



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**JÔSY SUYANE DE BRITO SOUZA**

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO  
MICROEMULSÃO FORMULADA A PARTIR DE  
TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL**

Salvador  
2023

**JÔSY SUYANE DE BRITO SOUZA**

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO  
MICROEMULSÃO FORMULADA A PARTIR DE  
TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos  
Coorientador: Dr. George Simonelli

Salvador  
2023

---

S729 Souza, Jôsy Suyane de Brito.

Tratamento de água produzida utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativos de origem vegetal/Jôsy Suyane de Brito Souza. – Salvador, 2023.

119 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos.

Coorientador: Prof. Dr. George Simonelli.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal da Bahia - Escola Politécnica, 2023.

1. Água Produzida. 2. Teor de óleos e graxas. 3. Microemulsão. 4. Tensoativo de origem vegetal. I. Santos, Luiz Carlos Lobato. II. Simonelli, George. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

---

CDD: 628.167




*Universidade Federal da Bahia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ)**


A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese “**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO FORMULADA A PARTIR DE TENSOATIVOS DE ORIGEM VEGETAL**” de **JÔSY SUYANE DE BRITO SOUZA** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Salvador, 10 de agosto de 2023.


Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS**  
Data: 11/09/2023 11:41:14-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


**Prof. Dr. LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS, UFBA**  
Presidente (Orientador)

Documento assinado digitalmente  
 **GEORGE SIMONELLI**  
Data: 11/09/2023 12:19:47-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. GEORGE SIMONELLI, UFBA**  
Examinador Interno (Coorientador)

Documento assinado digitalmente  
 **CAETANO MORAES**  
Data: 12/09/2023 13:18:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. CAETANO MORAES, UFRJ**  
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente  
 **ACTO DE LIMA CUNHA**  
Data: 11/09/2023 21:49:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. ACTO DE LIMA CUNHA, UFS**  
Examinador Externo à Instituição



*Universidade Federal da Bahia*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PPEQ)**



Documento assinado digitalmente

**KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA**

Data: 11/09/2023 14:30:09-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Prof. Dr. KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA, UFBA**

Examinador Interno



Documento assinado digitalmente

**ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA**

Data: 11/09/2023 11:58:35-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**Profa. Dra. ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA, UFBA**

Examinadora Interna

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta Tese à minha amada avó Maria do Livramento de Brito Leal (in memoriam), cuja presença, apoio, carinho, dedicação e amor incondicional foi essencial na minha vida e me tornou a pessoa que sou hoje, mas que infelizmente não conseguiu ver nesse plano a realização dessa conquista, apesar de permanecer viva dentro de mim.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** pelo dom da vida e pela benção da realização de mais um projeto.

A minha mãe, **Maria José de Brito Leal**, pelas orações, cuidados, dedicação, incentivo, apoio, amor e principalmente, por ser meu exemplo de vida e sempre priorizar a minha educação.

A minha avó, **Maria do Livramento de Brito Leal** (*in memoriam*), por todo amor a mim dedicado, todos os conselhos, os cuidados, os exemplos e orações e por ser meu alicerce, apesar de ela não presenciar esta conquista sei que está no plano espiritual super feliz por mim.

A minha tia, **Maria Anunciada de Brito Leal**, por todo amor, cuidado, apoio, incentivo e principalmente, por ser um dos meus exemplos de vida.

Ao meu pai, **José de Arimatéia de Souza** (*in memoriam*), a minha avó **Cecília** (*in memoriam*), que já não se encontram nesse plano, mas sei que olham por mim.

As minhas tias **Finha** e **Saete**, aos meus tios **Aberlado**, **João**, **Tião** (*in memoriam*), **Antônio**, **Patrocínio** e **Afonso**. Aos meus padrinhos, **José Brito** e **Maria da Guia**. Aos meus primos **Ângela**, **Tatyana**, **Andresson** e **Layne**, ao meu afilhado **Igor**, a minha tia “postixa” **Dilene** e a toda minha família, por serem meus alicerces, meus exemplos, meus incentivadores e por me apoiarem desde sempre. Amo todos vocês.

A **Érdeson Soares Farias**, por ser meu melhor amigo, namorado, noivo, família, incentivador e apoio em todo esse período de Doutorado.

A **Zeca Antônio**, meu cachorro (filho) que chegou em um momento difícil desse projeto e me deu forças e ânimo para continuar, além de muito amor.

Ao meu orientador, **Profº Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos**, pela amizade, orientação, por ser prestativo, paciente e extremamente acessível, mostrando-se um exemplo de excelente profissional e de ser humano de grande coração.

Ao meu coorientador, grande e querido amigo, professor, parceiro e irmão, **George Simonelli**, por todo apoio, incentivo, paciência, companheirismo, parceria e amizade. Sem você, não teria conseguido realizar este trabalho. Um excelente exemplo de profissional e ser humano.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFBA, pelo incentivo e ensinamentos, principalmente a **Profª Dra Ana Katerine de C. L. Lobato** e a **Profª Dra Ana Cristina M. da Silva**, pelas contribuições dadas neste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFBA.

Ao laboratório de separações e ao grupo de pesquisa de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (PGBIO). Principalmente a **Landson Marques**, **Suelem Sá Dela Fonte** e **Adalberto Santos de Jesus** pela amizade, apoio e suporte.

Aos amigos **Clara**, **Francisco de Assis**, **Camila**, **Raphael**, **Jéssika**, **Chico**, **Lívia** e **Rayanne**, que mesmo de longe me dão apoio, me incentivam e emanam energias boas.

## RESUMO

Água produzida (AP) é um efluente oriundo da extração de petróleo. Junto com o crescimento dessa exploração, há o aumento da preocupação ambiental dos órgãos responsáveis, especialmente em relação à qualidade das águas residuais descartadas deste tipo de atividade, que traz duas grandes problemáticas: sua composição, pois a mesma possui um alto teor de óleos e graxas (TOG) e de salinidade, e seu volume expressivo. Tais características dificultam sua disposição final, fazendo-se necessário gerenciar adequadamente a AP, ou seja, aplicar ações como caracterização, tratamento, descarte ou reinjeção. Este estudo propõe um tratamento de água produzida utilizando microemulsões (ME) com tensoativos de origem vegetal, com o objetivo de reduzir dois fatores principais, TOG e salinidade. A decisão de usar um tensoativo de origem vegetal como alternativa a um tensoativo a base de petróleo foi feita para reduzir os efeitos negativos do processo geral no meio ambiente. O sabão de coco, tensoativo (T) usado na ME formulada, foi selecionado após serem testados uma variedade de tensoativos de origem vegetal. Os outros componentes usados na formulação da ME foram 2-butanol, como cotensoativo (C), hexano como fase oleosa e água salina a 2% de NaCl, como fase aquosa. O ponto de ME utilizado no tratamento da água foi definido pelo planejamento da mistura D-ótimo, composto por 85% C/T, 2,5% fase oleosa e 12,5% fase água, com razão C/T de 4. Além disso, utilizou-se um planejamento experimental fatorial completo com combinações de três variáveis (tempo, temperatura e porcentagem de microemulsão) e repetição do ponto central para selecionar a maior redução em TOG e salinidade e as melhores condições foram aplicadas na água produzida real. De acordo com os resultados, os valores de redução do TOG variaram de 90,97 a 97,78%, os valores reais variaram de 14,33 a 3,52 mg/L. Esses valores estão dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais, CONAMA, US EPA e Comissão OSPAR, para o descarte de água produzida no mar. Além disso, a redução da salinidade variou de 44,37 a 52,17%, os valores reais variaram de 31660,35 a 27221,19 mg/L. A redução da salinidade da água sintética produzida tratada com microemulsão neste trabalho apresentou melhores resultados quando comparada a literatura que utilizou ME com tensoativo não biodegradável à base de petróleo em sua composição. Quanto a água produzida real (APR), a redução do TOG foi bem significativa, passando de 138,95 mg/L para 12,54 mg/L em média, atingindo uma redução de 90,98%. A redução de salinidade da APR também foi bastante significativa, passando de 49376,47 para 25905,88 mg/L, obtendo assim, uma redução de salinidade de 47,53%. Portanto, pode-se dizer que a utilização de um tensoativo de origem vegetal e biodegradável na formulação da microemulsão para o tratamento da água produzida é tão eficaz na redução do TOG e da salinidade quanto os tensoativos à base de petróleo, que são mais nocivos ao meio ambiente.

**Palavras-chave:** Água produzida; teor de óleos e graxas; microemulsão; tensoativo de origem vegetal.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservatório de Petróleo.....	22
Figura 2. Representação de um tensoativo.....	33
Figura 3. Representação dos tipos de tensoativos.....	34
Figura 4. Estruturação da microemulsão. (a) Microemulsão A/O, (b) Microemulsão O/A, (c) Microemulsão bicontínua.....	36
Figura 5. Classificação de Winsor.....	37
Figura 6. Representação de um diagrama ternário.....	38
Figura 7. Diagramas de fases. (a) Quaternário e (b) Pseudoternário.....	39
Figura 8. Mudança da região de Winsor em relação a variação da temperatura.....	42
Figura 9. Resultado da prospecção de artigos realizada no <i>ScienceDirect</i> . Palavra-chave: “ <i>oily wastewater</i> ”.....	47
Figura 10. Resultado da prospecção de artigos realizada no <i>ScienceDirect</i> . Palavra-chave: “ <i>produced water treatment</i> ”.....	48
Figura 11. Resultado da prospecção de artigos realizada no <i>ScienceDirect</i> . Palavras-chave: “ <i>produced water treatment</i> ” e “ <i>oil and grease</i> ”.....	48
Figura 12. Resultado da prospecção de artigos realizada no <i>ScienceDirect</i> . Palavras-chave: “ <i>produced water treatment</i> ” e <i>salinity</i> .....	49
Figura 13. Curva de calibração do petróleo do Campo de Tangará (BA) para determinação do teor de óleos e graxas da água produzida sintética.....	71
Figura 14. Curva de calibração do petróleo do Campo de Araçás (BA) para determinação do teor de óleos e graxas da água produzida real.....	72
Figura 15. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de coco, 1-butanol, hexano e água destilada.....	73
Figura 16. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de coco, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.....	73
Figura 17. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de girassol, 1-butanol, hexano e água destilada....	74
Figura 18. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de girassol, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.....	74
Figura 19. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de soja, 1-butanol, hexano e água destilada.....	75
Figura 20. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de soja, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.....	75
Figura 21. Diagrama de fase com sabão de coco e água salina a 2% de NaCl para aplicação no planejamento D-ótimo.....	78
Figura 22. Gráfico de Pareto para a variável TOG do planejamento de misturas D-ótimo.....	82
Figura 23. Representação das curvas de nível para as variáveis com relevância estatística do TOG.....	84
Figura 24. Gráfico de Pareto para a variável salinidade do planejamento de misturas D-ótimo.....	86

Figura 25. Representação das curvas de nível para as variáveis com relevância estatística da salinidade.....	88
Figura 26. Gráfico de Pareto para a variável TOG do planejamento fatorial completo.....	92
Figura 27. Representação das curvas de nível para as variáveis temperatura e porcentagem de microemulsão para redução do TOG do planejamento fatorial completo.....	93
Figura 28. Representação das curvas de nível para as variáveis tempo e porcentagem de microemulsão para redução do TOG do planejamento fatorial completo.....	94
Figura 29. Gráfico de Pareto para a variável salinidade do planejamento fatorial completo.....	97
Figura 30. Representação das curvas de nível para as variáveis temperatura e porcentagem de microemulsão para redução da salinidade do planejamento fatorial completo.....	98
Figura 31. Representação das curvas de nível para as variáveis tempo e porcentagem de microemulsão para redução da salinidade do planejamento fatorial completo.....	99
Figura 32. Valores da redução do TOG na reutilização da micromulsão.....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar do óleo cru típico. ....	21
Tabela 2. Limites diários e mensais do TOG da água produzida para descarte no mar definidos por agências ambientais de países ao redor do mundo. ....	26
Tabela 3. Valores típicos dos parâmetros de qualidade da AP no mundo. ....	28
Tabela 4. Valores típicos dos metais encontrados na AP no mundo. ....	28
Tabela 5. Prospecção de artigos realizada nas plataformas Google Acadêmico, <i>OnePetro</i> e <i>Scopus</i> no período de 2013 a 2023. ....	49
Tabela 6. Artigos encontrados na literatura sobre tratamento de água produzida utilizando microemulsão. ....	51
Tabela 7. Composição dos pontos de microemulsão para razão C/T = 4. ....	62
Tabela 8. Matriz do planejamento experimental. ....	64
Tabela 9. Proporções de microemulsão e água produzida sintética utilizadas nos ensaios. ....	65
Tabela 10. Caracterização dos tensoativos. ....	70
Tabela 11. Seleção do diagrama. ....	77
Tabela 12. Matriz de planejamento D-ótimo. ....	80
Tabela 13. Planejamento D-ótimo com resultados para variável resposta: redução do TOG. ....	81
Tabela 14. Coeficientes do planejamento D-ótimo para redução de teor de óleos e graxas. ....	83
Tabela 15. ANOVA do planejamento D-ótimo para redução de teor de óleos e graxas. ....	83
Tabela 16. Planejamento D-ótimo com resultados para variável resposta: redução da salinidade. ....	85
Tabela 17. Coeficientes do planejamento D-ótimo para redução da salinidade. ....	87
Tabela 18. ANOVA do planejamento D-ótimo para redução da salinidade. ....	87
Tabela 19. Resultados do planejamento fatorial completo para redução do TOG. ....	90
Tabela 20. Efeitos das variáveis influentes na redução do TOG. ....	91
Tabela 21. ANOVA da redução do TOG. ....	93
Tabela 22. Resultados do planejamento fatorial completo para redução da salinidade. ....	95
Tabela 23. Efeitos das variáveis influentes na redução do TOG. ....	96
Tabela 24. ANOVA da redução da salinidade. ....	98
Tabela 25. Caracterização da água produzida real. ....	102
Tabela 26. Tratamento da água produzida real para redução do TOG. ....	105
Tabela 27. Tratamento da água produzida real para redução da salinidade. ....	106

