tabela 13 – Quantidade de subgrupos presentes nas moléculas que compõem o sistema

<b>Componente</b>	<b>Subgrupo</b>				
	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>CH</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>COOH</b>
Água Produzida	0	0	0	1	0
n-heptano	2	5	0	0	0
Ácido CHC	0	5	1	0	1
Ácido CHA	0	6	1	0	1

O algoritmo *flash* que utiliza o modelo UNIFAC para calcular as frações molares da água produzida, n-heptano e ácido naftênico após o equilíbrio, foi calculado para 100 valores de composição global no sistema, variando entre 0,001 e 0,999 as frações molares de água produzida  $z_1$  na entrada. O coeficiente de partição foi calculado para cada uma destas 100 composições globais e para os dois ácidos naftênicos estudados: CHC e CHA. Para o ácido ciclohexanocarboxílico (CHC), o coeficiente de partição,  $p$ , variou entre 4,5194 e 4,5201 para valores de  $z_1$  no intervalo de 0,001 e 0,999. O ácido ciclohexanoacético (CHA), por ter uma cadeia carbônica maior, possui afinidade maior pela fase orgânica do que o ácido CHC, que se comprova pelo seu coeficiente de partição calculado pelo algoritmo, que variou entre 9,7491 e 9,7595 para o mesmo intervalo de  $z_1$  do ácido CHC (Figura 28).

Figura 28 – Coeficientes de partição dos ácidos CHC e CHA entre o n-heptano e a água produzida sintética calculados pelo algoritmo *flash* que utiliza o método UNIFAC para determinação das composições de equilíbrio líquido-líquido.

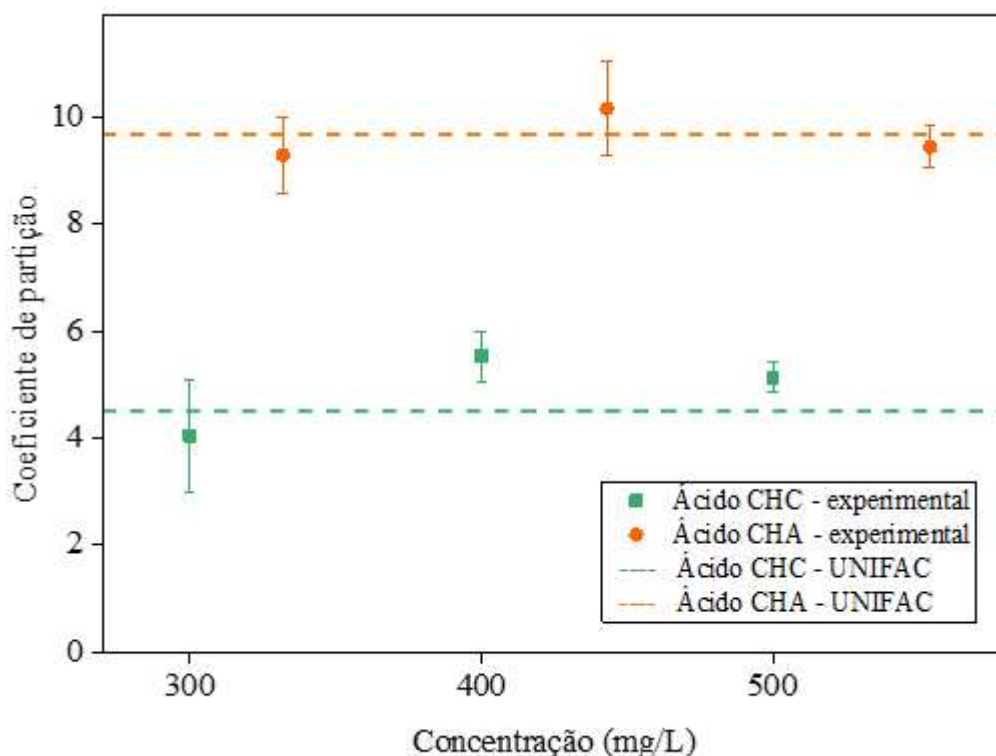


Os valores foram os mesmos para concentrações que variaram de 100 a 500 mg/L de ácido CHC e de 111 a 554 mg/L para o ácido CHA, ou seja, independente da composição global que entra no sistema, para frações molares muito baixas de um terceiro componente, o ácido naftênico neste caso ( $z_3$ ), a variação das composições de equilíbrio é mínima, devido ao sistema estar infinitamente diluído para um dos componentes em todas as composições globais calculadas ( $10^{-5} < z_3 < 10^{-3}$ ). Estes baixos valores de frações molares são referentes às concentrações mássicas dos ácidos naftênicos estudadas na coluna de extração líquido-líquido de fluxo contínuo, que é a fração que uma gota de n-heptano apresenta frente ao sistema como um todo. Em um hipotético diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido, a Figura 28 representaria uma região muito pequena da curva de equilíbrio, cuja curvatura é tão pequena que se aproximaria a uma reta.

#### 4.2.2 Validação experimental do coeficiente de partição calculado pelo modelo UNIFAC

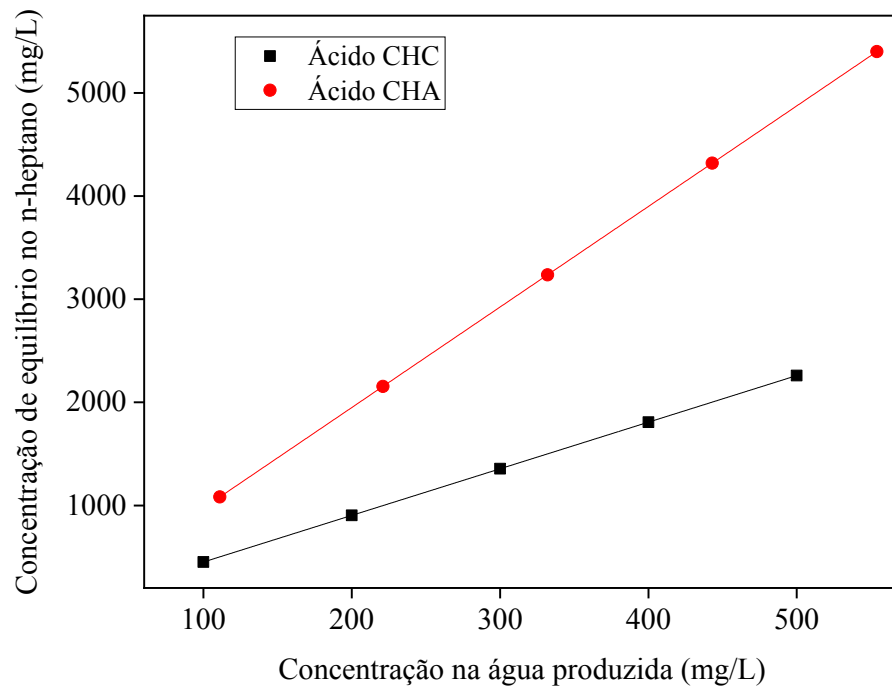
Os coeficientes de partição dos ácidos naftênicos CHC e CHA, referentes à razão entre as concentrações destes ácidos em 5 mL de n-heptano e 80 mL de água produzida sintética, obtidos experimentalmente, comprovaram que o método UNIFAC pode prever de forma satisfatória as composições do sistema ternário água produzida – n-heptano – ácido naftênico após atingir o equilíbrio líquido-líquido (Figura 29), apesar da metodologia experimental apresentar algumas possíveis fontes de erro, como: tempo de agitação, tempo de separação de fases, agitação não homogênea na comparação entre os testes, volume muito pequeno de n-heptano, conseqüentemente com uma concentração muito alta de ácido naftênico após o equilíbrio.

Figura 29 – Coeficientes de partição dos ácidos naftênicos CHC e CHA entre o n-heptano e a água produzida sintética, obtidos experimentalmente para 3 concentrações iniciais de ácidos naftênicos na água produzida, e por meio do modelo UNIFAC.



Desta forma, é possível calcular por meio da Equação 23 as concentrações de equilíbrio na gota de n-heptano para cada concentração de ácidos naftênicos na água produzida sintética que compõe a fase contínua de uma coluna de extração líquido-líquido (Figura 30).

Figura 30 – Concentrações de ácidos naftênicos no n-heptano em equilíbrio com água produzida sintética



#### 4.2.3 Variação da tensão interfacial e viscosidade com a concentração inicial de ácidos naftênicos

A tensão interfacial do sistema n-heptano/água produzida/ácido naftênico (CHC e CHA) diminuiu conforme a concentração dos ácidos naftênicos aumentou, tanto para o ácido CHC quanto para o ácido CHA (Figura 31). Isto comprova a atuação dos ácidos naftênicos como tensoativos, que levam à diminuição da tensão interfacial e à estabilização de emulsões (SAAB *et al.*, 2005). O aumento da cadeia carbônica potencializa a ação tensoativa dos ácidos naftênicos, uma vez que o ácido CHA contribuiu de maneira mais significativa que o ácido CHC nesta diminuição da tensão interfacial. Como valor de referência, a tensão interfacial medida entre água salina na concentração de 100 g/L e n-heptano foi de 70,8 mN/m, valor superior a todos os medidos com a água produzida com os ácidos naftênicos na mesma concentração de sal. O aumento da concentração de ácidos naftênicos contribuiu também para a diminuição da viscosidade da água produzida (Figura 32).