## SIGLAS E ABREVIATURAS

A – Água

A/O – Água em óleo

AC – Craqueamento ácido

ANOVA – Análise da variância

AP – Água produzida

APR – Água produzida real

APS – Água produzida sintética

AS – Água salina

C/T – Cotensoativo/Tensoativo

CA – Coagulação

CDF – Filtros de cartucho

CMC – Carboximetilcelulose

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

DBO – Demanda biológica de oxigênio

DCC – Delineamento composto central

DCCR – Delineamento composto central rotacional

DQO – Demanda química de oxigênio

FAI – Flotação por ar dissolvido

FGD – Flotação por gás dissolvido

GE – Grafite esfoliado

IS – Índice de saponificação

L – Limite superior

ME - Microemulsão

MF – Microfiltração

MSR – Metodologia de superfície de resposta

NF – Nanofiltração

O – Óleo

O/A – Óleo em água

OR – Osmose reversa

S – Salinidade

SAL. - Salinidade

SS – Sólidos em suspensão

STD – Sólidos totais dissolvidos

TOG – Teor de óleos e graxas

U – Limite inferior

UF – Ultrafiltração

USEPA - *U. S. Environmental Protection Agency*

UV-VIS – Ultravioleta visível

WI – Winsor I

WII – Winsor II

WIII – Winsor III

WIV – Winsor IV

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1 OBJETIVOS .....	19
<b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....	19
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	19
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	21
2.1 PETRÓLEO .....	21
2.2 ÁGUA PRODUZIDA .....	22
<b>2.2.1 Composição</b> .....	23
<b>2.2.2 Problemática da água produzida</b> .....	23
<b>2.2.3 Destino</b> .....	25
<b>2.2.4 Descarte</b> .....	25
<b>2.2.5 Reinjeção</b> .....	26
<b>2.2.6 Caracterização da água produzida para reinjeção</b> .....	27
<b>2.2.7 Tratamento da água produzida</b> .....	29
2.2.7.1 Tratamentos físicos .....	29
2.2.7.2 Tratamentos biológicos .....	30
2.2.7.3 Tratamentos por membranas .....	31
2.2.7.4 Tratamentos químicos .....	31
2.3 MICROEMULSÃO .....	32
<b>2.3.1 Tensoativo</b> .....	33
2.3.1.1 Tensoativos catiônicos .....	34
2.3.1.2 Tensoativos aniônicos .....	34
2.3.1.3 Tensoativos anfóteros .....	35
2.3.1.4 Tensoativos não-iônicos .....	35
<b>2.3.2 Características das microemulsões</b> .....	35
2.3.2.1 Estruturação das microemulsões .....	35
<b>2.3.3 Classificação de Winsor</b> .....	36
<b>2.3.4 Diagrama de fases</b> .....	37
2.3.4.1 Diagrama ternário .....	37
2.3.4.2 Diagrama quaternário .....	38
2.3.4.3 Diagrama pseudoternário .....	38
<b>2.3.5 Fatores que influenciam o comportamento da microemulsão</b> .....	39
2.3.5.1 Natureza do tensoativo .....	39
2.3.5.2 Natureza do cotensoativo .....	39

2.3.5.3 Natureza da fase apolar .....	40
2.3.5.4 Razão cotensoativo/tensoativo (C/T) .....	40
2.3.5.5 Salinidade .....	41
2.3.5.6 Temperatura .....	41
<b>2.3.6 Extração por microemulsão .....</b>	<b>42</b>
<b>2.4 NOÇÕES DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1 Planejamento fatorial .....</b>	<b>43</b>
<b>2.4.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR) .....</b>	<b>44</b>
<b>3. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>47</b>
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>55</b>
4.1 SÍNTESE DOS TENSOATIVOS .....	55
<b>4.1.1 Índice de saponificação .....</b>	<b>55</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS .....	56
<b>4.2.1 Umidade .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.2 Teor de álcalis livres.....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.3 Ácidos graxos totais.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2.4 Substâncias insolúveis .....</b>	<b>58</b>
4.3 PREPARO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA .....	59
4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS.....	59
<b>4.4.1 Construção das curvas de calibração .....</b>	<b>60</b>
<b>4.4.2 Extração do óleo da água produzida .....</b>	<b>60</b>
4.5 DETERMINAÇÃO DA SALINIDADE .....	61
4.6 CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS DE MICROEMULSÃO PSEUDOTERNÁRIOS.....	61
4.7 SELEÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO .....	63
<b>4.7.1 Seleção do ponto para aplicação no tratamento .....</b>	<b>63</b>
4.8 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA .....	63
<b>4.8.1 Planejamento fatorial completo .....</b>	<b>63</b>
4.8.1.1 Aplicação do tratamento na água produzida sintética.....	64
4.8.1.2 Obtenção de modelos matemáticos .....	65
<b>4.8.2 Reutilização da microemulsão.....</b>	<b>66</b>
4.9 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL.....	66
<b>4.9.1 Teor de óleos e graxas .....</b>	<b>67</b>
<b>4.9.2 pH .....</b>	<b>67</b>
<b>4.9.3 Sólidos em suspensão .....</b>	<b>67</b>
<b>4.9.4 Condutividade e Salinidade.....</b>	<b>68</b>

4.10 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL.....	68
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>70</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS .....	70
5.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO .....	71
5.3 DIAGRAMAS DE FASES PSEUDOTERNÁRIOS .....	72
5.4 SELEÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO .....	76
<b>5.4.1 Seleção do diagrama.....</b>	<b>77</b>
<b>5.4.2 Seleção da formulação da microemulsão para aplicação no tratamento .....</b>	<b>78</b>
5.4.2.1 Análise estatística para o planejamento D-ótimo na redução do TOG .....	80
5.4.2.2 Análise estatística para o planejamento D-ótimo na redução da salinidade .....	85
5.4.2.3 Ponto selecionado para aplicação do tratamento .....	89
5.5 APLICAÇÃO DO TRATAMENTO NA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA.....	89
<b>5.5.1 Planejamento fatorial completo .....</b>	<b>89</b>
5.5.1.1 Análise estatística do planejamento fatorial completo na redução do TOG.....	89
5.5.1.2 Análise estatística do planejamento fatorial completo na redução da salinidade.....	95
5.5.1.3 Análise do planejamento fatorial completo na redução do TOG e da salinidade.....	100
<b>5.5.2 Reutilização da microemulsão.....</b>	<b>100</b>
5.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL.....	102
5.7 APLICAÇÃO DO TRATAMENTO NA ÁGUA PRODUZIDA REAL .....	103
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>110</b>



---

---

# CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo tem sido o principal recurso de exploração mundial utilizado para geração de energia desde o século XX (ATALLAH, TREMBLAY, MORTAZAVI, 2017). Um dos principais resíduos do processo de extração de óleo e gás é a produção de grandes volumes de água produzida (AP), podendo atingir quase 98% do volume total de fluido extraído quando os campos maduros estão no final da sua vida útil (BAYATI, SHAYEGAN, NOORJAHAN, 2011; LU *et al.*, 2018).

Dependendo das condições geológicas e do posicionamento do campo, a AP pode ter composição complexa, como compostos orgânicos e inorgânicos, sólidos dissolvidos e gases dissolvidos. Pode-se destacar, ainda, seu alto teor de óleos e graxas (TOG) e sua alta salinidade, que são as principais características da AP na indústria de petróleo (BAYATI, SHAYEGAN, NOORJAHAN, 2011; PAIXÃO, BALABAN, 2018).

A AP é vista como um resíduo causador de grande impacto ao meio ambiente e a saúde humana, e até um resíduo causador de danos operacionais, uma vez que a mesma é descartada na água do mar, no solo, ou é reutilizada para reinjeção. Isso gera diversas penalidades e alto custo com ações corretivas (TAWALBEH *et al.*, 2018).

O tratamento da água produzida antes da sua disposição final faz-se urgentemente necessário. Quando descartada, o alto TOG e salinidade afetam a água potável e os recursos hídricos subterrâneos, colocam em risco a saúde humana, assim como a flora e a fauna. E quando reinjetada, o TOG pode formar borras, causando danos a formação, e a alta salinidade pode causar obstrução, corrosão e incrustações do sistema de produção (HOSNY *et al.*, 2016; YU, HAN, HE, 2017).

Na indústria do petróleo existem vários tipos de tratamentos para a água produzida, como tratamento por membranas, tratamentos físicos, biológicos e químicos. A escolha de cada método depende principalmente de seu custo e eficiência. Os tratamentos físicos mais comuns são hidrociclones, flotação por ar induzido (FAI) e flotação por gás dissolvido (FGD). Os tratamentos por membranas mais utilizados pela indústria são microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR) e ultrafiltração (UF). Já os mais comuns tratamentos biológicos se dão através do crescimento de microrganismos, e são divididos em dois tipos: crescimento suspenso e crescimento aderido. E os tratamentos químicos consistem na adição de produtos a AP. Dentre eles, destacam-se a desemulsificação química e as microemulsões. A desemulsificação envolve a adição de um tensoativo a AP. Este método alcança

excelentes resultados na remoção de TOG, mas tem custo elevado (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; FREEDMAN *et al.*, 2017; ADEYANJU e OYEKUNLE, 2017; YU, HAN, HE, 2017; HUANG, RAS, TIAN, 2018; AMAKIRI, 2022).

As microemulsões também são adicionadas a AP e demonstraram um desempenho excelente na separação de fases. Isso porque reduzem a tensão superficial entre o petróleo bruto e a água, estimulando assim, o surgimento de uma área interfacial de transferência entre as fases e permitindo a extração do petróleo (GUO *et al.*, 2020). Estudadas pela primeira vez por Hoar e Schulman, as microemulsões podem ser definidas como sistemas dispersos, translúcidos ou transparentes, termodinamicamente estáveis e formados por dois líquidos imiscíveis de polaridades diferentes na presença de um tensoativo e às vezes um cotensoativo (HOAR e SCHULMAN, 1943; BERA, BELHAJ, 2016).

Poucos estudos usaram microemulsões para tratar AP, e menos ainda procuraram tratar TOG e salinidade usando esse método. Portanto, ainda é necessário buscar formulações de microemulsões que possam ser utilizadas em quantidades menores e menos agressivas ao meio ambiente para tratar TOG e salinidade. Alguns autores que estudaram o tratamento da AP com microemulsões em extrações/reduções de TOG e salinidade foram Souza *et al.* (2020) e Souza *et al.* (2022), ambos desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa. Souza *et al.* (2020) apresentou boas reduções de TOG e salinidade da água produzida, porém com a desvantagem de utilizar tensoativos não-iônicos à base de petróleo na composição da microemulsão, que podem gerar resíduos nocivos ao meio ambiente. E Souza *et al.* (2022), que apesar de utilizar um tensoativo biodegradável de origem vegetal (Firn, 2010), a única desvantagem foi a eficiência, que apesar de muito boa, pode melhorar um pouco quando comparada com os demais trabalhos da literatura.

Tendo em vista os aspectos mencionados, este trabalho propõe o tratamento da água produzida sintética e real utilizando microemulsão a partir de uma formulação com componentes (cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa) que deram melhores resultados na literatura, tensoativos biodegradáveis à base de óleo vegetal com melhor resposta ao tratamento, assim como investigar também outras faixas para as variáveis do processo. Neste estudo, o tratamento foi realizado por meio de planejamento experimental para investigar a influência do tempo, temperatura e porcentagem de microemulsão (condições do processo) na redução das variáveis de resposta TOG e salinidade. A utilização desse planejamento é fundamental para tornar o tratamento mais eficaz, pois permite uma análise minuciosa das variações simultâneas entre todos os fatores (variáveis independentes) que podem ser significativos no processo. Também facilita a análise das

interações entre os fatores, o que não poderia ser feito se cada fator fosse avaliado individualmente. Além disso, os resultados experimentais foram modelados usando regressão múltipla para obter um modelo matemático que prevê os valores de TOG e salinidade em função das condições do processo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

A presente tese tem por objetivo geral: Avaliar se é possível tratar água produzida utilizando microemulsões formuladas a partir de tensoativos biodegradáveis à base de óleo vegetal. Caso seja, melhorar as condições de tratamento.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Investigar qual dos tensoativos que se pretende estudar (sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol) promove maiores reduções de TOG e salinidade.
- Avaliar se o uso da água salina na formulação da microemulsão aumenta as reduções de TOG e salinidade.
- Testar se há modelos matemáticos polinomiais que representam adequadamente as composições de C/T, fase oleosa e fase aquosa mais promissoras para redução do TOG e da salinidade.
- Investigar se o tempo, a temperatura e a porcentagem de microemulsão (t, T, %M) afetam a redução do TOG e da salinidade.
- Testar se há modelos matemáticos polinomiais que representam adequadamente as reduções do TOG e da salinidade.
- Testar se há condições operacionais (t, T, %M) ótimas para tratar a água produzida.
- Avaliar se é possível reutilizar as microemulsões na redução de TOG e salinidade.

---

---

# CAPÍTULO 2

Referencial Teórico

---

---

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão apresentadas definições necessárias para a compreensão desse trabalho, como as de: Petróleo, água produzida, microemulsão, noções de planejamento experimental.

### 2.1 PETRÓLEO

Petróleo é uma substância oleosa quando se encontra na fase líquida, de cor variando entre o negro e o castanho-claro, inflamável e que apresenta odor característico. Para que ocorra a formação do petróleo vários fatores tem que ocorrer simultaneamente, como a decomposição de matéria orgânica na presença de microrganismos anaeróbicos, sob condições adequadas de temperatura, pressão, tempo e condições geológicas, assim como necessita-se da presença de uma rocha geradora e uma rocha reservatório com porosidade e permeabilidade suficiente para que haja a migração do petróleo, além da presença de uma armadilha geológica que permita seu acúmulo (CONYBEARE, 1976; THOMAS, 2004).

A composição do petróleo consiste basicamente na mistura de carbono e hidrogênio, resultando em muitas estruturas complexas. Outros elementos são associados aos hidrocarbonetos, formando compostos orgânicos, os mais comuns são oxigênio, nitrogênio e enxofre. Além desses, podem conter metais como sais orgânicos. A Tabela 1 mostra a composição elementar de um óleo típico (PEDROZO *et al.*, 2002; THOMAS, 2004).

Tabela 1. Composição elementar do óleo cru típico.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO MÁSSICA
Hidrogênio	11- 14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06- 8%
Nitrogênio	0,11- 1,7%
Oxigênio	0,1 a 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas (2004).

Na vida produtiva de um campo, geralmente é produzido, simultaneamente, óleo, gás e água. Para comercialização, surge a necessidade da separação entre o óleo e o gás, da água, que é chamada de água produzida (THOMAS, 2004). Essa separação configura a primeira operação da etapa downstream da produção do petróleo (OSHINOWO, VILAGINES, 2020).

## 2.2 ÁGUA PRODUZIDA

A água proveniente do processo de extração de petróleo, chamada de água produzida, é definida como a água retida no reservatório e produzida juntamente com o óleo e o gás nos campos petrolíferos, podendo ser considerada um subproduto desse processo (LI, AL-MUNTASHERI, LIANG, 2016; DUDEK *et al.*, 2020). A Figura 1 ilustra a presença de água no reservatório.

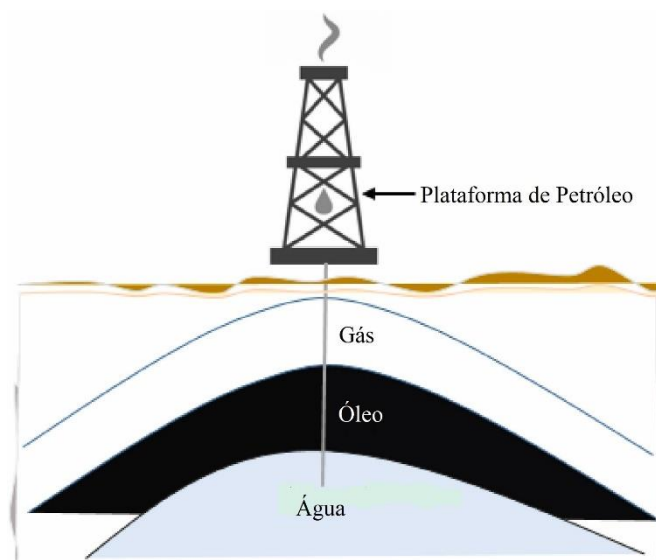


Figura 1. Reservatório de Petróleo.

Fonte: Adaptado de Amakiri (2022).

Quando o óleo e o gás são extraídos, a pressão no reservatório é reduzida, geralmente para solucionar isso é injetado água na camada aquosa do reservatório, a fim de manter a pressão e aumentar a recuperação do óleo. Logo, o termo água produzida inclui a água de formação, geralmente oriunda de aquíferos, e a água de injeção (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).



Três fatores principais definem as propriedades da água produzida. Primeiro, a localização geográfica, segundo, as condições geológicas, e terceiro, as características do petróleo ao qual a AP ficou em contato por milhares de anos. Assim sendo, a composição da água varia de campo para campo, dependendo do seu posicionamento (BAYATI, SHAYEGAN, NOORJAHAN, 2011).

### **2.2.1 Composição**

Como escrito anteriormente as propriedades físicas, químicas e biológicas da água produzida dependem de três fatores principais: a localização geográfica do reservatório, a formação geológica e o tipo de petróleo (BAYATI, SHAYEGAN, NOORJAHAN, 2011). Processos em que o reservatório é submetido durante a produção, sejam eles naturais ou não, também podem afetar a composição da água produzida (DUDEK *et al.*, 2020).

Os principais componentes preocupantes da água produzida são: Sais, que podem estar presentes na forma de salinidade ou sólidos totais dissolvidos (STD); Teor de óleos e graxas, conhecido como TOG; benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX; hidrocarbonetos poliaromáticos, conhecidos com HPAs; ácidos orgânicos, Fenol; compostos inorgânicos e orgânicos naturais, contendo cálcio, magnésio, bário e sulfatos; aditivos químicos usados em operações que podem ser tóxicos como, inibidores de corrosão e biocidas; e microorganismos, como fungos, algas e bactérias redutoras de sulfato (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Na indústria do petróleo, a maioria dos órgãos ambientais que tratam do descarte de efluentes, como o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) por exemplo, concentram sua atenção na presença do teor de óleos e graxas da água produzida. No entanto, o teor de sais também é importante, principalmente nas atividades em terra, pois em excesso, se a água for reinjetada, poderá causar danos operacionais (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

### **2.2.2 Problemática da água produzida**

O teor de óleos e graxas (TOG) requer grande precaução tanto em explorações terrestres como em marítimas, fazendo-se necessário a sua redução na água produzida, para qualquer que seja a destinação. O alto TOG causa impactos para o meio ambiente

como um todo, incluindo a flora e fauna, tornando-se um dos maiores problemas para o gerenciamento da AP, pois é considerado tóxico e de difícil remoção (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Outro parâmetro que torna a água produzida uma forte problemática é a sua grande quantidade de sais, uma vez que a maioria das águas produzidas tem salinidades maiores do que a água do mar, o que torna impossível sua reutilização para o consumo humano, agricultura ou descartá-la em mares, rios ou aquíferos sem tratamento prévio (FAKHARIAN, GANJI e NADERIFAR, 2017).

Segundo Veguería, Godoy e Miekeley (2002), outro parâmetro que também é considerado uma problemática é o pH, uma vez que é um dos responsáveis pela corrosividade da AP, assim como a presença de íons cloreto. Esses íons em excesso, além de corrosão, podem causar incrustações, pois aumentam a dureza da água. Outros compostos que causam dureza são alguns compostos inorgânicos naturais, como cálcio, magnésio, sulfatos e bário (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

No que diz respeito aos sólidos em suspensão (SS), no Brasil não há regulamentação para o descarte no mar da AP em torno dos mesmos. Os SS tendem a ter uma camada de óleo aderida. Portanto, eles também devem ser levados em consideração. A Rússia impõe um limite de 10 mg/L para descarte no mar, para descartes em rios e mananciais, o excesso de sólidos em suspensão pode prejudicar com depósitos de lama e outras partículas. Já para reinjeção, pode causar obstrução dos equipamentos de produção (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Produtos químicos adicionados durante a exploração de petróleo, usados na perfuração, fraturamento e operação do poço também podem ter algumas propriedades tóxicas para o meio ambiente, como biocidas e inibidores de corrosão (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Outro grande obstáculo para a indústria do setor é o grande volume de água produzida. De acordo Jiménez *et al.* (2018), para cada barril de óleo são gerados três barris de AP. Com a diminuição da produção de petróleo, à medida que o campo amadurece, a produção de água pode chegar até doze barris de água para um de óleo. Em 2009, estima-se que mais de setenta bilhões de barris de água produzida foram gerados, sendo o mais volumoso resíduo do processo de produção (AL-GHOUTI *et al.*, 2019).

Logo, pode-se observar que a água produzida traz as seguintes problemáticas: sua composição, seu grande volume e por ser considerada um resíduo causador de impactos ambientais, sua disposição final.

### 2.2.3 Destino

Com relação ao destino da água produzida há algumas possibilidades, as que mais se destacam são o descarte no mar e a reinjeção, pois são as mais utilizadas. A opção mais adequada depende individualmente de cada caso, pois deve-se levar em consideração se a exploração é *onshore* ou *offshore*, a infraestrutura para o tratamento da água, os recursos financeiros, equipamentos necessários, e interesses da indústria exploradora de petróleo (FRASER, VIEIRA, FERREIRA, 2011).

### 2.2.4 Descarte

O descarte contínuo da água produzida no mar pode não causar danos significativos ao ambiente marinho, desde que haja um tratamento prévio e que haja um sistema de descarte que dilua bem o efluente na própria água do mar (THOMAS, 2004). Um tratamento feito inadequadamente pode gerar danos à vida aquática, trazendo fatores como a dificuldade na troca de oxigênio e na penetração de luz (PINTOR *et al.*, 2016).

Regras específicas dos órgãos ambientais de vários países limitam o teor de óleo na água produzida para o descarte no mar como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no Brasil, a Agência de Proteção Ambiental (U.S.EPA) nos EUA e a Convenção para a Proteção e Conservação do Atlântico Nordeste (Comissão OSPAR), entre outros. Na Tabela 2 estão alguns limites diários e mensais de TOG permitidos para descarte de AP no mar estabelecidos por agências ambientais em países ao redor do mundo (BRASIL, 2007; USEPA, 1996; OSPAR COMMISSION, 2015; AMAKIRI *et al.*, 2022).

Tabela 2. Limites diários e mensais do TOG da água produzida para descarte no mar definidos por agências ambientais de países ao redor do mundo.

País / Agências ambientais	Limites diários (mg/L)	Limites mensais (mg/L)
Brasil (CONAMA)	42	29
USA (U.S.EPA)	42	29
Nordeste do Atlântico (Comissão OSPAR)	30	30
Canadá	60	30
Austrália	50	30
Líbia	100	60
Nigéria	72	20
Grécia	100	40
Iraque	100	40
Rússia	40	15
Reino Unido	40	30

Fonte: Amakiri *et al.* (2022).

Quanto à salinidade, muitos órgãos ambientais não estabelecem limites para descarte no mar, como é o caso do CONAMA, USEPA e Comissão OSPAR, mas alguns países estabelecem esses limites, como no Catar (36400 mg/L), Turquia (229860 mg/L). Outra opção para a destinação das AP é a reinjeção em reservatórios, o que caracteriza um método de recuperação secundária. No entanto, o tratamento é necessário para evitar danos operacionais e consequentes gastos com correções (AMAKIRI *et al.*, 2022 e LIU *et al.*, 2016).

### 2.2.5 Reinjeção

A reinjeção da água produzida é uma tecnologia comprovada que tem sido a prática mais comum do gerenciamento da água produzida em terra, principalmente para melhorar a recuperação secundária de petróleo, onde a água reinjetada tem como objetivo, deslocar o óleo e o gás para os poços produtores, através da diferença de densidade (ZHENG *et al.*, 2016).

A água produzida deve ser tratada antes de ser reinjetada, para evitar entupimento dos poros do poço e do reservatório, as incrustações, problema mais comum no processo de produção, e evitar falhas no sistema. Os parâmetros limitantes para reinjeção são óleo disperso, ácidos graxos, sólidos em suspensão, gases dissolvidos, sais, pH e a temperatura

da água produzida (ZHENG *et al.*, 2016; MANSOUR, ABDEL-SHAIFY, EL AZAB, 2020).

Ainda assim, a prática da reinjeção pode não compensar os gastos em reservatórios muito profundos ou que apresentam óleos mais densos. Nesses casos, o descarte acaba se tornando a opção viável, fazendo-se os devidos tratamentos (JAMSHIDI *et al.*, 2019; DA SILVA *et al.*, 2020)

### **2.2.6 Caracterização da água produzida para reinjeção**

Como as propriedades do óleo variam de acordo com as características de cada reservatório de origem, não há regras para o tratamento mais adequado para a AP. Por esse motivo, faz-se necessário que haja a caracterização de cada água produzida a fim de avaliar qual o tratamento mais apropriado. Essa é a etapa principal do gerenciamento da água.

No Brasil, com relação a caracterização da água produzida, não existem muitas legislações específicas que limitem todos os parâmetros para descarte no mar ou reinjeção, exceto pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA que estabelece limites do teor de óleos e graxas, e a Resolução nº 393/2007 que classifica o efluente em relação a salinidade, porém não dita limites (BRASIL, 2005; BRASIL, 2007).

Já em outros países, há a preocupação com outros parâmetros, como os sólidos em suspensão, na Rússia. E o pH, a demanda biológica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) e o carbono orgânico total (COT), na Espanha (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Logo, sugere-se que sejam feitas análises desses principais parâmetros para que evitem futuros danos no descarte da água no mar ou na reinjeção. Nas Tabelas 3 e 4 encontram-se os valores típicos dos parâmetros de qualidade da água produzida e dos metais.

Tabela 3. Valores típicos dos parâmetros de qualidade da AP no mundo.

PARÂMETRO	VALORES
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1014 - 1140
Tensão superficial (dinas/cm)	43 - 78
Carbono orgânico total (COT) (mg/L)	0 - 1500
Demanda química de oxigênio (DQO) (mg/L)	1220
Sólidos em suspensão (SS) (mg/L)	1,2 - 1000
pH	4,3 - 10
Teor de óleos e graxas (TOG) (mg/L)	2 - 565
Voláteis (mg/L)	0,39 - 35
Cloretos (mg/L)	80 - 200000
Bicarbonatos (mg/L)	77 - 3990
Sulfatos (mg/L)	<2 - 1650
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	10 - 300
Sulfetos (mg/L)	10
Fenóis (mg/L)	009 - 23

Fonte: Adaptada de Tibbetts *et al.* (1992).

Tabela 4. Valores típicos dos metais encontrados na AP no mundo.

METAIS	VALORES (mg/L)
Cálcio	13 - 25800
Sódio	132 - 97000
Potássio	24 - 4300
Magnésio	8 - 6000.
Ferro	<0,1 - 100
Alumínio	310 - 410
Boro	005 - 95
Bário	1,3 - 650
Cádmio	<0,005 - 0,2
Cromo	0,02 - 1,1
Cobre	<0,002 - 1,5
Lítio	003 - 50
Manganês	<04 - 175
Chumbo	002 - 8,8
Estrôncio	0,02 - 1000
Titânio	< 0,01 - 0,7
Zinco	<0,01 - 35
Arsênio	<005 - 0,3
Mercúrio	<001 - 002
Prata	<001 - 0,15
Berílio	<001 - 004

Fonte: Adaptada de Tibbetts *et al.* (1992).

### 2.2.7 Tratamento da água produzida

O tratamento da água produzida antes da sua disposição final faz-se necessário, uma vez que quando descartada de forma inadequada, o alto TOG e salinidade afetam a água potável e os recursos hídricos subterrâneos, coloca em risco a saúde humana, assim como a flora e a fauna. E quando reinjetada, o TOG pode formar borras, causando danos a formação, e a alta salinidade pode causar obstrução, corrosão e incrustações do sistema de produção (HOSNY *et al.*, 2016; YU, HAN e HE, 2017).

Um dos principais desafios do gerenciamento da AP é o tratamento eficiente e a reutilização da água tratada. Na indústria existem vários tipos de tratamentos para a água produzida, destacando-se os tratamentos físicos, os tratamentos biológicos, os tratamentos com membranas e os tratamentos químicos (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

#### 2.2.7.1 Tratamentos físicos

Os tratamentos mais utilizados para água produzida são os tratamentos físicos. Dentre eles os mais comuns são: adsorção, hidrociclones, flotação por ar induzido e flotação por gás dissolvido.

A adsorção pode atingir bons resultados, uma vez que é capaz de fazer poluentes de um fluido ficarem retidos em um sólido, podendo atingir concentrações finais do poluente muito baixas, expressas em partes por bilhão (ppb). Porém, existem algumas desvantagens, como a movimentação dos sólidos e os custos relacionados com a regeneração dos adsorventes e com os resíduos químicos gerados, sendo necessária novas etapas e/ou processos de tratamento, como o de oxidação úmida ou incineração (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). Na implantação desse método, é comum a utilização de carvão, por ter um custo mais reduzido (AL-GHOUTI *et al.*, 2020).

Um outro tratamento físico utilizado para água produzida são os hidrociclones, que são utilizados para separar sólido-líquido e líquido-líquido, pelas forças centrífuga e centrípeta. Os hidrociclones possuem como característica alta confiabilidade operacional, alta produtividade e eficiência. Possuem estrutura simples, são compactos e de baixo custo de suporte e manutenção. No tratamento da AP são utilizados na redução do TOG e sólidos em suspensão. Estes equipamentos podem ainda ser associados com injeção de produtos químicos para favorecer a separação do poluente desejado. Porém, existem algumas desvantagens, como a possibilidade de incrustação e entupimento. Não é

adequado para óleo pesado e emulsão estável e requer entradas pressurizadas e alta manutenção (SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016; JANK *et al.*, 2018).