Figura 31 – Variação na tensão interfacial do sistema n-heptano – água produzida sintética com diferentes concentrações iniciais de ácidos naftênicos.

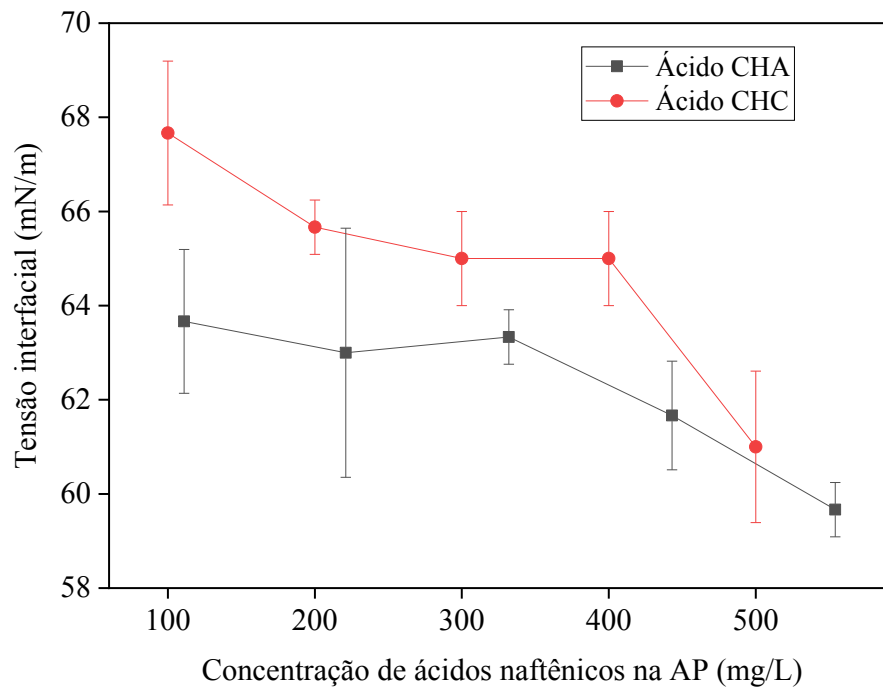
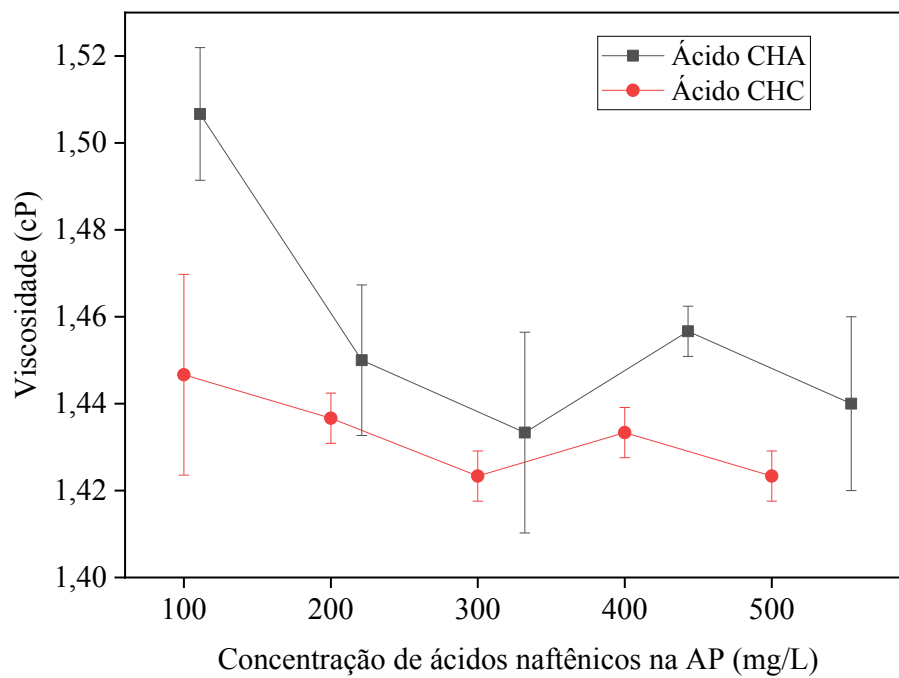


Figura 32 – Variação da viscosidade da água produzida sintética com diferentes concentrações iniciais de ácidos naftênicos.

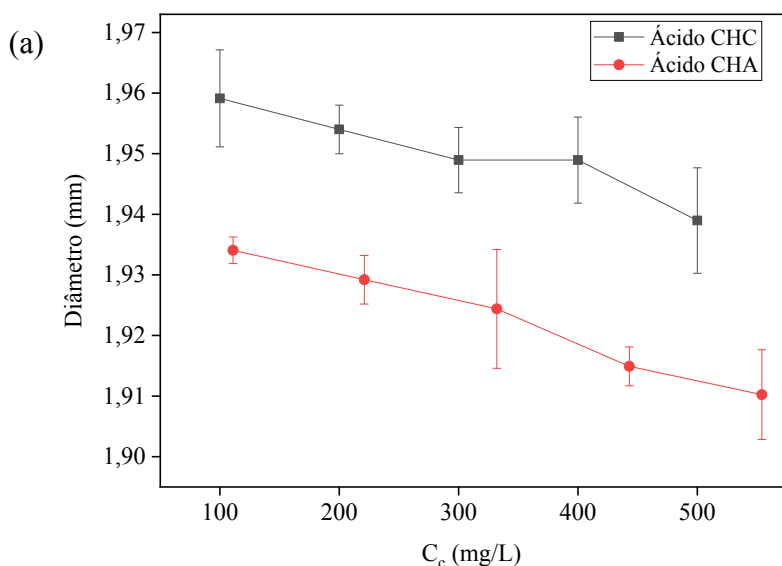


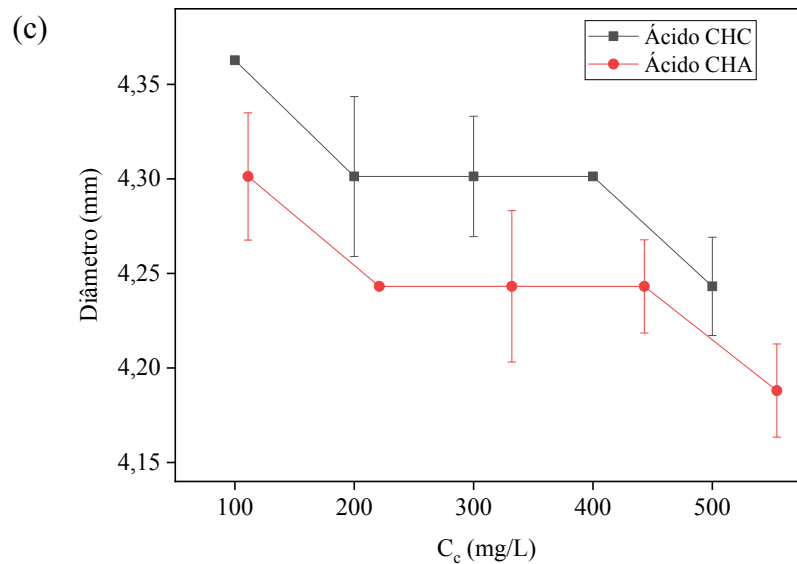
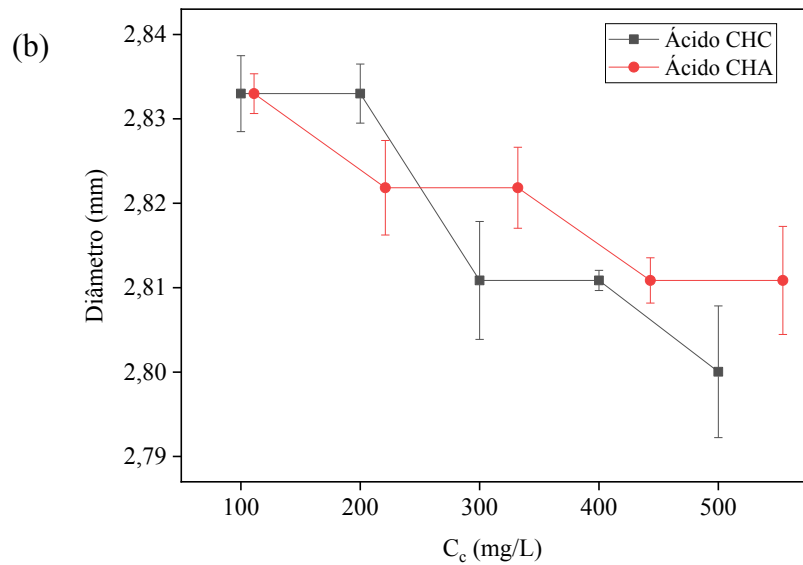
#### 4.2.4 Coluna de extração líquido-líquido de fluxo contínuo

Por meio do processamento no *software* ImageJ das imagens capturadas das gotas de n-heptano que percorriam a coluna, pode-se determinar uma vazão de aproximadamente 120-130 gotas por minuto, que garantiu a distância mínima de 6 cm entre as gotas para evitar interferência entre elas. Esta vazão de gotas foi calibrada na bomba de infusão para cada uma das agulhas testadas e, também, para cada concentração inicial e tipo de ácido naftênico diferente. Não foi possível manter com exatidão o número de gotas por minuto em todos os experimentos, devido à sensibilidade do sistema de bombeamento de n-heptano, composto pela bomba de infusão, mangueira de silicone e agulha. Entretanto, em todos os casos esta vazão permaneceu dentro do intervalo de 120-130 gotas por minuto, a fim de não haver interferência do tempo de formação das gotas na transferência de massa.