O tratamento por flotação por ar induzido (FAI) é um tratamento físico e consiste na diferença de densidade entre as bolhas de ar geradas e a água produzida. A adesão de partículas finas, como sólidos suspensos e óleo, com as bolhas de ar formam aglomerados mais leves que podem ser facilmente flutuados e removidos a partir da superfície (SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016). Porém, também deve ser considerada a geração de lodo desse tratamento, pois implica em um custo operacional significativo (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Outro tratamento por flotação é o chamado flotação por gás dissolvido (FGD) que produz bolhas de gás manipulando a pressão do fluido por meio de um saturador. A água saturada de gás é injetada na zona de contato formando aglomerados de gotículas de bolhas, onde ocorre a flotação, e a espuma gerada na superfície é removida por um equipamento chamado skimmer. A desvantagem do uso desse tratamento é precisar de um sistema saturador, o que possui alto custo, por se tratar de um tanque grande (SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016).

#### 2.2.7.2 Tratamentos biológicos

Os tratamentos biológicos são utilizados para remover compostos biodegradáveis da água produzida, por meio de crescimento de microorganismos. Existem dois tipos de tratamentos biológicos, os de crescimento suspenso e os de crescimento aderido. O processo mais utilizado de crescimento suspenso é o chamado de lodo ativado (FREEDMAN *et al.*, 2017).

O tratamento com lodo ativado é responsável pela remoção de poluentes, como carbono orgânico, nitrogênio e fósforo, por exemplo. Esse método depende dos microorganismos e do contato dos mesmos com os suprimentos de oxigênio dissolvido. Os microorganismos se alimentam e crescem sobre o material oxidável e ficam suspensos na forma de lodo na água (GERNAEY e SIN, 2013).

Nos processos de crescimento aderido os microorganismos são ligados a um meio que serve como superfície no qual a biomassa é cultivada, chamado de biofilme. Dentre os meios utilizados como biofilme encontram-se areia, madeira, carvão ativado, cascalho e plásticos sintéticos. Geralmente, os tratamentos biológicos de crescimento aderido são mais simples que os de crescimento suspenso (FREEDMAN *et al.*, 2017).



Os tratamentos biológicos também apresentam algumas limitações para tratamento da água produzida, pois a combinação de água, óleo e sal pode afetar o metabolismo de microrganismos e levar a desidratação celular. Além disso, a medida que a água vai entrando e saindo do reator ocorrem mudanças abruptas de volume e isso pode afetar seriamente o equilíbrio biológico do reator (SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016).

#### 2.2.7.3 Tratamentos por membranas

O tratamento por membranas consiste na presença de uma barreira seletiva entre duas fases, chamada de membrana, que permite o transporte de substâncias particulares (KUSWORO *et al.*, 2018). Os tipos de membranas mais comuns utilizadas no tratamento de água produzida são microfiltração (MF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR) e ultrafiltração (UF) (KUSWORO *et al.*, 2018). A membrana de MF geralmente é utilizada para separar partículas suspensas, a de UF para separar macromoléculas, a de OR é para separar componentes dissolvidos e iônicos e, as de NF, para separar íons multivalentes (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009).

O tratamento por membrana é uma tecnologia que oferece uma separação eficiente e eficaz para AP, podendo ser empregado com fins de reinjeção da AP em reservatório com características mais restritivas. São equipamentos que possibilitam o uso *offshore*, possuem grande robustez e facilidade de escalonamento. Porém, como outros tipos de tratamento, também possuem algumas desvantagens, pois as membranas são sujeitas a entupimento de óleos e graxas e conteúdos biológicos. Além disso, as membranas do tipo polimérica são sensíveis a temperatura, havendo a degradação do material da membrana a temperaturas maiores que 50 °C (SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016).

#### 2.2.7.4 Tratamentos químicos

Nos tratamentos químicos são adicionados produtos para tratar a AP. Dentre os tratamentos químicos, pode-se citar a precipitação química, oxidação química, processo eletroquímico e os desemulsificantes (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Os tratamentos com precipitação química, também conhecidos como coagulação e floculação, são utilizados para que haja a separação sólido-líquido em tratamento de água. O processo de coagulação consiste na adição de coagulantes na água, com carga

oposta, para que haja diminuição das cargas superficiais por meio da desestabilização de pequenos colóides suspensos na água. O processo de coagulação é geralmente seguido pelo de floculação, para acelerar a junção de partículas e melhorar a eficiência. Após adicionar os floculantes, os mesmos agem como pontes que ligam várias partículas coloidais na água, formando grandes flocos, para que assim, os mesmos sejam facilmente removidos (WEI *et al.*, 2018).

O processo de oxidação química é utilizado na decomposição de produtos químicos residuais na água produzida, onde fortes oxidantes, catalisadores e irradiação são utilizados (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009).

O processo eletroquímico tem como característica produzir reações de oxirredução por meio de energia elétrica. Para produzir a corrente elétrica, colocam-se eletrodos que quando separados fazem íons passar de um para outro. Nesse processo, a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e a Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) da água produzida podem ser reduzidas (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009; SBARBARO, 2018).

O tratamento da AP com desemulsificantes consiste na adição de tensoativo na AP. Esses tensoativos são os responsáveis pela desestabilização das gotículas de óleo emulsionado, reduzindo a tensão interfacial óleo-água, o que ocasionará na junção das gotículas de óleo em gotas maiores e na sedimentação das gotículas de água, fazendo com que consiga separar o óleo da água por segregação gravitacional. Esse método obtém resultados eficientes para a redução do TOG. Porém, tem a grande desvantagem do mesmo ter custo altamente elevado (ADEYANJU e OYEKUNLE, 2017; JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Nos últimos anos o uso de microemulsão vem sendo utilizado em alguns fluidos na área de petróleo, como na extração de metais da água produzida, como estudada por Dantas *et al.* (2018). E nas extrações do TOG e da salinidade da água produzida utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo comercial, estudada por Souza *et al.* (2020). A seguir serão apresentadas as características fundamentais desse método.

### 2.3 MICROEMULSÃO

Para compreender o significado de microemulsão faz-se necessário explicar primeiro a definição de emulsão. Emulsões são sistemas onde um líquido encontra-se disperso no outro, estabilizado por um filme composto de tensoativo. Tais líquidos são

imiscíveis, ou seja, não se misturam e são formados por uma fase apolar e outra polar. As emulsões recebem o nome de microemulsões quando a fase dispersa é formada por gotículas com tamanho inferior a 500 nm (HOU e XU, 2016).

A palavra microemulsão foi usada por Hoar e Schulmann, em 1943, e pode ser definida como um sistema disperso e termodinamicamente estável, formado a partir de aparente solubilização espontânea de dois líquidos, um polar e outro apolar, na presença de um tensoativo, e em alguns casos, de um cotensoativo (HOU e XU, 2016; FERREIRA *et al.*, 2018).

### 2.3.1 Tensoativo

Tensoativos são substâncias capazes de reduzir as tensões interfaciais e superficiais ao se adsorverem nas interfaces entre líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido. São moléculas compostas por cabeças polares e caudas apolares, ou seja, uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica. A parte hidrofílica tem afinidade com substâncias polares, como a água, por exemplo, já a hidrofóbica tem afinidade com substâncias apolares, como o óleo. Esse tipo de molécula recebe o nome de anfifílicas por possuírem solubilidade distinta em cada extremidade (HOU e XU, 2016). A representação de um tensoativo pode ser vista na Figura 2.

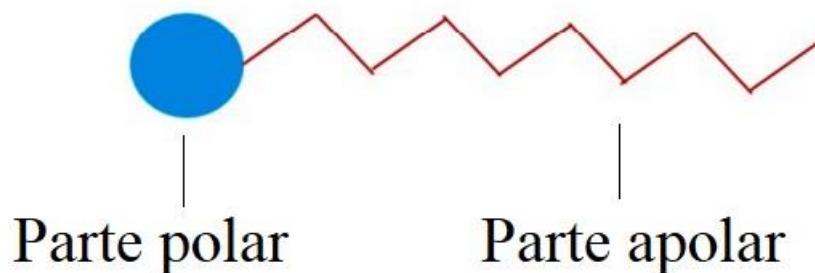


Figura 2. Representação de um tensoativo.

Fonte: Adaptada Kalam *et al.* (2021).

Os tensoativos são muito utilizados na indústria, podendo ser empregados como emulsificantes, antiespumantes, detergentes, dispersantes, desemulsificantes, entre outros. Na área do petróleo é utilizado em várias etapas do processo, na separação de

emulsões (água e óleo), na preparação dos fluidos de perfuração e na recuperação especial do petróleo (KALAM *et al.*, 2021).

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a capacidade de se dissociar em água ou de acordo com a carga da superfície ativa e são divididos em grupos, são eles: iônicos, que se subdivide em: catiônicos, aniônicos e anfóteros, e os não-iônicos, como pode ser observado na Figura 3 (SEWERYN, 2018).

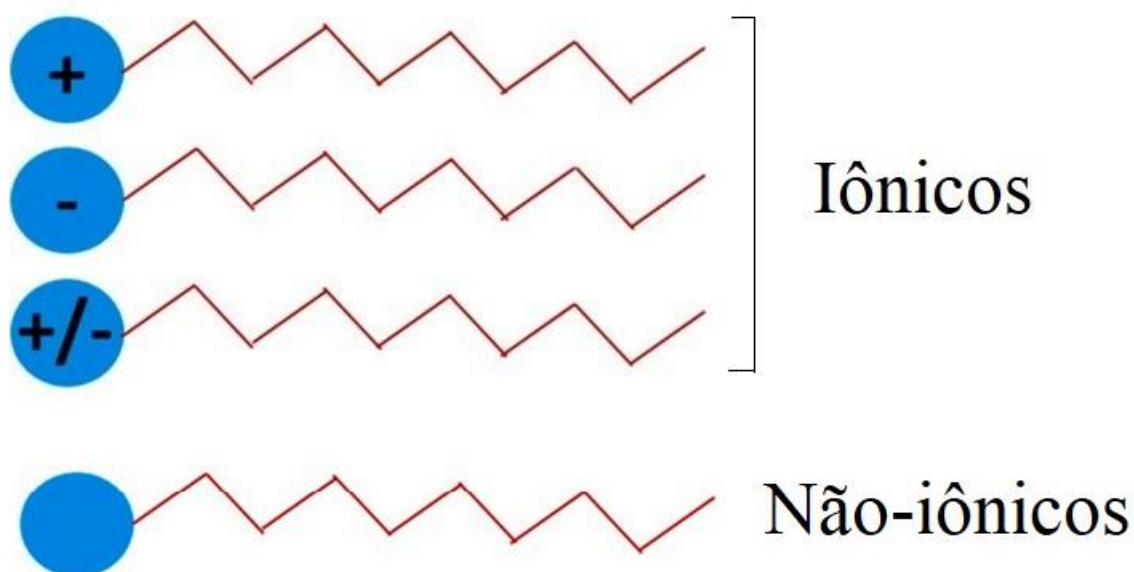


Figura 3. Representação dos tipos de tensoativos.

Fonte: Adaptada Kalam *et al.* (2021).

#### 2.3.1.1 Tensoativos catiônicos

São tensoativos que originam íons de carga positiva na superfície ativa quando dissociados em água. Nessa classe estão os sais quaternários de amônio de cadeia longa (SEWERYN, 2018).

#### 2.3.1.2 Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos são aqueles que quando dissolvidos em água, dissociam-se gerando íons que possuem carga negativa em sua superfície ativa. Nessa classe de tensoativos encontram-se os sabões, amino-compostos, os sulfatos, sulfonatos e fosfatos,

inclusive o dodecil sulfato de sódio, muito utilizado na indústria de detergentes e de cosméticos (SEWERYN, 2018).

#### 2.3.1.3 Tensoativos anfóteros

São tensoativos que, dependendo do pH, quando dissociados em água, podem apresentar íons carregados positivamente ou negativamente. Com o pH inferior a 4 assumem características catiônicas, com o pH entre 4 e 9, agem como os não-iônicos e com o pH entre 9 e 10 atuam como aniônicos. Nessa classe encontram-se as betaínas e os aminoácidos (SEWERYN, 2018).

#### 2.3.1.4 Tensoativos não-iônicos

Nessa classe estão os tensoativos que não se dissociam em água. Os tensoativos não-iônicos são normalmente obtidos pela reação de um composto graxo com óxido de eteno e são muito empregados industrialmente devido a sua compatibilidade química com a maioria dos outros tensoativos, devido ao fato de suas propriedades não sofrerem muita influência do pH (DALVIN, 2012).

### 2.3.2 Características das microemulsões

As microemulsões são compostas por tensoativo e, em alguns casos, por cotensoativo, junto com a fase oleosa e a fase aquosa. A utilização do cotensoativo na formulação da microemulsão é mais recomendada em dois casos, o primeiro é quando o tensoativo é iônico, para reduzir a tensão interfacial. O segundo é quando o tensoativo tem grande parte polar, pois o uso do cotensoativo nesse caso, estabiliza o sistema.

#### 2.3.2.1 Estruturação das microemulsões

A estrutura das microemulsões depende da proporção dos seus componentes, ou seja, da sua formulação. Elas podem apresentar três tipos principais de estruturas. O primeiro é conhecido como microemulsão água em óleo (A/O), pois possuem gotículas de água dispersas no óleo. A segunda é o inverso e é conhecida como microemulsão óleo em água (O/A), pois possuem gotículas de óleo dispersas na água. A terceira é chamada

de bicontínua, onde os componentes de água e óleo são divididos em dois subvolumes interpenetrantes e interligados, cada um fisicamente contínuo. Uma forma mais simples de compreender as bicontínuas é imaginá-las como uma rede entrelaçada de canais de água e óleo, separados por um filme de tensoativo (EZRAHI, ASERIN e GARTI, 2018). A Figura 4 representa o esquema de microemulsão A/O, O/A e bicontínua.

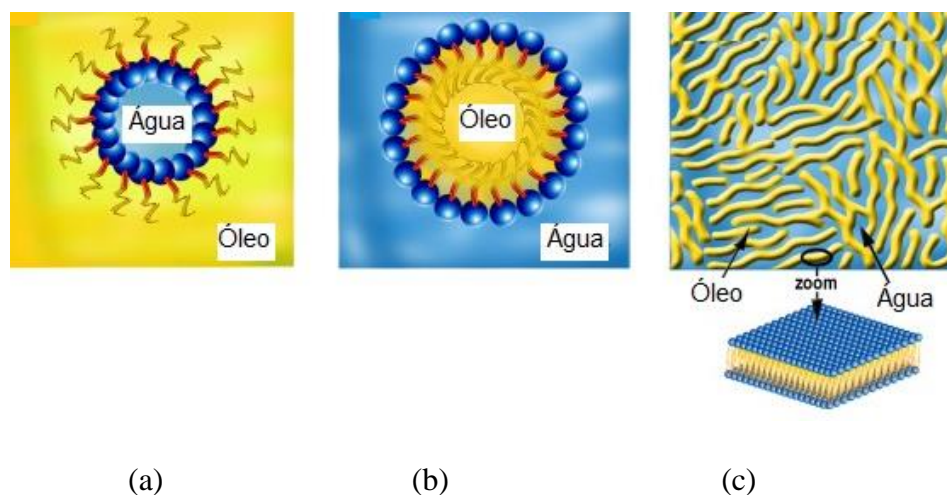


Figura 4. Estruturação da microemulsão. (a) Microemulsão A/O, (b) Microemulsão O/A, (c) Microemulsão bicontínua.

Fonte: Adaptada de Ezrahi, Asein e Garti (2018).

### 2.3.3 Classificação de Winsor

No ano de 1948, Winsor classificou quatro tipos de sistemas diferentes. Essa classificação se deu pela região do diagrama de fases que cada tipo de sistema ocupava e partindo do princípio que sistemas multifásicos, que possuem mais de uma fase, podem coexistir em equilíbrio.

O primeiro sistema, conhecido como Winsor I (WI) é um sistema que representa o equilíbrio bifásico da fase microemulsionada (O/A) com a fase oleosa em excesso. O segundo, Winsor II (WII), é o oposto do primeiro e representa o equilíbrio bifásico da fase microemulsionada (A/O) com a fase aquosa em excesso. O terceiro, Winsor III (WIII), é representado pelo equilíbrio trifásico entre as fases microemulsionada, oleosa e aquosa. E o quarto e último, Winsor IV (WIV), é constituído por um sistema monofásico, caracterizado por uma única fase de microemulsão. A Figura 5 representa ilustrativamente a classificação de Winsor.

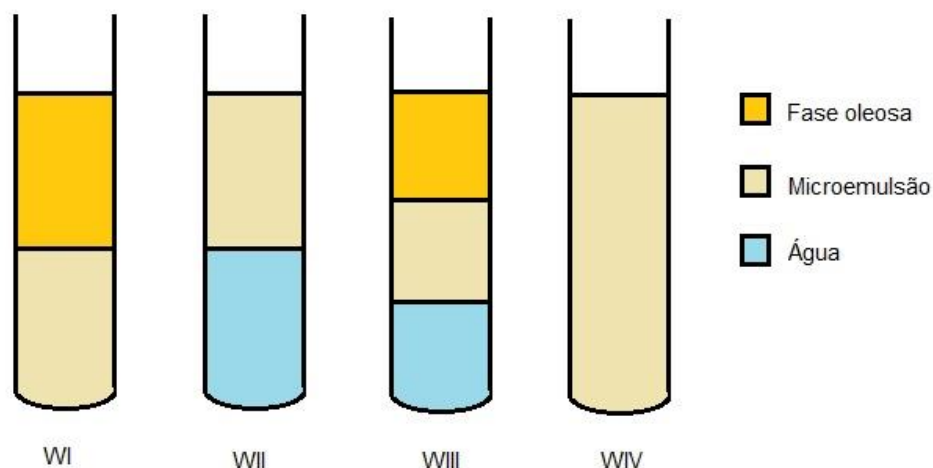


Figura 5. Classificação de Winsor.

### 2.3.4 Diagrama de fases

Os diagramas de fases são classificados em três tipos diferentes, ternário, pseudoternário e quaternários. (PAUL e MOULIK, 2001).

#### 2.3.4.1 Diagrama ternário

São chamados de diagramas ternários os que possuem três fases ou componentes na sua formulação, como tensoativo, fase oleosa e fase aquosa. É representado por um triângulo equilátero, onde cada vértice representa um componente, e assim a região de microemulsão pode ser determinada delimitando as proporções de cada componente. A Figura 6 representa um diagrama de fases ternário (PAUL e MOULIK, 2001).

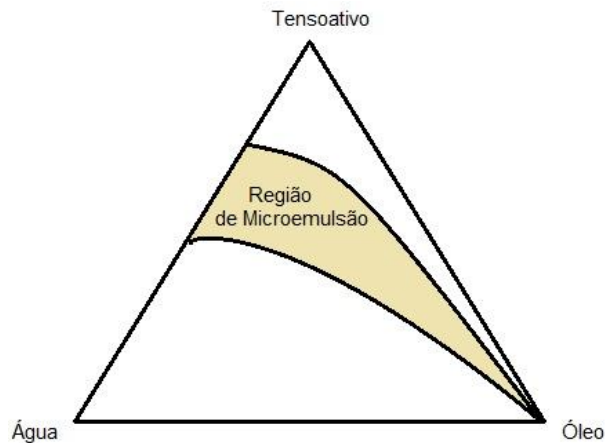


Figura 6. Representação de um diagrama ternário.

#### 2.3.4.2 Diagrama quaternário

São chamados de diagramas quaternários os que possuem quatro fases ou componentes na sua formulação, como tensoativo, cotensoativo, fase oleosa e fase aquosa. Para representar esse tipo de diagrama necessita-se de um tetraedro em duas dimensões, apresentado na Figura 7(a) (PAUL e MOULIK, 2001).

#### 2.3.4.3 Diagrama pseudoternário

Segundo Paul e Moulik (2001) são chamados de diagramas pseudoternários os que, assim como os quaternários, possuem quatro faces ou componentes na sua formulação. Porém a sua representação se dá como a do diagrama ternário, visto que nesse tipo de sistema a relação de dois dos componentes são constantes e ambos formam um novo pseudoconstituente puro, unindo-se em cotensoativo/tensoativo ou água/tensoativo. A Figura 7 representa os diagramas quaternários e pseudoternários.



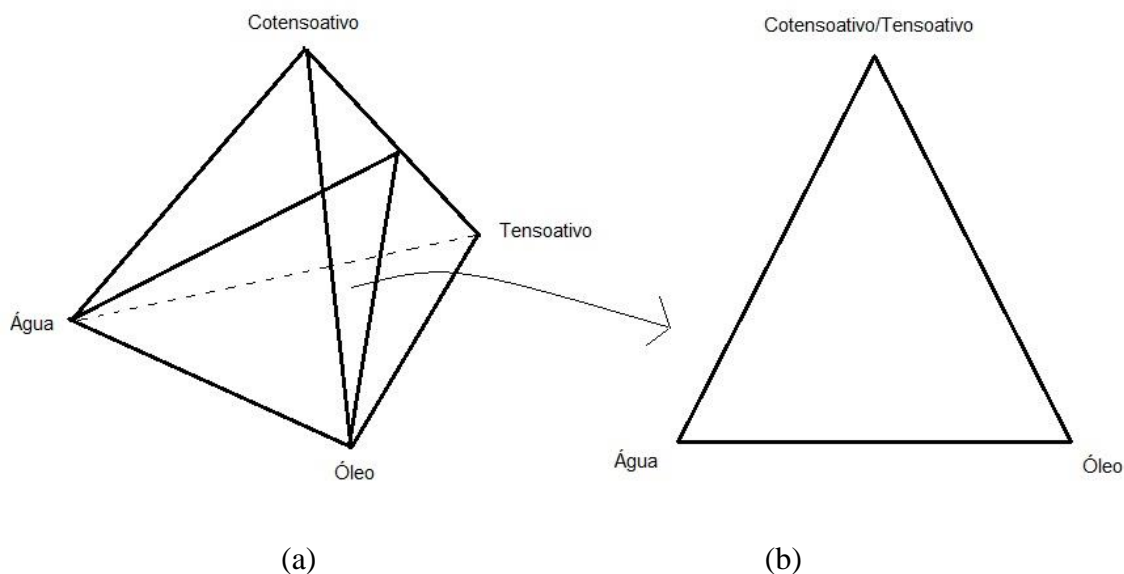


Figura 7. Diagramas de fases. (a) Quaternário e (b) Pseudoternário.

Fonte: Adaptado de Nóbrega (2003).

### 2.3.5 Fatores que influenciam o comportamento da microemulsão

Alguns fatores influenciam na maneira como a microemulsão se comporta, fazendo que ocorra transição entre as regiões de Winsor. A seguir são descritos alguns desses fatores e suas consequências (MEHTA, KAUR, 2011; PAUL, MOULIK, 2001).

#### 2.3.5.1 Natureza do tensoativo

Segundo Capek (2004) a escolha do tensoativo adequado para formular a composição do sistema microemulsionado deve se basear de acordo com o caráter hidrofóbico ou hidrofílico deste tensoativo. Se o objetivo é obter uma microemulsão do tipo água em óleo, deve-se utilizar um tensoativo que tenha uma região hidrofóbica maior. Já quando o objetivo é obter microemulsões do tipo óleo em água, deve-se utilizar um tensoativo cuja região hidrofílica seja mais acentuada.

#### 2.3.5.2 Natureza do cotensoativo

O cotensoativo apresenta um grupo polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico que quando associado ao tensoativo induz a redução da tensão interfacial entre o óleo e a água,

atribuindo um elevado poder dissolvente às microemulsões. Também estabiliza termodinamicamente as microemulsões (OLIVEIRA, SCARPA, 2001).

Em microemulsões é comum utilizar como cotensoativo o grupo funcional dos álcoois, isso se dá pelo poder de adsorver-se no filme interfacial, modificando assim o empacotamento do tensoativo. A adição de álcoois ao tensoativo, especialmente álcoois de cadeia média, geralmente facilitam a solubilização e ajuda na formação da microemulsão. Os mais tipicamente usados são os n-álcoóis, com n variando de 3 a 8. Pode-se afirmar também que quanto maior a cadeia do álcool, menor a região de microemulsão (BAUER *et al.*, 2010; CURRI *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2010).

#### 2.3.5.3 Natureza da fase apolar

Com relação à natureza da fase apolar e a microemulsão, sabe-se que o tamanho da cadeia hidrocarbônica influencia diretamente na região de microemulsão, pois o tamanho da cadeia pode influenciar nas propriedades interfaciais da microemulsão. Moléculas de óleo de cadeia curta e com alta polarização, ou seja, aumento de aromaticidade, tendem a aumentar as interações entre as microgotículas, o que aumenta a solubilização da microemulsão, aumentando assim a sua região. Em outras palavras, quanto menor e mais aromática a cadeia do óleo, maior a região de microemulsão (SCHULMAN, ROBERTS, 1976; LIU *et al.*, 2012).

#### 2.3.5.4 Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)

A razão cotensoativo/tensoativo (C/T) representa a relação entre a massa do cotensoativo que será utilizada para determinada quantidade de tensoativo na formulação de uma microemulsão. O aumento dessa razão causa o aumento da quantidade do cotensoativo na formulação e, no caso do álcool como cotensoativo, pode resultar na presença de duas fases no sistema, uma orgânica e outra aquosa. Além do mais, tais álcoois favorecem a redução da viscosidade, prevenindo a formação de precipitados ou géis, e ainda reduz a tensão interfacial do sistema (LI *et al.*, 2010).

### 2.3.5.5 Salinidade

Nos sistemas microemulsionados podem coexistir várias fases de Winsor uma em equilíbrio com a outra. A salinidade é a responsável por provocar a mudança dessas fases. O aumento da salinidade causa o surgimento da região de Winsor II e naturalmente a redução da região de microemulsão (Winsor IV), pois é com o aumento da salinidade que as forças coulombianas influenciam a parte polar do tensoativo reduzindo assim a sua afinidade pela água, logo, aumentando pelo óleo (BERA *et al.*, 2016).

### 2.3.5.6 Temperatura

No que diz respeito à temperatura, as alterações da mesma são dadas com relação ao tensoativo, pois seu aumento modifica as propriedades do filme de tensoativo, o que resulta em mudanças na estrutura. Para tensoativos iônicos o aumento da temperatura resulta no aumento da solubilidade do tensoativo, o que eleva a solubilidade da água na microemulsão. Isso acarreta na transição das regiões: WII→WIII→WI. Já para tensoativos não-iônicos, temperaturas baixas formam gotículas de óleo na microemulsão (WI), temperaturas médias conduzem a formação de uma fase bicontínua (WIII), e a altas temperaturas formam-se gradativamente gotículas de água na microemulsão (WII). Isso acarreta na transição das regiões: WI→WIII→WII (ROSSI *et al.*, 2007). A Figura 8 representa a mudança da região de Winsor em relação à variação de temperatura e ao tensoativo utilizado.

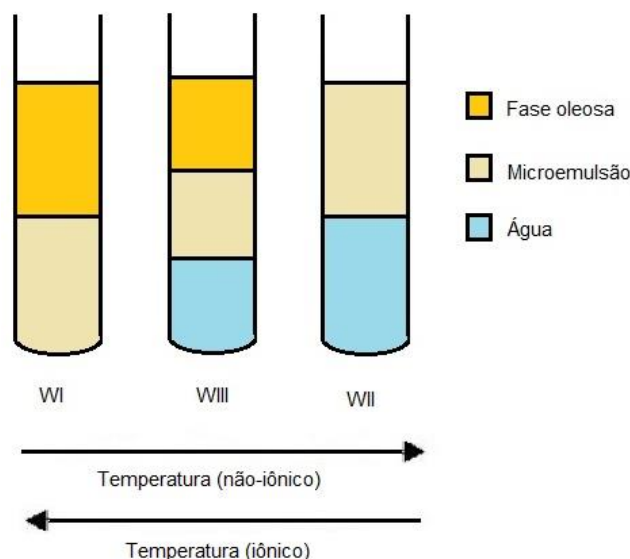


Figura 8. Mudança da região de Winsor em relação a variação da temperatura.

### 2.3.6 Extração por microemulsão

As microemulsões são bastante utilizadas em técnicas de extrações pela sua capacidade de solubilizar dois líquidos imiscíveis, um apolar e outro polar, de reduzir a tensão superficial e de produzir uma ampla área interfacial entre a fase contínua e dispersa (RAMOS, 1996).

A extração por microemulsão acontece quando existe um equilíbrio de uma fase que contém o tensoativo e cotensoativo e a fase aquosa ou oleosa, onde em uma dessas fases deve conter a substância que se deseja extrair. Ocorre então, uma transição em que a substância que se encontra dissolvida na segunda fase sofre uma atração pela interface da fase microemulsionada, podendo ser removida (MELO, 2008).

Quando comparado aos extratores convencionais, a microemulsão possui várias propriedades que se destacam, como a sua escala nanométrica, sua estrutura bicontínua, sua fusão rápida, sua capacidade de dissolver grandes quantidades de compostos solúveis em água e óleo (AMIRI-RIGI e ABBASI, 2019; YANG *et al.*, 2019). E o fato de seus componentes não serem perigosos ou agredirem o meio ambiente. Além de o tempo e temperatura do processo serem mais curtos do que o método convencional de solventes (AMIRI-RIGI e ABBASI, 2019).