Devido às variações de tensão interfacial entre o n-heptano e a água produzida sintética com diferentes concentrações iniciais de ácidos naftênicos, o diâmetro das gotas formadas na base da coluna sofreu uma pequena variação (Figura 33), uma vez que este valor é dependente da tensão interfacial. Em todos os casos testados, o diâmetro diminuiu com o aumento da concentração de ácidos naftênicos, pois este aumento diminui a tensão interfacial.

Figura 33 – Variação no diâmetro da gota de n-heptano formada na base da coluna preenchida com água produzida com diferentes concentrações iniciais: (a) Agulha pequena (diâmetro interno: 0,3 mm); (b) Agulha média (diâmetro interno: 0,7 mm); (c) Agulha grande (diâmetro interno: 1,6 mm).





A fim de verificar se as gotas formadas possuíam caráter oscilatório ou se comportavam como esferas rígidas, foi calculado o diâmetro crítico,  $d_{cr}$ , baseado na expressão proposta por Klee e Treybal (1956), que retorna como resposta o diâmetro em centímetros (Equação 41).

$$d_{cr} = 0,33\rho_c^{-0,14}\Delta\rho^{-0,43}\mu_c^{0,3}\sigma^{0,24} \quad (41)$$

onde  $\rho_c$  é a massa específica da fase contínua, em g/mL,  $\Delta\rho$  é a diferença nas massas específicas das duas fases, em g/mL,  $\mu_c$  é a viscosidade da fase contínua, em Poise, e  $\sigma$  é a tensão interfacial, em mN/m. Para todas as concentrações iniciais dos dois ácidos naftênicos, o valor de  $d_{cr}$  esteve

no intervalo entre 3,7 e 3,9 mm, ou seja, a agulha grande forma gotas oscilatórias enquanto as outras duas não.

Durante todos os experimentos realizados em coluna de extração líquido-líquido, o volume da fase dispersa era insignificamente pequeno em relação ao volume da fase contínua. Como resultado, nenhuma variação significativa da concentração de soluto na fase contínua. Além disso, não houve interação entre as gotas e, portanto, não ocorreu coalescência ou quebra delas. Baseado no método de Temos, Pratt e Stevens (1996), a transferência de massa do soluto entre uma gota e a fase contínua pode ser descrita em termos do coeficiente global de transferência de massa,  $K_{od}$  (Equação 42).

$$K_{od}\rho_d\pi d_d^2(C_d^* - C_d) dt = \frac{\pi}{6}d_d^3\rho_d dC_d \quad (42)$$

onde  $\rho_d$  é a massa específica da fase dispersa,  $d_d$  é o diâmetro da gota,  $C_d^*$  é a concentração de soluto na fase dispersa no equilíbrio e  $C_d$  é a concentração do soluto na fase dispersa. Integrando a Equação 42 no intervalo de concentração de ácidos naftênicos na gota de n-heptano entre a base e o topo da coluna, correspondendo ao tempo de residência da gota,  $t$ , e assumindo que a fase contínua água produzida esteja completamente misturada de tal forma que  $C_d^*$  e  $K_{od}$  são constantes, tem-se:

$$-\ln\left(\frac{C_d^* - C_d}{C_d^* - C_{d,i}}\right) = \frac{6K_{od}t}{d_d} \quad (43)$$

Reescrevendo a Equação 43 em relação ao coeficiente global de transferência de massa e considerando que a concentração inicial de ácidos naftênicos na gota de n-heptano é zero,  $C_{d,i} = 0$ , tem-se:

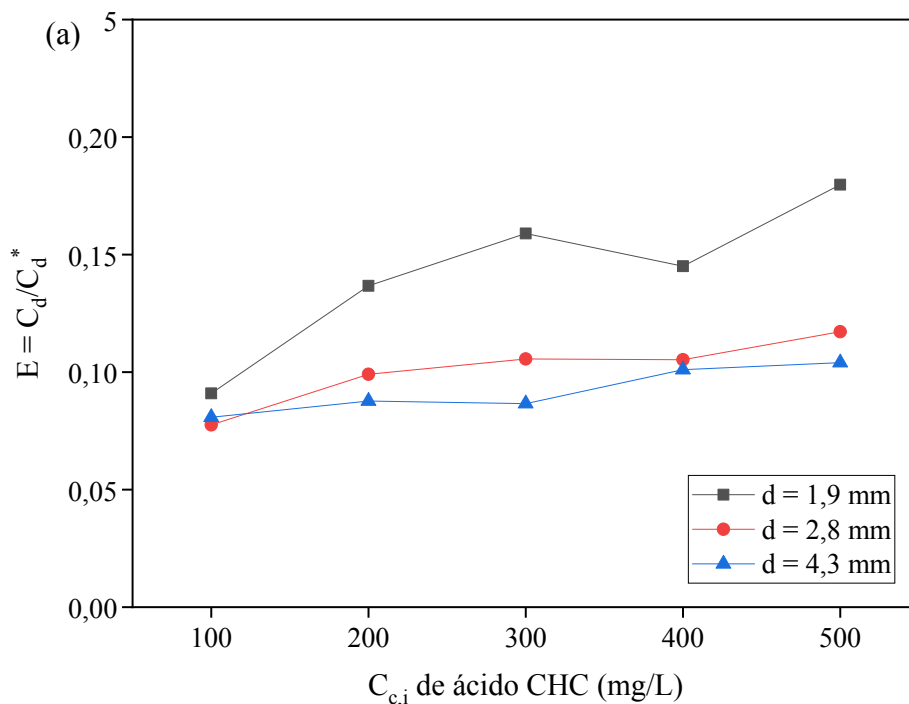
$$K_{od} = -\frac{d_d}{6t}\ln(1 - E) \quad (44)$$

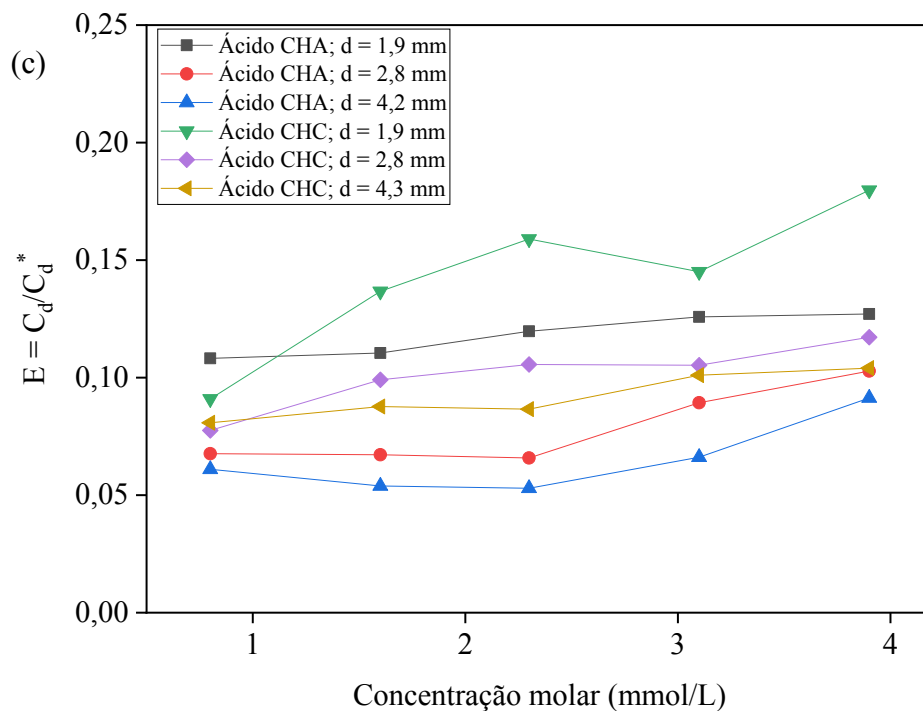
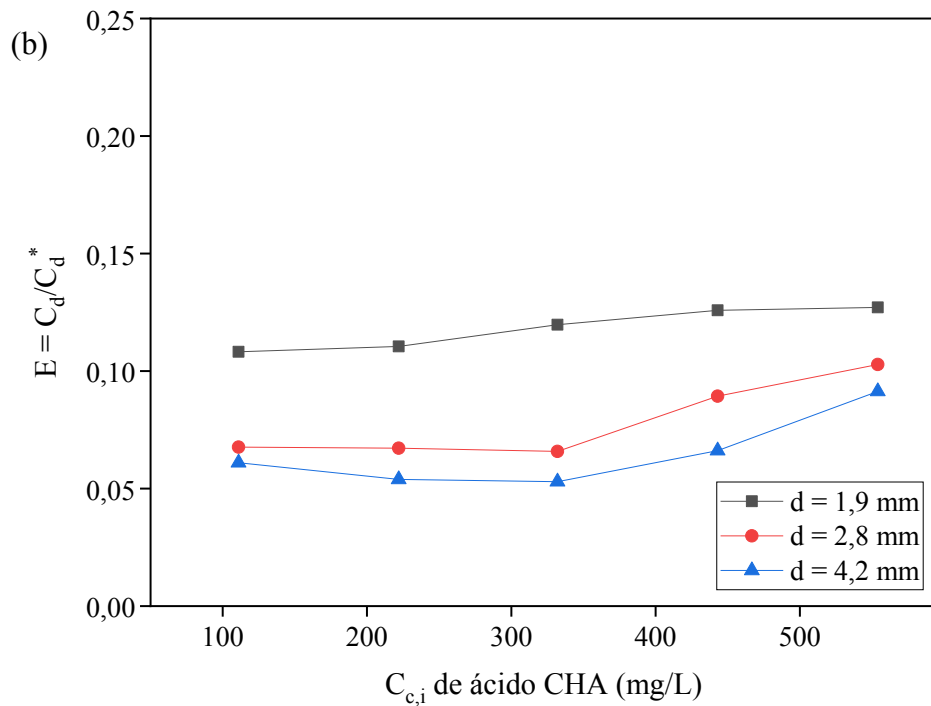
onde  $E$  é a fração de extração (Equação 45), que descreve a eficiência de extração em termos da gota, em que 0 significa que não houve extração e 1, corresponde à concentração de equilíbrio na gota, que indica que o sistema se encontra saturado.