Nos últimos anos, pesquisadores estão avaliando a capacidade da microemulsão na extração de diferentes compostos orgânicos e bioativos. Como por exemplo, na extração de óleo da semente de canola,  $\beta$ -caroteno do bagaço de cenoura, epigallocatequina do chá verde, luteína de folhas de espinafre e pétalas de calêndula e licopeno da casca de tomate (AMIRI-RIGI e ABBASI, 2019).

As microemulsões também são bastante utilizadas na extração de metais pesados como Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb. Além disso, foram aplicadas com sucesso na extração de outros íons metálicos, como alumínio e ouro (YANG *et al.*, 2019).

## 2.4 NOÇÕES DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A necessidade de realizar um planejamento experimental e analisar os resultados dos ensaios são essenciais na estatística para realizar melhorias de processos, a fim de reduzir a quantidade de experimentos, economizando assim tempo e recursos financeiros (MONTGOMERY, 1991).

Segundo Oliveira (1999), para otimizar um processo, ou seja, encontrar suas condições ótimas, pode ser utilizado o planejamento experimental. Com o mesmo, consegue-se identificar as variáveis independentes que influenciam nas variáveis de resposta. Para isso, atribui-se valores aos fatores independentes mais influentes para que o valor da variável de resposta seja a mais próximo do almejado.

Quando se faz necessário analisar a influência de dois ou mais fatores nas respostas dos experimentos, Juran, Gryna, Bingham (1951) e Montgomery (1991) indicam a utilização das técnicas clássicas de planejamento, como o planejamento fatorial completo, fatorial fracionado, experimentos com pontos centrais ou delineamento composto central rotacional (DCCR).

### 2.4.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial pode ser aplicado em pesquisas de diversas áreas. Sua utilização permite avaliar simultaneamente a influência de várias variáveis independentes em uma ou mais variáveis de resposta (SIMONELLI, 2013).

Para realizar um planejamento experimental, inicialmente faz-se necessário escolher quais fatores controlados serão estudados e variar os valores desses fatores. Matematicamente, o planejamento experimental pode ser representado pela potência  $b^a$ ,

onde  $b$  é o número de níveis escolhidos e  $\alpha$  é o número de fatores. Por exemplo, em um estudo que tenha 3 fatores e 2 níveis, é um planejamento experimental do tipo  $2^3$ , obtendo um total de 8 experimentos (BARROS NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2007).

Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2007) e Simonelli (2013) quando nos planejamentos experimentais, as variáveis são exploradas em dois níveis, usam-se códigos para representá-las, é comum usar sinal negativo para valores inferiores da variável e usar sinal positivo para valores superiores. Essa codificação tem o intuito de esquematizar o planejamento no formato de uma matriz. A mudança ocorrida na resposta quando se move o nível mais baixo para o mais alto é chamada de efeito do fator sobre a variável analisada.

A otimização a partir do planejamento experimental é um método clássico que consiste na aplicação de cálculos estatísticos a fim de gerar um modelo, ou seja, uma função matemática que preveja como as variáveis independentes afetam a variável resposta (NORIEGA *et al.*, 2005).

Na aplicação de um planejamento experimental, as variáveis podem influenciar umas às outras mutuamente e o valor ideal para uma pode depender do valor da outra. Esse comportamento é denominado de interação entre as variáveis e acontece frequentemente, sendo raras as vezes em que duas variáveis agem de forma independente (NORIEGA *et al.*, 2005). Após a aplicação do planejamento experimental geralmente aplica-se a metodologia de superfície de resposta.

#### **2.4.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)**

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é utilizada em pesquisas com o intuito de otimizar processos baseados nos planejamentos fatoriais ou delineamento composto central rotacional. Sua aplicação possibilita selecionar a combinação de níveis ótimos para a resposta desejada (CUSTÓDIO, MORAIS e MUNIZ, 2000; SILVA, SILVA e SANTOS, 2005).

Segundo Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2007), na MSR os resultados dos planejamentos são ajustados a modelos matemáticos. Esta etapa é também conhecida como modelagem e pode ser repetida quantas vezes forem necessárias, até se obter uma região ótima da superfície estudada. A modelagem matemática geralmente é realizada por meio de ajustes de modelos lineares ou quadráticos aos resultados dos experimentos.

O método do planejamento fatorial ou o do delineamento composto central rotacional somados individualmente a metodologia da superfície de resposta tornam possível a análise do efeito de cada variável na resposta de interesse, e são úteis para uma melhor compreensão do processo (SIMONELLI, 2013).

---

---

# CAPÍTULO 3

Estado da Arte

---

---



### 3. ESTADO DA ARTE

Em função do acelerado crescimento da indústria no setor farmacêutico, alimentício, metalúrgico, petróleo e gás, e petroquímica, houve um grande aumento na produção de águas oleosas residuais. É um desafio inevitável, a necessidade de tratar esses resíduos, e isso tem se refletido no número expressivo de publicações sobre o tema (PADAKI *et al.*, 2015). A Figura 9 mostra o número de publicações realizadas sobre águas oleosas residuais na plataforma de busca *ScienceDirect* nos últimos 11 anos (2013 a 2023), com um total de 3266 trabalhos. Pode-se observar que nos últimos anos houve um crescimento expressivo em pesquisas sobre o tema, vale salientar que o ano de 2023 tem um número inferior de trabalhos publicados pois essas informações foram coletadas no início do mês de março, a tendência é que esse número supere o de 2022.

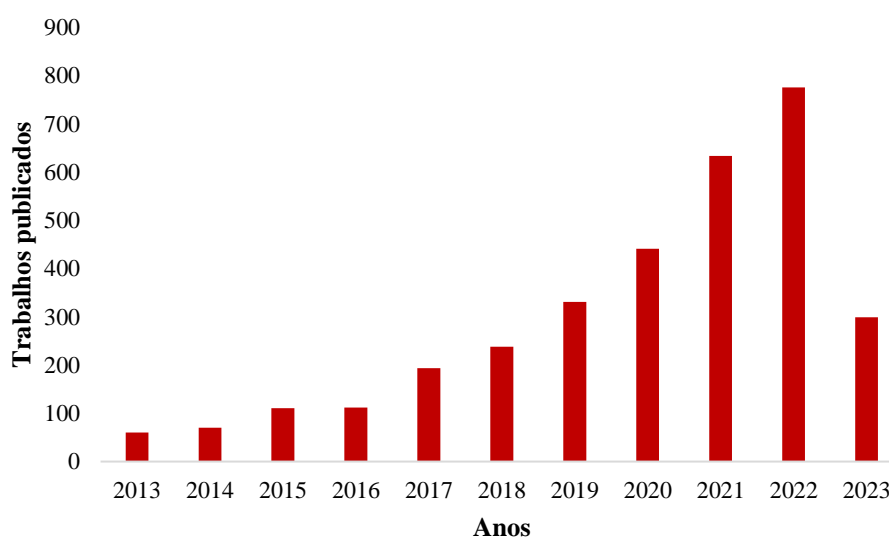


Figura 9. Resultado da prospecção de artigos realizada no *ScienceDirect*.  
Palavra-chave: “*oily wastewater*”.

Sabe-se que a água produzida é o principal resíduo da indústria de petróleo e gás. Em função da sua composição química e do grande volume, há um crescimento no interesse de pesquisadores no estudo de processos que visam o tratamento da AP e isso tem sido refletido no número de publicações sobre o tema na mesma plataforma de busca. Pesquisando-se a palavra-chave: “*produced water treatment*” nos últimos 11 anos (2013 a 2023), obteve-se uma quantidade total de 721 trabalhos como resultado, como pode-se observar na Figura 10.

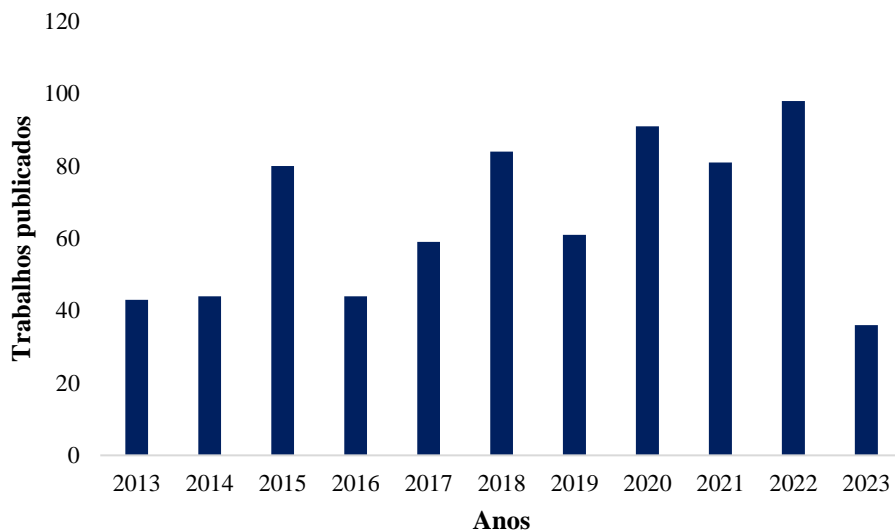


Figura 10. Resultado da prospecção de artigos realizada no *ScienceDirect*. Palavra-chave: “*produced water treatment*”.

Estreitando-se a prospecção de artigos no *ScienceDirect*, nos últimos 11 anos (2013 a 2023), combinando as palavras-chave: “*produced water treatment*” e “*oil and grease*”, obteve-se um total de 166 trabalhos, podendo-se destacar que houve um aumento nos últimos 5 anos, como mostra a Figura 11.

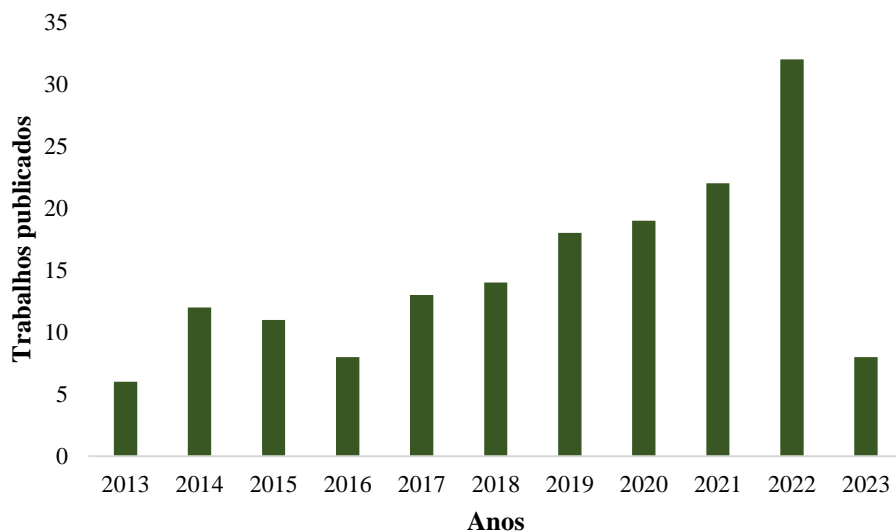


Figura 11. Resultado da prospecção de artigos realizada no *ScienceDirect*. Palavras-chave: “*produced water treatment*” e “*oil and grease*”.

Seguindo a prospecção no *ScienceDirect*, nos últimos 11 anos (2013 a 2023), combinando as palavras-chave: “*produced water treatment*” e *salinity*, obteve-se um total de 406 trabalhos, como mostra a Figura 12.

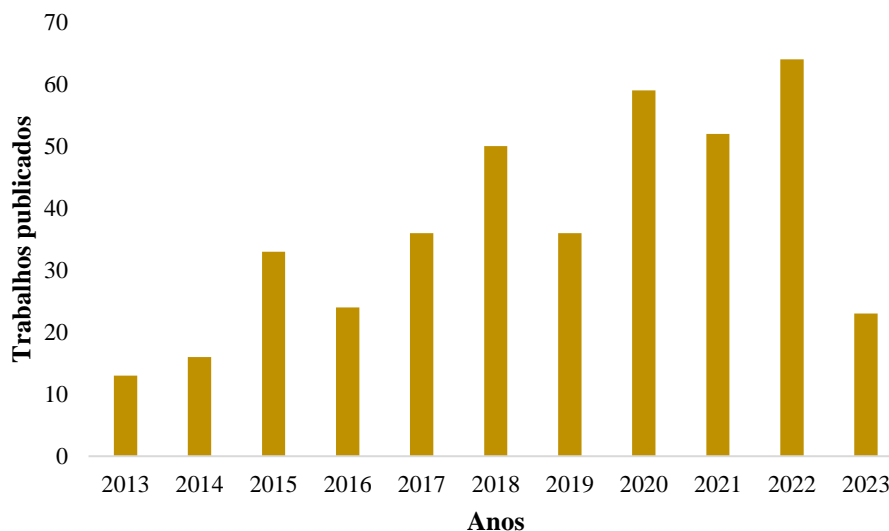


Figura 12. Resultado da prospecção de artigos realizada no *ScienceDirect*. Palavras-chave: “*produced water treatment*” e *salinity*.

A prospecção de artigos foi feita também em outras plataformas de buscas, como Google Acadêmico, *OnePetro* e *Scopus*, utilizando as mesmas palavras-chave citadas no período de 2013 a 2023, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5. Prospecção de artigos realizada nas plataformas Google Acadêmico, *OnePetro* e *Scopus* no período de 2013 a 2023.

Palavras-chave	Plataforma		
	Google Acadêmico	Scopus	OnePetro
“ <i>oily wastewater</i> ”	15400	720	16
“ <i>produced water treatment</i> ”	8540	166	1294
“ <i>produced water treatment</i> ” e “ <i>oil and grease</i> ”	1340	11	12
“ <i>produced water treatment</i> ” e “ <i>salinity</i> ”	5100	24	300

Vale salientar que os resultados do Google Acadêmico apresentam em comum resultados de outras plataformas, como *ScienceDirect* e *Scopus*.

Os expressivos números de publicações indicam o aumento no interesse em pesquisas sobre o tratamento da água produzida, realizadas no intuito de reduzir custos e

melhorar a eficiência dos tratamentos. Para que a água possa ser descartada, sem haver danos ao meio ambiente, ou para que a mesma seja reutilizada, como na reinjeção, sem que haja danos operacionais.

Nos últimos anos, algumas pesquisas foram feitas sobre tratamento de efluentes utilizando os sistemas microemulsionados. O método de extração por microemulsão é um tipo de extração líquido-líquido, onde tanto se recupera como se purifica metais pesados e outras substâncias presentes nesses efluentes, tratando-se de um eficiente método de separação.

A partir dessas informações realizou-se uma prospecção na plataforma de busca ScienceDirect nos últimos 11 anos (2013 a 2023) combinando as palavras-chave: “*produced water treatment*” e *microemulsion*, onde foram encontrados 4 trabalhos publicados, todos recentes, sendo dois deles de nossa autoria, fruto do mestrado e de pesquisas preliminares a este trabalho.

Apesar de ser um tratamento recente, portanto não tendo tantos trabalhos disponíveis na literatura, na Tabela 6 pode-se observar os objetivos e principais resultados, assim como as principais vantagens e desvantagens, dos trabalhos encontrados na literatura de tratamento de água produzida utilizando microemulsão.

Tabela 6. Artigos encontrados na literatura sobre tratamento de água produzida utilizando microemulsão.

Ano	Autor	Objetivos e principais resultados	Vantagens	Desvantagens
2018	Castro Dantas <i>et al.</i>	Este trabalho avalia a remoção simultânea de bário, cromo, manganês e ferro da água produzida, usando sistemas de microemulsão (Winsor II) em um processo de uma etapa. Os resultados atingiram valores acima de 94% para todos os metais estudados, demonstrando a viabilidade da metodologia desenvolvida para o manejo correto dos metais presentes na água produzida.	Tensoativo sustentável. Tratamento efetivo para remoção, apresentando alto resultado. Possibilidade de reutilização da microemulsão. Remoção em uma etapa.	Estudo limitado somente à alguns tipos de metais, ignorando os principais poluentes da AP, como óleo e salinidade, por exemplo.
2019	Al-Kaabi <i>et al.</i>	Neste estudo um tratamento através de filtração com areia juntamente com carvão ativado e com microemulsão de carvão ativado modificado. Após a filtração com a areia, uma redução considerável no Teor de Sólidos Suspensos (TSS) e na Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram alcançadas. Além disso, BTEX como compostos orgânicos voláteis também foram removidos por mais de 93%, exceto tolueno. Assim, a água tratada estava livre de todos os principais poluentes da água produzida e pôde ser considerada adequada para reutilização em nível industrial ou doméstico.	Resultados satisfatórios de remoção de TSS, DQO e BTEX.	Precisou-se uma combinação de tratamentos para que a remoção fosse satisfatória. Uso de tensoativo comercial além do uso de temperaturas mais altas no processo.
2020	Silva <i>et al.</i>	Neste trabalho sistemas de microemulsão foram utilizados para remover o óleo disperso na AP. Os sistemas utilizados nos experimentos foram compostos por AP como fase aquosa; querosene como fase oleosa; álcool isoamílico como co-surfactante; e Dissolván® ou Lipesa® como surfactante. Os experimentos mostraram eficiências de remoção entre 24 e 99%.	Excelente eficiência de remoção.	Uso de tensoativo comercial derivado de petróleo e não biodegradável. Temperaturas altas utilizadas no trabalho. Não se investigou estatisticamente os efeitos da temperatura, do tempo e da quantidade de microemulsão no tratamento.

2020	Souza <i>et al.</i>	<p>Este estudo tem como objetivo tratar APS e APR utilizando a região de Winsor IV (microemulsões) para reduzir o TOG e a salinidade. Além disso, também se investigou estatisticamente o efeito da temperatura, tempo e quantidade de microemulsão. Atingindo até 97,98% de redução de TOG e até 34,66% de salinidade da APS. No tratamento da APR a redução de TOG foi de 86,23% e a redução da salinidade foi de 11,86%. Concluindo assim que os tratamentos foram eficientes.</p>	<p>Excelente eficiência de remoção. Temperaturas menores utilizadas no processo. Investigou-se estatisticamente os efeitos da temperatura, tempo e quantidade de microemulsão utilizados no processo.</p>	<p>Uso de tensoativo comercial derivado de petróleo e não biodegradável.</p>
2022	Souza <i>et al.</i>	<p>Este estudo propõe um tratamento de água produzida usando microemulsões com tensoativos biodegradável de origem vegetal, com o objetivo de reduzir TOG e salinidade. Além disso, também se investigou estatisticamente o efeito da temperatura, tempo e quantidade de microemulsão. De acordo com os resultados, os valores de redução do TOG chegaram até 95,43% e a redução da salinidade atingiu até a 46,8%. Portanto, pode-se dizer que a utilização de um tensoativo à base de óleo vegetal e biodegradável na formulação da microemulsão é tão eficaz na redução do TOG e da salinidade quanto os tensoativos à base de petróleo, que são mais nocivos ao meio ambiente.</p>	<p>Boa eficiência de remoção. Investigou-se estatisticamente os efeitos da temperatura, tempo e quantidade de microemulsão utilizados no processo. Uso de tensoativo biodegradável de origem vegetal. Uso de tempo e quantidade de microemulsão menores que na literatura.</p>	<p>A eficiência de redução do TOG poderia ser maior.</p>

---

Como pode-se observar na Tabela 6, 5 trabalhos utilizam a microemulsão para tratar a água produzida, sendo 4 desses encontrados no ScienceDirect. Dos 5 trabalhos, o mais próximo do tratamento de água produzida usando microemulsão, investigando os efeitos das variáveis tempo, temperatura e quantidade de microemulsão, assim como a interação das mesmas e utilizando um tensoativo biodegradável de origem vegetal foi o de Souza *et al.* (2022), porém a única desvantagem que se pode apontar é que a eficiência apesar de muito boa, pode melhorar um pouco quando comparada com os demais, caso utilize-se outra formulação com componentes (cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa) que deram melhores resultados na literatura, tensoativos de origem vegetal com melhor resposta ao tratamento, assim como investigar também outras faixas para as variáveis do processo e razão C/T.

Todos as pesquisas avaliadas serviram de apoio e incentivo no desenvolvimento desse estudo, no qual utilizará a microemulsão com tensoativo biodegradável de origem vegetal para a redução do teor de óleos e graxas e da salinidade no tratamento da água produzida.

---

---

# CAPÍTULO 4

Metodología

---

---



## 4. METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os procedimentos experimentais realizados no decorrer deste trabalho. São eles: Síntese dos tensoativos, construção de diagramas de fases pseudoternários, preparo da água produzida sintética, construção de curvas de calibração, determinação do TOG, determinação da salinidade, seleção do ponto do diagrama para aplicação no tratamento, aplicação do planejamento experimental no tratamento da água produzida sintética, caracterização da água produzida real e tratamento da água produzida real.

### 4.1 SÍNTESE DOS TENSOATIVOS

Para a síntese dos tensoativos foram escolhidos três óleos vegetais, o óleo de coco, o de girassol e o de soja, pois são matérias-primas facilmente encontradas em quantidade significativa na região nordeste do Brasil, além da sua produção ter baixo custo (SILVA, 2008).

#### 4.1.1 Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) é o número que representa a massa em miligramas do hidróxido de potássio que é necessária para saponificar um grama de óleo. A metodologia foi baseada na descrita por Vineyard e Freitas (2015). Inicialmente, mediu-se 2 gramas da amostra de óleo a ser saponificada, adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de KOH a 4% e deixou a solução em refluxo por uma hora em ebulição branda. Em seguida adicionou-se uma gota de fenolftaleína a 1% e titulou-se com solução de HCl a 0,5 M até atingir o ponto de viragem.

Utilizou-se a Equação 1 para o cálculo do  $IS_{KOH}$ .

$$IS_{KOH} = \frac{(Vb - Va) \times N \times 56,1}{m} \quad (1)$$

Em que  $IS_{KOH}$  é o índice de saponificação do KOH,  $V_b$  é o volume em mL do ácido gasto na prova em branco,  $V_a$  é o volume em mL do ácido gasto na neutralização da amostra,  $N$  é a normalidade do ácido e  $m$  é a massa em gramas da amostra.

#### 4.1.2 Reação de saponificação

A metodologia escolhida para síntese dos tensoativos foi a utilizada por Sousa (2014) para a saponificação, que equivale a uma reação de hidrólise básica de triacilgliceróis.

A Equação 2 do  $IS_{NaOH}$  foi utilizada para converter o que foi encontrado de KOH para trabalhar com valores de NaOH, que é utilizado na reação de saponificação.

$$IS_{NaOH} = \frac{(IS_{KOH} \times Eq_{NaOH})}{(Eq_{KOH} \times 1000)} \quad (2)$$

Em que  $IS_{NaOH}$  é o índice de saponificação do NaOH,  $IS_{KOH}$  é o índice de saponificação do KOH,  $Eq_{NaOH}$  é o equivalente grama do NaOH, 40 g/mol, e  $Eq_{KOH}$  é o equivalente grama do KOH, 56,1 g/mol.

Através do  $IS_{KOH}$  foi possível calcular a massa de NaOH necessária para saponificar 100 g de óleo. Em um balão de fundo redondo, dissolveu-se a massa de NaOH em 80 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se 100 g do óleo, seguido da adição de 300 mL de álcool etílico e acoplou-se o balão em um condensador deixando em refluxo por 2 horas sob ebulição branda. Após as duas horas, transferiu-se o conteúdo para um béquer e aqueceu-se à 80 °C sob agitação constante com finalidade de evaporar todo o álcool e promover a cristalização do sabão.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS

Os tensoativos sintetizados, sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol, foram caracterizados com o intuito de avaliar alguns parâmetros: umidade, teor de álcalis livres, ácidos graxos totais e substâncias insolúveis.

### 4.2.1 Umidade

Para analisar o teor de umidade dos sabões, inicialmente mediu-se a uma cápsula de porcelana, anotou-se sua massa e tarou-se a balança. Em seguida, mediu-se 2 gramas de sabão. Levou-se a cápsula com a amostra de sabão para a estufa a 105 °C por duas horas. Retirou-se da estufa e esperou-se esfriar em um dessecador. Em seguida, mediu-se a massa da cápsula de porcelana novamente (BRASIL, 2008). A umidade foi calculada através da Equação 3.

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{[m_{cáp} + m_{au}] - [m_{cáp} + m_{as}]}{[m_{cáp} + m_{au}] - [m_{cáp}]} \times 100 \quad (3)$$

Em que a  $m_{cáp}$  é a massa da cápsula,  $m_{au}$  é a massa da amostra úmida do sabão, medida antes de ir para a estufa e  $m_{as}$  é a massa da amostra seca do sabão, medida depois do sabão sair da estufa. Todas as massas em gramas.

### 4.2.2 Teor de álcalis livres

Para determinar o teor de álcalis livres, inicialmente mediu-se 2 g de sabão e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 50 mL de álcool etílico e aqueceu-se em banho-maria até a completa dissolução da amostra. Em seguida, adicionou-se 7 gotas de fenolftaleína na mistura e observou-se sua coloração. Se ficar vermelha ou rosada, titula-se com ácido sulfúrico a 0,1 N, se permanecer incolor, não precisa titular (BRASIL, 2008). O teor de álcalis livre foi calculado usando a Equação 4.

$$\text{AL (\%NaOH)} = \frac{40 \cdot V \cdot N_{ap} \cdot F}{m_a} \times 100 \quad (4)$$

Em que V é o volume, em litros, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação.  $N_{ap}$  é a normalidade aparente da solução de ácido sulfúrico. F é o fator de padronização da solução de ácido sulfúrico.  $m_a$  é a massa da amostra do sabão, em gramas.

### 4.2.3 Ácidos graxos totais

Para determinar os ácidos graxos totais do sabão, inicialmente mediu-se 5 gramas de sabão em um béquer de 150 mL e adicionou-se 80 mL de água destilada. A amostra foi aquecida até completa dissolução. A solução foi filtrada com papel filtro qualitativo, recolhendo-se o filtrado em um béquer de 150 mL. Em seguida, adicionou-se 20 mL de ácido sulfúrico a 1 M e aqueceu-se a solução sob agitação até próximo a ebulição. Adicionou-se 2 g de parafina e prosseguiu-se o aquecimento até que toda a parafina estivesse fundida. O aquecimento foi suspenso e deixou-se esfriar, até que uma camada sólida se formou sobre a solução. A camada sólida foi retirada, seca com papel absorvente e teve sua massa medida (BRASIL, 2008). A porcentagem dos ácidos graxos totais foi calculada usando a Equação 5.

$$\text{AGT (\%)} = \frac{m_{cag} - m_p}{m_a} \times 100 \quad (5)$$

Em que  $m_{cag}$  é a massa da camada de ácido graxo,  $m_p$  é a massa da parafina e  $m_a$  é a massa da amostra. Todas as massas foram utilizadas em gramas.

### 4.2.4 Substâncias insolúveis

Para determinar as substâncias insolúveis do tensoativo foi medido 5 g da amostra do sabão em um béquer de 250 mL e adicionou-se 100 mL de água destilada. A solução foi aquecida até completa dissolução e filtrada em um papel filtro qualitativo previamente pesado. Em seguida, lavou-se com água destilada quente o material insolúvel que ficou retido. Levou-se o papel para estufa a 105 °C por 2 horas. Retirou-se o papel filtro, deixou-se esfriar em um dessecador e foi pesado novamente (BRASIL, 2008). A porcentagem das substâncias insolúveis foi calculada usando a Equação 6.

$$\text{SI (\%)} = \frac{m_{cr} - m_{tc}}{m_a} \times 100 \quad (6)$$

Em que  $m_{cr}$  é a massa do cadinho com resíduo,  $m_{tc}$  é a massa da tara do cadinho e  $m_a$  é a massa da amostra de sabão. Todas as massas foram utilizadas em gramas.

#### 4.3 PREPARO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

Optou-se por trabalhar com a APS a fim de que não houvesse interferentes presentes na APR nas leituras de redução do teor de óleos e graxas (TOG) e da salinidade.

Para a preparação da água produzida sintética utilizou-se o petróleo bruto do Campo de Tangará (Ponto de fluidez de 24 °C, grau API de 12,78, densidade relativa de 0,9807 e viscosidade de 1298,5 cP), pois o mesmo encontrava-se fluido em temperatura ambiente. Já o petróleo presente na água produzida real, do Campo de Araçás (Ponto de fluidez de 32 °C, grau API de 31,12, densidade relativa de 0,8034 e viscosidade de 897 cP), é sólido na mesma temperatura, o que dificulta sua diluição na água. Ambos os óleos são provenientes da Bacia do Recôncavo baiano.

A metodologia utilizada para o preparo foi semelhante à de Souza *et al.* (2020). Inicialmente pesou-se cerca de 1 g de petróleo bruto em um béquer de 1000 mL. Em seguida, para se obter uma salinidade em torno de 55000 mg/L, utilizou-se a proporção de (10:1) de NaCl e CaCl<sub>2</sub>, mediu-se 25 g de NaCl (Dinâmica, 99%) e 2,5 g de CaCl<sub>2</sub> (Dinâmica, 99%), transferiu-se para o béquer, e adicionou-se 500 mL de água destilada. O béquer foi levado para um ultrassom Tecnal, modelo Ultronique Q 3.0/40A, por 180 minutos para solubilizar o óleo na água. Sabendo-se que haveria muitas perdas do óleo no béquer, a quantidade de óleo colocada na preparação da APS foi muito maior do que o TOG desejado, na faixa de 2 a 565 mg/L, citada por Piemonte et al. (2015) como valores encontrados em águas produzidas.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

A determinação do teor de óleos e graxas da água produzida foi realizada antes e depois da aplicação do tratamento com a microemulsão, utilizando um espectrofotômetro de UV-visível de marca Biospectro, modelo SP-220. O procedimento experimental utilizado foi adaptado do método 5520 C do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, que consiste em duas etapas; a primeira é a construção da curva de calibração utilizando hexano como solvente, e a segunda é a extração do óleo da água

produzida para posterior leitura da absorvância utilizando hexano como fase solvente (APHA, 1976).