$$E = \frac{C_d}{C_d^*} \quad (45)$$

Foram realizados testes na coluna de extração líquido-líquido envolvendo dois tipos de ácidos naftênicos: CHC e CHA, para 5 concentrações iniciais cada, que se diferem em base mássica, porém equivalentes em concentrações molares. Em relação à fração de extração,  $E$ , que a gota de n-heptano foi capaz de extrair, em todos os experimentos este valor não excedeu  $E = 0,20$ , que mostra que a gota está longe de atingir o equilíbrio e cessar a extração (Figura 34). Portanto, pode-se trabalhar com colunas com maiores alturas, que implicam em um tempo de residência maior, a fim de maximizar a extração dos ácidos naftênicos da água produzida. Em todos os casos esta fração apresentou um pequeno aumento com o crescimento da concentração inicial de soluto, comprovando que um maior gradiente de concentração favorece à transferência de massa dos ácidos naftênicos da fase contínuo para a dispersa.

Figura 34 – Variação da fração de extração,  $E$ , para 2 tipos de ácidos naftênicos, 3 diâmetros de gota e diferentes concentrações iniciais na água produzida sintética: (a) Ácido CHC; (b) Ácido CHA; (c) Comparação dos ácidos com concentração em base molar.

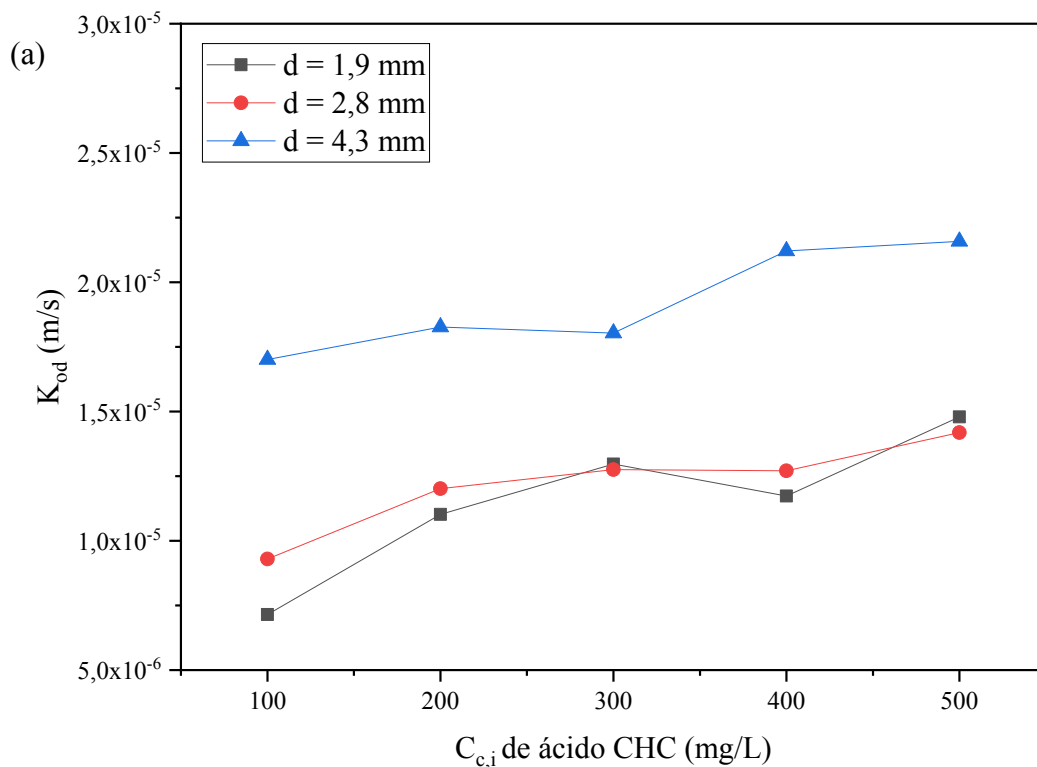


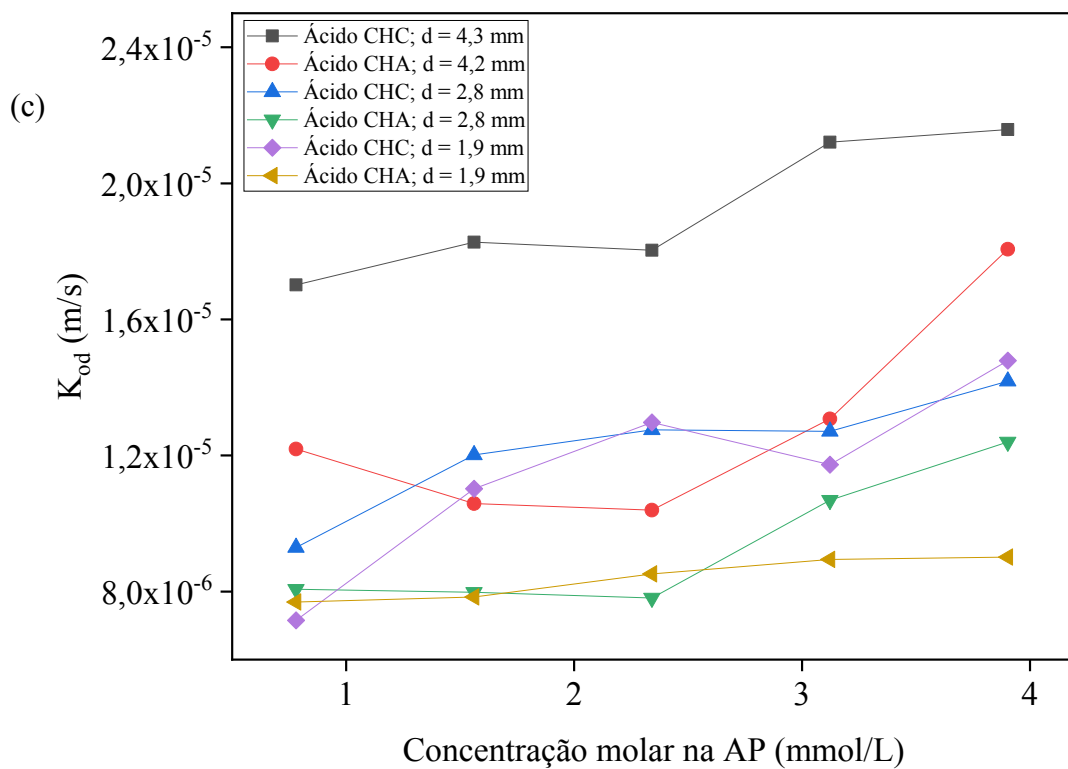
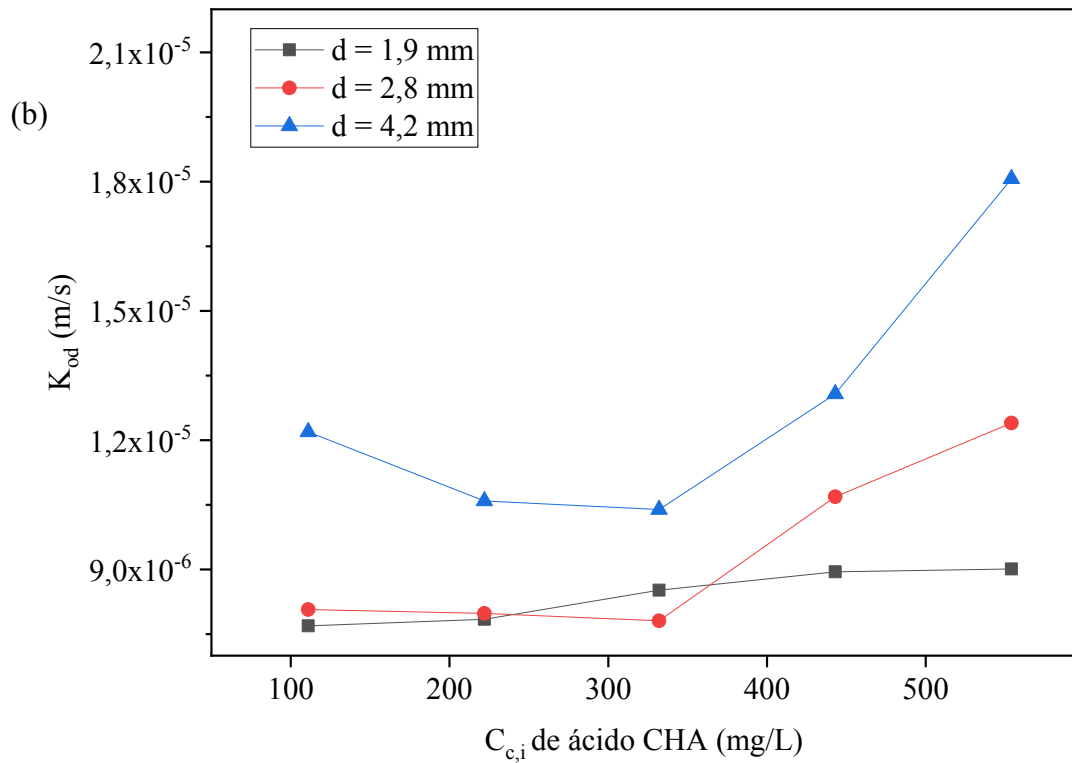


O tamanho da gota também mostrou influência nesta fração de extração, uma vez que gotas menores tendem a saturar primeiro que gotas maiores, pois há um menor volume disponível para extrair o soluto da fase aquosa. Em virtude do coeficiente de partição do ácido CHC ser menos da metade do valor referente ao CHA ( $p_{CHC} = 4,52$  e  $p_{CHC} = 9,75$ ), a fração extraída referente ao primeiro ácido é ligeiramente maior do que para o CHA em virtude da concentração de equilíbrio ser muito menor.

O coeficiente global de transferência de massa,  $K_{od}$ , foi calculado pela Equação 44 para todos os testes realizados na coluna (Figura 35). Novamente foi possível observar a influência da concentração inicial de ácidos naftênicos na transferência de massa; quanto maior a concentração, maior o coeficiente global de transferência de massa. Isso se deve ao maior gradiente de concentração que causa turbulência interfacial. Uma possível causa desta instabilidade é o efeito Marangoni. Quando gotas de uma fase são dispersas em uma fase contínua, o soluto é transferido da fase aquosa para as gotas de n-heptano de menor viscosidade. Se a tensão interfacial for sensível às variações da concentração de ácidos naftênicos ao redor da gota, o efeito Marangoni irá aparecer (SUN *et al.*, 2014).

Figura 35 – Variação no coeficiente global de transferência de massa,  $K_{od}$ , para 2 tipos de ácidos naftênicos, 3 diâmetros de gota e diferentes concentrações iniciais na água produzida sintética: (a) Ácido CHC; (b) Ácido CHA; (c) Comparação dos ácidos com concentração em base molar.





Os valores de  $K_{od}$  se mostraram ligeiramente superiores para o ácido CHC em relação ao ácido CHA. Como este coeficiente está inversamente relacionado com o coeficiente de partição, isto explica esta diferença nos valores calculados para o coeficiente global de



transferência de massa. Em relação a variação do  $K_{od}$  com o diâmetro da gota, quanto maior o tamanho da gota, maior o valor de  $K_{od}$ , devido ao maior volume de n-heptano disponível para o transporte de soluto. Pode-se observar que para a agulha maior, que corresponde aos diâmetros de 4,2 e 4,3 mm formados para o ácido CHA e CHC, respectivamente, o valor do coeficiente global de transferência de massa foi significativamente superior aos valores encontrados para as gotas formadas pelas outras duas agulhas. Isto se explica pelo fato da agulha maior formar gotas acima da faixa de diâmetro crítico ( $3,7 \text{ mm} < d_{cr} < 3,9 \text{ mm}$ ). Desta maneira, as gotas apresentam um movimento oscilatório cíclico, que deforma a gota e implica em complexa circulação interna, inclusive devido à convecção Marangoni no interior da gota. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Huang *et al.* (2016), Sun *et al.* (2014), Zheng *et al.* (2014) e Wegener e Paschedag (2011).

Por meio da Equação 46 pode-se determinar o comportamento da resistência à transferência de massa em relação às fases contínua e dispersa (ZHENG *et al.*, 2014).

$$J = p \left( \frac{D_d}{D_c} \right)^{0,5} \quad (46)$$

onde  $p$  é o coeficiente de partição,  $D_d$  é a difusividade do ácido naftênico no n-heptano e  $D_c$  é a difusividade na água produzida. O valor da difusividade,  $D_{AB}$ , que representa a difusividade do soluto,  $A$ , no fluido,  $B$ , pode ser determinado pela equação proposta por (WILKE; CHANG, 1955) (Equação 47) para as duas fases líquidas.

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-12} \frac{(\varphi_B M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (47)$$

onde  $\varphi_B$  é constante de associação do líquido,  $M_B$  é a massa molar do líquido, em g/mol,  $V_A$  é o volume molar do ácido naftênico, em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\mu_B$  é a viscosidade do fluido, em mPa.s, e  $T$  é a temperatura do sistema, em K.

Para os sistemas estudados na coluna de extração, os valores referentes às difusividades dos dois ácidos naftênicos em ambas as fases líquidas são descritos na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores da difusividade, em  $m^2/s$ , dos dois ácidos naftênicos estudados (CHC e CHA) nas duas fases do sistema de extração líquido-líquido em coluna.

<b>Fase líquida</b>	<b>Ácido CHC</b>	<b>Ácido CHA</b>
Contínua (AP sintética)	$5,10 \times 10^{-10}$	$4,79 \times 10^{-10}$
Dispersa (n-heptano)	$3,08 \times 10^{-9}$	$2,90 \times 10^{-9}$

Desta maneira, os valores de  $J$  para o ácido CHC e CHA, respectivamente, foram 4,38 e 9,45, indicando que existe resistência em ambas as fases, porém com uma maior tendência de resistência na fase aquosa (BRAUER, 1978).

## 5 CONCLUSÕES

A partir de estudos publicados, pode-se observar a busca por solventes que extraíam cada poluente presente na água produzida, assim como as condições físico-químicas ótimas para cada caso. A escolha do petróleo como fluido extrator nos ensaios em batelada neste trabalho levou em consideração o custo, a disponibilidade na própria plataforma marítima e a não necessidade de regeneração. Aliado a isto, o planejamento experimental com este solvente permitiu uma análise da extração do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida de plataformas marítimas em sua forma sintetizada, onde o pH foi o parâmetro que mais influenciou na eficiência de extração (%E > 50% em pH = 2). Quanto mais ácida a AP, maior a transferência do ácido ciclohexanocarboxílico para o petróleo. A quantidade de petróleo também influenciou significativamente a eficiência de extração: quanto maior a quantidade, maior a remoção. Os tipos de petróleo e taxas de agitação estudados não interferiram na remoção deste ácido naftênico da AP sintética.

Com este estudo, abre-se uma oportunidade de trabalho com o petróleo como fluido extrator de compostos orgânicos dissolvidos na água produzida, pois além deste fluido ter se mostrado promissor como solvente orgânico na extração líquido-líquido de um ácido naftênico, não há trabalhos na literatura o reportando como extrator de compostos orgânicos de água produzida. A metodologia experimental de extração líquido-líquido de um tipo de ácido naftênico da AP sintética se mostrou eficiente na remoção do TOG da AP real (%E  $\approx$  60%), inclusive para pH = 5.

A utilização do método UNIFAC, importante quando não se conhecem todas as composições dos componentes no equilíbrio, permitiu a determinação dos coeficientes de partição dos ácidos CHC e CHA entre o n-heptano e a água produzida:  $p_{CHC} = 4,52$  e  $p_{CHA} = 9,75$ . Os valores destes coeficientes obtidos experimentalmente para três diferentes concentrações iniciais de AN na AP sintética mostraram que o modelo UNIFAC pode representar bem o equilíbrio líquido-líquido do sistema ternário n-heptano – AP sintética – ácido naftênico, para os dois AN estudados. Estes valores possibilitaram o cálculo das concentrações de equilíbrio na gota de n-heptano nos processos de extração em coluna de fluxo contínuo. Desta forma, pode-se realizar o estudo da transferência de massa em uma única gota do fluido extrator que percorre uma coluna preenchida com água produzida sintética, variando o diâmetro da gota formada, concentração inicial de soluto na fase contínua e a natureza do soluto. Maiores concentrações iniciais dos AN na AP sintética levaram a menores tensões interfaciais que, conseqüentemente, resultaram em menores gotas formadas na base da coluna.

Este aumento na concentração inicial de AN também levou a maiores coeficientes globais de transferência de massa, uma vez que o gradiente de concentração também se eleva. Maiores diâmetros de gota formada também aumentaram o coeficiente global de transferência de massa, pois há uma quantidade maior de n-heptano disponível para o transporte dos ácidos naftênicos da AP sintética para a própria gota.

Comparando a transferência de massa entre os dois AN estudados – CHC e CHA – o ciclohexanocarboxílico apresentou coeficientes globais superiores ao ciclohexanoacético, nas mesmas condições de concentração molar e diâmetro de gota. Isso se deve ao coeficiente de partição do ácido CHA ser aproximadamente o dobro do ácido CHC, o que leva a concentrações de equilíbrio superiores.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se estudar a eficiência de extração de outros tipos de ácidos naftênicos utilizando o petróleo como fluido extrator, bem como a remoção da combinação destes ácidos em sistemas binários, ternários ou, até mesmo, com mais do que três AN presentes simultaneamente na AP sintética. Em relação à redução do TOG da AP real também utilizando o petróleo, sugere-se avaliar a eficiência de extração para valores de pH entre 5 e 6, pois há uma grande variação na redução do TOG nesta faixa de pH. O conhecimento do comportamento da remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na AP real para pH entre 5 e 6 é de extrema importância, uma vez que se tratando de vazões reais em plataformas marítimas, a quantidade de produtos químicos necessária para acidificar a água produzida é bastante elevada.

Em relação à coluna de extração em fluxo contínuo, também é sugerido o estudo com diferentes ácidos naftênicos e a combinação deles na AP sintética, além de se testar diferentes alturas de coluna, que resultam em tempos de residência diferentes. Pode-se, inclusive, avançar no estudo dos fenômenos que ocorrem em um equipamento de extração líquido-líquido como, por exemplo, avaliar a formação, a quebra e a coalescência das gotas que contemplam a fase dispersa.

## REFERÊNCIAS

- AFZAL, A.; CHELME-AYALA, P.; DRZEWICZ, P.; MARTIN, J. W.; GAMAL EL-DIN, M. Effects of Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide on the Degradation of Model and Real Oil-Sands-Process-Affected-Water Naphthenic Acids. **Ozone: Science and Engineering**, v. 37, n. 1, p. 45–54, 2015.
- AHER, A.; PAPP, J.; COLBURN, A.; WAN, H.; HATAKEYAMA, E.; PRAKASH, P.; WEAVER, B.; BHATTACHARYYA, D. Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 573–583, 2017.
- AL-HASSAN, T.; MUMFORD, C. J.; JEFFREYS, G. V. **A Study of Mass Transfer from Single Large Oscillating Drops** Chem. Eng. Technol. [s.l: s.n.].
- ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2023/boletim-maio.pdf>>. Acesso em: 8 jul. 2023.
- AZIZI, Z.; REZAEIMANESH, M. Packing effect on mass transfer and hydrodynamics of rising toluene drops in stagnant liquid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 115, p. 44–52, 1 nov. 2016.
- BAIRD, R. B. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. [s.l.] American Water Works Association, 2017.
- BRASIL. **DOU - Diário Oficial da União - Petróleo Brasileiro S.A. - Extrato de Compromisso** Brasília. 9 mar. 2018.
- BRAUER, H. Unsteady state mass transfer through the interface of spherical particles - II. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 21, p. 455–465, 1978.
- BROWN, L. D.; ULRICH, A. C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. **Chemosphere**, v. 127, p. 276–290, 2015.
- CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; DUARTE, M. M. M. B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 7–8, p. 1405–1421, 1 out. 2018.
- CARVALHO, P. C. de A. P. **Tratamento Combinado Da Água Produzida De Petróleo: Filtração, Adsorção E Foto-Fenton**. 2016. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.
- CHEN, Y.; ZHOU, S.; CHEN, H.; WANG, Y.; LI, L. 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.
- CONAMA. **Resolução nº 357**. [s.l: s.n.].

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. **Environmental Chemistry for a Sustainable World, Springer Nature**, v. 18, p. 23-71, 2018.

CURBELO GARNICA, A. I.; CURBELO, F. D. da silva; ARAÚJO, D. A.; BRAGA, R. M. Remoção Do Óleo Da Água Produzida Utilizando O Carvão Ativado Comercial. **Holos**, v. 8, p. 12, 2017.

DALRYMPLE, O. Experimental Determination of the Octanol-Water Partition Coefficient for Acetophenone and Atrazine. **Physical and Chemical Principles of Environmental Engineering**, v. 5, p. 1–7, 2005.

DE CARVALHO NETO, S. L.; TOLEDO VIVIANI, J. C.; WESCHENFELDER, S. E.; DA CUNHA, M. de F. R.; ORLANDO JUNIOR, A. E.; DOS SANTOS COSTA, B. R.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; DA SILVA, A.; DE SOUZ, A. A. U.; DE SOUZ, S. M. de A. G. U. Evaluation of petroleum as extractor fluid in liquid-liquid extraction to reduce the oil and grease content of oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 161, p. 263–272, 1 maio 2022.

EL LEIL, I. M. A.; MEZUGH, K. M.; TRIKI, N. M.; ALTAYEB, S. A. Physiochemical Characteristics of Produced Water in Oilfields and Its Environmental Impacts. **International Journal of Scientific Development and Research**, v. 6, n. 2, p. 288–300, 2021.

FAKSNESS, L. G.; GRINI, P. G.; DALING, P. 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.

FRANK, R. A.; FISCHER, K.; KAVANAGH, R.; KENT BURNISON, B.; ARSENAULT, G.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; VAN GLEN KRAAK, D. E. R.; SOLOMON, K. R. Effect of carboxylic acid content on the acute toxicity of oil sands naphthenic acids. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 2, p. 266–271, 2009.

GRINI, P. G.; HJELSVOLD, M.; JOHNSEN, S. Choosing Produced Water Treatment Technologies Based on Environmental Impact Reduction. **Society of Petroleum Engineers**, 2002.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos Naftênicos no Petróleo. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1423–1433, 2012.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J.; VINDSTAD, J. E. Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, n. 6, p. 789–801, 2003.

HENDGES, L. T.; COSTA, T. C.; TEMOCHKO, B.; GÓMEZ GONZÁLEZ, S. Y.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; DA SILVA, A.; WESCHENFELDER, S. E.; DE SOUZA, A. A. U.; DE SOUZA, S. M. A. G. U. Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 262–272, 2021.

HINDMARSH, B. **Characterization of Soluble Organics in Produced Water**. Disponível em: <[info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub57119.pdf](http://info.ornl.gov/sites/publications/Files/Pub57119.pdf)>. Acesso em: 14 jun. 2021.

HUANG, R.; MCPHEDRAN, K. N.; SUN, N.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M. 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, 2015a.

HUANG, R.; SUN, N.; CHELME-AYALA, P.; MCPHEDRAN, K. N.; CHANGALOV, M.; GAMAL EL-DIN, M. Fractionation of oil sands-process affected water using pH-dependent extractions: A study of dissociation constants for naphthenic acids species. **Chemosphere**, v. 127, p. 291–296, 2015b.

HUANG, Z.; YE, C.; LI, L.; ZHANG, X.; QIU, T. Measurement and correlation of the mass transfer coefficient for a liquid-liquid system with high density difference. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 897–906, 1 out. 2016.

IBAMA. **Parecer Técnico nº43/2017**. [s.l: s.n.].

IBRAHIM, S.; WANG, S.; ANG, H. M. Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, n. 1, p. 78–83, 2010.

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

JAFARINEJAD, S.; JIANG, S. C. Current technologies and future directions for treating petroleum refineries and petrochemical plants (PRPP) wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103326, 2019.

JIANG, H.; FANG, Y.; FU, Y.; GUO, Q. X. Studies on the extraction of phenol in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 101, n. 2, p. 179–190, 2003.

KALYANARAMAN, C.; KANCHINADHAM, S. B. K.; VIDYA DEVI, L.; PORSELVAM, S.; RAO, J. R. Combined advanced oxidation processes and aerobic biological treatment for synthetic fatliquor used in tanneries. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 50, p. 16171–16181, 2012.

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.

KINDZIERSKI, W.; JIN, J.; GAMAL EL-DIN, M. **Review of Health Effects of Naphthenic Acids: Data Gaps and Implications for Understanding Human Health Risk**. [s.l: s.n.].

KISLIK, V. S. **Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches**. Amsterdam: Elsevier, 2012. 555 p.

KLEE, A. J.; TREYBAL, R. E. Rate of rise or fall of liquid drops. **AIChE Journal**, v. 2, n. 4, p. 444–447, 1956.

KLEMZ, A. C. **Remoção de compostos orgânicos solúveis de água produzida de petróleo por extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases**. 2020. UFSC, Florianópolis, 2020.

KLEMZ, A. C.; DAMAS, M. S. P.; GONZÁLEZ, S. Y. G.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; WESCHENFELDER, S. E.; DE OLIVEIRA, D.; DA SILVA, A.; VALLE, J. A. B.; DE SOUZA, A. A. U.; DE SOUZA, S. M. A. G. U. The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. **Separation and Purification Technology**, v. 248, n. January, p. 117123, 2020.

KLEMZ, A. C.; DAMAS, M. S. P.; WESCHENFELDER, S. E.; GONZÁLEZ, S. Y. G.; DOS SANTOS PEREIRA, L.; DOS SANTOS COSTA, B. R.; ORLANDO JUNIOR, A. E.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; DE OLIVEIRA, D.; SILVA, A. da; VALLE, J. A. B.; DE SOUZA, A. A. U.; DE SOUZA, S. M. A. G. U. Treatment of real oilfield produced water by liquid-liquid extraction and efficient phase separation in a mixer-settler based on phase inversion. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, 1 ago. 2021a.

KLEMZ, A. C.; WESCHENFELDER, S. E.; LIMA DE CARVALHO NETO, S.; PASCOAL DAMAS, M. S.; TOLEDO VIVIANI, J. C.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; PEREIRA, L. dos S.; DA SILVA, A.; BORGES VALLE, J. A.; DE SOUZA, A. A. U.; SELENE, S. M. A. Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 199, n. July 2020, 2021b.

KNUDSEN, B. L.; HJELSVOLD, M.; FROST, T. K.; EIKEN, M. B.; GRINI, P. G.; WILLUMSEN, C. F.; TORVIK, H. Toward Zero Environmental Impact of the Produced Water. **Society of Petroleum Engineers**, n. September, 2003.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 1–502 p.

LI, Z.; WU, M.; JIAO, Z.; BAO, B.; LU, S. Extraction of phenol from wastewater by N-octanoylpyrrolidine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 111–114, 2004.

LIANG, X.; ZHU, X.; BUTLER, E. C. Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 168–176, 2011.

MAULEÓN, I. A statistical model to forecast and simulate energy demand in the long-run. **Smart Energy**, v. 7, 1 ago. 2022.

MEDRANO, J. A.; GALLUCCI, F.; BOCCIA, F.; ALFANO, N.; VAN SINT ANNALAND, M. Determination of the bubble-to-emulsion phase mass transfer coefficient in gas-solid fluidized beds using a non-invasive infra-red technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 404–414, 2017.

MORAES, N. A.; PAULO, J. B. A.; MEDEIROS, G. S. Influence of Main Process Variables on the Treatment of Wastewaters Using a New Technology (Msp). **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 5, n. 2, p. 75–85, 2011.



MOREIRA, N. O.; NEVES, T. C. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários Presentes no Biodiesel**. 2021. Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2021.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment - A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 183–202, 2016.

NEFF, J. M.; LEE, K. **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. Londres: Springer, 2011. 608 p.

NIASAR, H. S.; LI, H.; KASANNENI, T. V. R.; RAY, M. B.; XU, C. C. Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW). **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 189–199, 2016.

PATEL, K.; PANCHAL, N.; INGLE, P. Review of Extraction Techniques Extraction Methods: Microwave, Ultrasonic, Pressurized Fluid, Soxhlet Extraction, Etc. **International Journal of Advanced Research in Chemical Science**, v. 6, n. 3, p. 6–21, 2019.

PEREIRA, E.; MEIRELLES, A. J. A.; MAXIMO, G. J. Predictive models for physical properties of fats, oils, and biodiesel fuels. **Fluid Phase Equilibria**, v. 508, 15 mar. 2020.

PINTOR, A. M. A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. 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.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5th. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2000.

POOLE, C. F.; POOLE, S. K. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2268–2286, 2010.

PRAUSNITZ, J. M.; RUEDIGER N. L; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2nd. ed. [s.l.] Prentice-Hall, 1986.

QI, D. Equipment in Rare-Earth Solvent Extraction-Separation Process: Mixer-Settler of Solvent Extraction. *Em: Hydrometallurgy of Rare Earths*. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 591–630.

QUINLAN, P. J.; TAM, K. C. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 696–714, 2015.

RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. **Produced Water: Technological / Environmental Issues and Solutions**. Pittsburgh: Science, Springer, 1992. 616 p.

ROSHDI, S.; KASIRI, N. Coupling VOF interfacial mass transfer model with RSM approach in LLE systems: Developing the new correlations for mass transfer, aspect ratio and terminal velocity. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 123, 1 abr. 2021.

RYDBERG, J.; COX, M.; MUSIKAS, C.; CHOPPIN, G. R. **Solvent extraction: Principles and practice, Second Edition, Revised and Expanded edited**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004. v. 1749 p.

RYDBERG, Jan. **Solvent Extraction. Principles and Practice**. Nova Iorque: M. Dekker, 2004. 750 p.

SAAB, J.; MOKBEL, I.; RAZZOUK, A. C.; AINOUS, N.; ZYDOWICZ, N.; JOSE, J. Quantitative extraction procedure of naphthenic acids contained in crude oils. Characterization with different spectroscopic methods. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 2, p. 525–531, 2005.

SAMANIPOUR, S.; BAZ-LOMBA, J. A.; REID, M. J.; CICERI, E.; ROWLAND, S.; NILSSON, P.; THOMAS, K. V. Assessing sample extraction efficiencies for the analysis of complex unresolved mixtures of organic pollutants: A comprehensive non-target approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 1025, p. 92-98, 2019.

SAMUEL, O.; OTHMAN, M. H. D.; KAMALUDIN, R.; DZINUN, H.; IMTIAZ, A.; LI, T.; EL-BADAWY, T.; KHAN, A. U.; PUTEH, M. H.; YULIWATI, E.; KURNIAWAN, T. A. Photocatalytic degradation of recalcitrant aromatic hydrocarbon compounds in oilfield-produced water: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 415, p. 137567, ago. 2023.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 615 p.

SCHULTE, J.; DÜRR, J.; RITTER, S.; HAUTHAL, W. H.; QUITZSCH, K.; MAURER, G. 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.

SKELLAND, A. H. P.; VASTI', N. C. Effects of Interaction Between Circulating or Oscillating-Droplets on Drop Formation, Free Fan, and Mass Transfer. **The Canadian Journal of Chemical engineering**, v. 63, n. 3, p. 390–398, 1985.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M.; SWIHART, M. T. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 8. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2018. 1–750 p.

STRENG, W. H. **Characterization of Compounds in Solution Theory and Practice**. 1. ed. Nova Iorque: Springer Science & Business Media, 2001. 1–281 p.

SUBA, M.; LAWRENEC, F.; VELAVENDAN, P. Feasibility studies on the detection of third phase formation in the solvent extraction equipment during reprocessing of fast reactor spent fuels. **Progress in Nuclear Energy**, v. 157, 2023.

SUN, Y.; ZHAO, Q.; ZHANG, L.; JIANG, B. Measurement and correlation of the mass-transfer coefficient for the methyl isobutyl ketone-water-phenol system. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 9, p. 3654–3661, 5 mar. 2014.

TEMOS, J.; PRATT, H. R. C.; STEVENS, G. W. Mass transfer to freely-moving drops. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 1, p. 27–36, 1996.

TRAYBAL, R. E. **Chemical Engineering Series - Liquid Extraction**. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Company, 1951. 422 p.

ULUCAN, K.; KURT, U. Comparative study of electrochemical wastewater treatment processes for bilge water as oily wastewater: A kinetic approach. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 747, p. 104–111, 2015.

VAN DICK, W. J. D. **Process and apparatus for intimately contacting fluids**. US2011186A. 1935.

VAN TUNG, N.; DINH VIET, N.; QUANG HUY, N.; THI LIEN, N.; CONG TRINH, B.; XUAN DINH, L. **Calculation, design and manufacture of system box-type mixer-settler used in rare earth solvent extraction process at laboratory scale**. [s.l: s.n.].

WALSH, J. M.; VANJO-CARNELL, J.; HUGONIN, J. Understanding water soluble organics in upstream production systems. Em: Society of Petroleum Engineers International, 2014, [...]. 2014. v. 4, p. 3087–3113.

WANG, C.; ALPATOVA, A.; MCPHEDRAN, K. N.; GAMAL EL-DIN, M. Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 254–262, 1 set. 2015.

WEGENER, M.; PASCHEDAG, A. R. The effect of soluble anionic surfactants on rise velocity and mass transfer at single droplets in systems with Marangoni instabilities. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 5–6, p. 1561–1573, fev. 2012.

WESCHENFELDER, S. E. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo**. 2015. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, p. 264–270, 1955.

WU, C.; DE VISSCHER, A.; GATES, I. D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. **Fuel**, v. 253, n. March, p. 1229–1246, 2019.

YADAV, R. L.; PATWARDHAN, A. W. Design aspects of pulsed sieve plate columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 138, n. 1–3, p. 389–415, 2008.

YE, S.; TANG, Q.; WANG, Y.; FEI, W. Structural optimization of a settler via CFD simulation in a mixer-settler. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 995–1015, 2020.

ZHANG, J.; WANG, Y.; STEVENS, G. W.; FEI, W. **A state-of-the-art review on single drop study in liquid–liquid extraction: Experiments and simulations** Chinese Journal of Chemical Engineering Chemical Industry Press, 1 dez. 2019.

ZHANG, X.; DUAN, X.; GAO, Z. Experimental correlation of gas–liquid–solid mass transfer coefficient in a stirred tank using response surface methodology. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 53, n. 10, p. 3109–3118, 2017.

ZHANG, Y.; CHELME-AYALA, P.; KLAMERTH, N.; GAMAL EL-DIN, M. Application of UV-irradiated Fe(III)-nitrilotriacetic acid (UV-Fe(III)NTA) and UV-NTA-Fenton systems to degrade model and natural occurring naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 179, p. 359–366, 2017.

ZHANG, Y.; KLAMERTH, N.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of a model naphthenic acid by nitrilotriacetic acid – modified Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 340–347, 15 maio 2016.

ZHENG, H.; REN, W.; CHEN, K.; GU, Y.; BAI, Z.; ZHAO, S. Influence of Marangoni convection on mass transfer in the n-propyl acetate/acetic acid/water system. **Chemical Engineering Science**, v. 111, p. 278–285, 24 maio 2014.

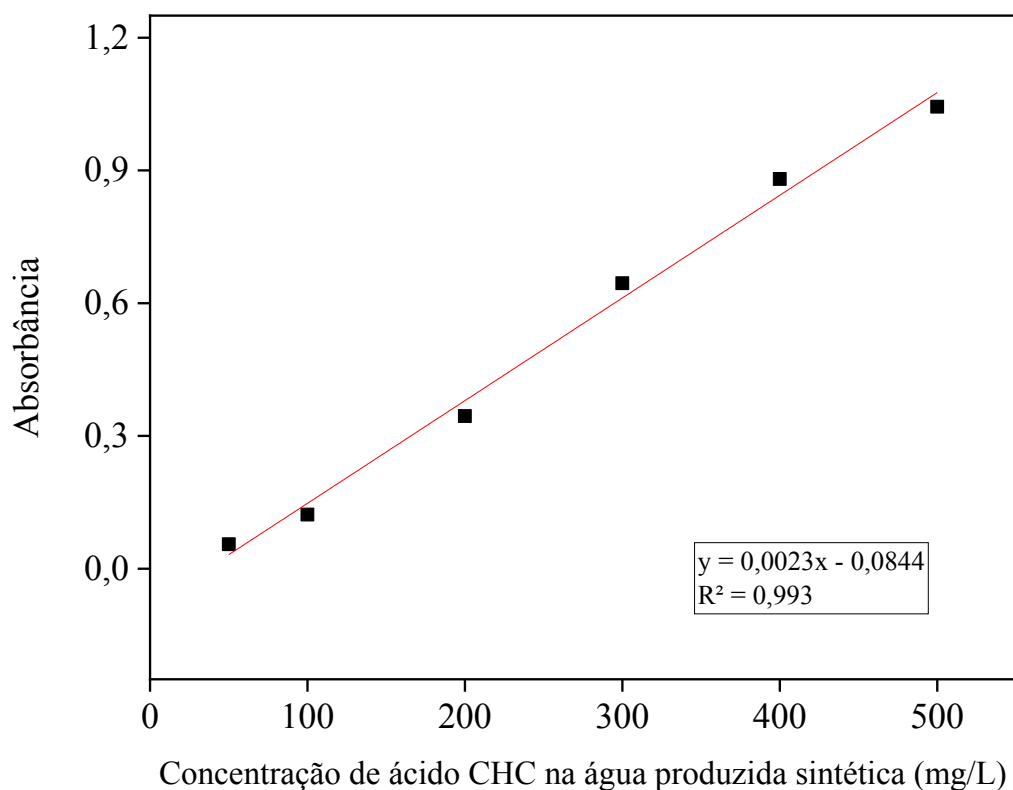
ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; ZHANG, B.; LIU, B. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 7–19, 2016.

## APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS

### A-1. CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO CHC EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

A curva analítica, na faixa de 50 a 500 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico (CHC), que relaciona a absorvância da amostra de n-heptano lida no espectrofotômetro de FTIR com as concentrações do ácido CHC referentes à água produzida sintética. A metodologia de preparo da amostra de n-heptano que contém os ácidos naftênicos está descrita na seção 3.1.3.

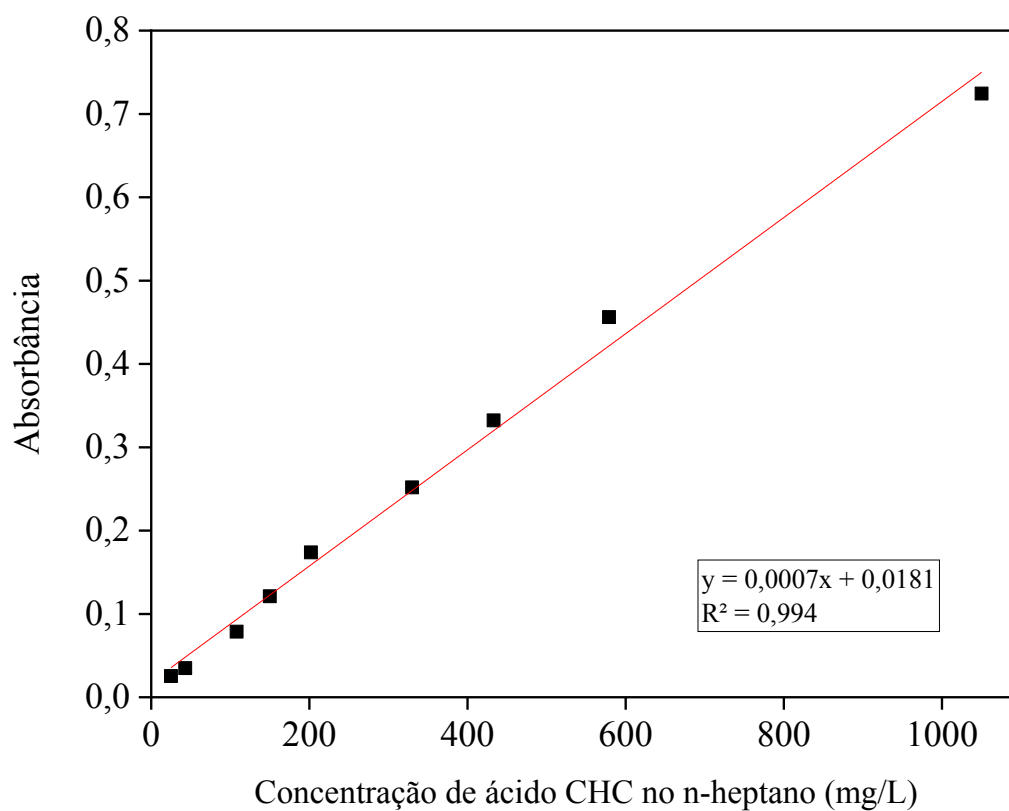
Figura A.1 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em  $1708\text{ cm}^{-1}$ ) e concentração do ácido CHC (mg/L) na água produzida sintética via FTIR.



### A.2 CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO CHC EM N-HEPTANO

A curva analítica, na faixa de 25 a aproximadamente 1000 mg/L de ácido ciclohexanocarboxílico (CHC), que relaciona a absorvância da amostra de n-heptano lida no espectrofotômetro de FTIR com as concentrações deste ácido naftênico em n-heptano.

Figura A.2 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1708 cm<sup>-1</sup>) e concentração do ácido CHC (mg/L) em n-heptano via FTIR.



### A.3 CURVA ANALÍTICA DO ÁCIDO CHA EM N-HEPTANO

A curva analítica, na faixa de 50 a aproximadamente 1000 mg/L de ácido ciclohexanoacético (CHA), que relaciona a absorvância da amostra de n-heptano lida no espectrofotômetro de FTIR com as concentrações deste ácido naftênico em n-heptano.

Figura A.3 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em  $1710\text{ cm}^{-1}$ ) e concentração do ácido CHA (mg/L) em n-heptano via FTIR.