#### **4.4.1 Construção das curvas de calibração**

Para a confecção da curva de calibração, escolheu-se 11 concentrações conhecidas de petróleo para fazer os pontos da curva, que foram: 7, 16, 32, 50, 85, 100, 120, 150, 180, 210 e 420 mg/L.

Para a preparação da solução estoque (mãe) de 420 mg/L, mediu-se 0,1050 g de petróleo bruto e diluiu-se em hexano (Synth, 95%). Em seguida, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL; o balão foi aferido e homogeneizado.

Para a preparação das soluções padrões dos demais pontos da curva foram feitos os seguintes procedimentos: Calculou-se através da fórmula de diluição o volume da solução estoque a ser diluída. Em seguida, com auxílio de uma pipeta graduada, mediu-se o volume da solução estoque e transferiu-se para um balão volumétrico de 25 mL; aferiu-se com hexano e homogeneizou-se.

Após o preparo, as soluções padrões foram analisadas, uma a uma, no espectrofotômetro de UV-Vis, no comprimento de onda de 244 nm, selecionado previamente após análises das bandas dos comprimentos de onda do óleo, e foi lida a absorvância correspondente a cada solução. Com os resultados da absorvância, plotou-se os pontos do gráfico (concentração x absorvância), gerando a curva de calibração.

Durante a realização deste trabalho foram confeccionadas duas curvas de calibração, uma para o petróleo utilizado na água produzida sintética, o óleo do Campo de Tangará e a outra curva, para o petróleo da água produzida real, o óleo do Campo de Araçás, ambos localizados na Bacia do Recôncavo baiano.

#### **4.4.2 Extração do óleo da água produzida**

Para a extração do óleo da água produzida colocou-se 80 mL da amostra da água em um funil de decantação de 250 mL e adicionou-se 0,3 mL de HCl concentrado para reduzir o  $\text{pH} < 2$ . Em seguida, acrescentou-se 8 mL de hexano. O funil foi agitado manualmente por 2 minutos, e deixado em repouso por 1 minuto a fim de haver a separação de fases. Com as fases separadas, removeu-se a água e recuperou-se o hexano.

Filtrou-se o hexano, com o auxílio de um funil comum e papel de filtro qualitativo, em 0,5 g de sulfato de sódio anidro, para remover qualquer gotícula de água residual.

A amostra extraída foi levada para análise no espectrofotômetro de UV-visível, colocada em uma cubeta de quartzo e a absorbância foi lida no comprimento de onda de 244 nm. Com a equação da reta da curva de calibração e o valor da absorbância, conseguiu-se calcular o valor do teor de óleos e graxas de cada amostra.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DA SALINIDADE

A salinidade refere-se à quantidade total de sais minerais dissolvidos na água e pode ser determinada pelos sólidos dissolvidos totais e pela condutividade elétrica ( $\mu\text{mhos/cm}$ ,  $\text{dS/m}$ ,  $\text{mS/cm}$  ou  $\mu\text{S/cm}$ ) (BAGLEY, AMACHER, POE, 1997).

Para a determinação da condutividade utilizou-se o condutímetro da marca LAB1000, modelo mCA-150, previamente calibrado. A análise foi realizada em triplicata. A condutividade foi expressa na unidade  $\text{mS/cm}$ .

A partir do resultado da condutividade calcula-se o valor da salinidade da água através da Equação 7.

$$S = \frac{C \text{ (mS/cm)}}{0,0017} \quad (7)$$

Em que S é a salinidade em  $\text{mg/L}$  e C é a condutividade elétrica em  $\text{mS/cm}$ .

#### 4.6 CONSTRUÇÃO DE DIAGRAMAS DE MICROEMULSÃO PSEUDOTERNÁRIOS

A escolha dos componentes utilizados para a construção dos diagramas de microemulsão foi feita a partir de um estudo bibliográfico. Foi fixado a fase apolar, o cotensoativo e a razão C/T para todos os diagramas de acordo com a literatura, o tensoativo e a fase polar foram variados e testados a fim de chegar em uma composição final com melhor desempenho possível.

O hexano foi escolhido como fase apolar devido a sua solvência e a sua rápida evaporação, assim como no trabalho de Dantas *et al.* (2018). Como cotensoativo optou-se por utilizar o 1-butanol, pois segundo Dantas *et al.* (2003) é o cotensoativo que

melhor se adapta ao sistema de extração, uma vez que permite a formação de uma maior região de microemulsão, outros autores como Dantas *et al.* (2009), Dantas *et al.* (2010), Ye *et al.* (2017) e Dantas *et al.* (2018) também optaram pelo 1-butanol. A razão C/T utilizada foi de 4, pois segundo Dantas *et al.* (2003) foi a razão que obteve maior região de microemulsão, outros autores como Dantas *et al.* (2009) e Dantas *et al.* (2018) também utilizaram a mesma razão.

Com relação ao tensoativo, como já foi dito na seção 4.2 desse trabalho, foram escolhidos o sabão de coco, o de girassol e o de soja, por possuírem como matérias-primas óleos facilmente encontrados em quantidade significativa na região nordeste do Brasil (SILVA, 2008). Como fase polar, utilizou-se água destilada e água salina a 2% de NaCl, como utilizada por Dantas *et al.* (2003) e Dantas *et al.* (2018).

A construção dos diagramas pseudoternários para obtenção das regiões de formação de sistemas microemulsionados nesse trabalho foram realizados por meio de testes com misturas, fixando como fase apolar, o hexano (Dinâmica, 98,5%), 1-butanol (Sigma-Aldrich, 99%) como cotensoativo e razão cotensoativo/tensoativo (C/T) igual a 4, variando o tensoativo em sabão de coco, sabão de girassol e sabão de soja, e variando a fase aquosa em água destilada ou água salina a 2% de NaCl.

Para a construção do diagrama foi utilizada a metodologia de Ferreira *et al.* (2018), onde foi fixada a massa da mistura C/T e óleo, e titulou-se com água destilada. Inicialmente partiu-se do ponto com 0% óleo e 100% C/T, variando-se de 10 em 10%, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Composição dos pontos de microemulsão para razão C/T = 4.

<b>RAZÃO C/T = 4</b>					
<b>BASE DE CÁLCULO = 2 gramas</b>					
<b>PONTO</b>	<b>C/T (%)</b>	<b>ÓLEO (%)</b>	<b>C (g)</b>	<b>T (g)</b>	<b>O (g)</b>
1°	100	0	1,6000	0,4000	0,0000
2°	90	10	1,4400	0,3600	0,2000
3°	80	20	1,2800	0,3200	0,4000
4°	70	30	1,1200	0,2800	0,6000
5°	60	40	0,9600	0,2400	0,8000
6°	50	50	0,8000	0,2000	1,0000
7°	40	60	0,6400	0,1600	1,2000
8°	30	70	0,4800	0,1200	1,4000
9°	20	80	0,3200	0,0800	1,6000
10°	10	90	0,1600	0,0400	1,8000



11°            0            100            0,0000   0,0000   2,0000

T = Massa de tensoativo; C = Massa de cotensoativo; O = Massa de óleo; C/T = Porcentagem de C/T;  
ÓLEO = Porcentagem de óleo.

#### 4.7 SELEÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO

Para a escolha do diagrama pseudoternário foram realizados testes de aplicação do tratamento na APS para avaliar qual diagrama apresenta maior redução do TOG e da salinidade, respectivamente. Selecionou-se um ponto em comum da região de microemulsão dos diagramas e foram estabelecidas as seguintes condições: temperatura de 25 °C, tempo de contato entre a microemulsão e a APS de 10 minutos, com uma porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS, essas condições foram baseadas no trabalho de Souza *et al.* (2020). Os testes foram feitos em triplicata.

##### 4.7.1 Seleção do ponto para aplicação no tratamento

Para seleção do ponto a ser aplicado nos experimentos, utilizou-se um planejamento experimental de misturas conhecido como D-ótimo, com restrições inferiores e superiores de composição, no intuito de avaliar a maior área possível da região de microemulsão.

#### 4.8 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

A fim de conhecer as melhores condições para realizar o tratamento da água produzida, como porcentagem de microemulsão a ser utilizada, tempo de contato entre a microemulsão e a água produzida e a temperatura do tratamento, realizou-se um planejamento experimental do tipo fatorial completo, também conhecido como delineamento composto central (DCC).

##### 4.8.1 Planejamento fatorial completo

Inicialmente, elaborou-se uma matriz de planejamento experimental do tipo fatorial completo com combinações para três variáveis: tempo de contato (minutos),

temperatura (°C) e porcentagem de microemulsão (%), com repetição do ponto central, como representado na Tabela 8.

Tabela 8. Matriz do planejamento experimental.

<b>ENSAIO</b>	<b>TEMPO DE CONTATO (min)</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>MICROEMULSÃO (%)</b>
<b>1</b>	10	25	10
<b>2</b>	30	25	10
<b>3</b>	10	45	10
<b>4</b>	30	45	10
<b>5</b>	10	25	30
<b>6</b>	30	25	30
<b>7</b>	10	45	30
<b>8</b>	30	45	30
<b>9</b>	20	35	20
<b>10</b>	20	35	20
<b>11</b>	20	35	20

A matriz de planejamento experimental apresentada na Tabela 8 tem como variáveis respostas a redução do teor de óleos e graxas e a redução da salinidade. As faixas de temperatura foram escolhidas com base no trabalho de Souza *et al.* (2020). Já para as faixas da variável tempo, optou-se por um intervalo abaixo de 30 minutos, já que para um intervalo de 30 a 90 minutos, o tempo não foi uma variável influente no trabalho citado acima. E para minimizar a quantidade de microemulsão utilizada, optou-se por um intervalo até 30%.

#### 4.8.1.1 Aplicação do tratamento na água produzida sintética

Os experimentos foram realizados aleatoriamente objetivando diminuir os efeitos dos fatores externos que não foram considerados no planejamento.

Para aplicar o tratamento, calculou-se a quantidade de microemulsão e água produzida sintética (APS) usados para cada ensaio. A fim de assegurar o volume de água necessário ao fim de cada experimento, 80 mL, adotou-se a massa de 100 g de APS a ser usada em todos os ensaios, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Proporções de microemulsão e água produzida sintética utilizadas nos ensaios.

PORCENTAGEM		MASSA	
MICROEMULSÃO (%)	APS (%)	MICROEMULSÃO (g)	APS (g)
10	90	11,1111	100,0000
20	80	25,0000	100,0000
30	70	42,8571	100,0000

APS = Água produzida sintética.

Após os cálculos das massas da microemulsão e água produzida sintética, calculou-se as massas do tensoativo, cotensoativo, óleo e água utilizadas para formular as microemulsões aplicadas em cada ensaio.

Depois de medir todas as massas, os componentes das microemulsões foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético da marca Nova Instruments, modelo NI1102 e barra magnética. Em seguida, a água produzida sintética teve sua massa medida e transferida para um Erlenmeyer de 500 mL e colocada dentro do banho ultratermostático da marca Solab, modelo SL152. Sob a temperatura definida para cada ensaio, aguardou-se cerca de 30 minutos para a APS atingir a temperatura do banho e adicionou-se a microemulsão. Agitou-se o Erlenmeyer manualmente por 1 minuto, com o intuito de que a microemulsão entrasse em contato com toda a água, e deixou-se em repouso, até atingir o tempo definido para cada ensaio. Em seguida, a mistura foi levada para um funil de decantação, foi aguardado 1 minuto para haver a separação da água produzida sintética e da microemulsão, recuperando a água que fica na parte inferior do funil.

#### 4.8.1.2 Obtenção de modelos matemáticos

Os valores experimentais obtidos para a redução do teor de óleos e graxas e para a redução da salinidade foram analisados estatisticamente no *software Statistica®*, versão 7, por meio de regressão múltipla. Com a análise estatística, é possível verificar os fatores que afetam as respostas de forma linear e suas interações, observando quais fatores obtiveram um valor de p menor que 0,05 para obter o nível de confiança de 95%. Em seguida, foi realizada uma análise de variância (ANOVA). Na ANOVA, se F calculado

for maior que F tabelado, pode-se afirmar que o modelo matemático obtido na regressão múltipla é estatisticamente significativo. O modelo matemático usado para 3 variáveis independentes pode ser representado pela Equação 8.

$$Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \beta_3X_3 + \beta_{12}X_1X_2 + \beta_{13}X_1X_3 + \beta_{23}X_2X_3 + \beta_{123}X_1X_2X_3 + \varepsilon \quad (8)$$

Onde,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são as variáveis independentes.  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$  e  $\beta_{123}$  são os coeficientes de regressão e  $\varepsilon$  é o componente do erro experimental. E  $Y$  é a variável de resposta. Em seguida, verificou-se se a equação matemática era estatisticamente significativa, utilizando a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%, e plotou-se a superfície de resposta e as curvas de nível.

#### 4.8.2 Reutilização da microemulsão

Com os resultados do planejamento experimental fatorial completo, após obter as melhores condições do tratamento da água produzida sintética para redução simultânea do TOG e salinidade: tempo, temperatura e porcentagem de microemulsão, a fim de verificar a capacidade de reutilização da microemulsão, a mesma foi recuperada para ser aplicada em outra amostra de APS. O processo foi repetido algumas vezes, até a microemulsão se desestabilizar ou não apresentar mais volume suficiente para realizar o tratamento.

Para reutilizar a microemulsão, a mesma foi coletada na parte superior do funil de decantação onde ocorreu a separação após o tratamento da APS, desprezando o volume da superfície de contato entre a microemulsão e a APS. Em seguida foi centrifugada por 2 minutos, na centrífuga de marca Daiki, modelo DT-4500, a uma rotação de 4000 rpm antes de cada novo tratamento. Caso a microemulsão continue translúcida, a mesma pode ser reutilizada, pois é um indicativo de estabilidade.

#### 4.9 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL

A água produzida foi coletada na área de produção de uma indústria de extração de petróleo, localizada no Campo de Araçás, no Recôncavo baiano. A água foi armazenada em bombonas plásticas. Coletou-se cerca de 10 L de água divididos em 2

recipientes e foram armazenados sob refrigeração a 15 °C. Esperou-se alguns dias para realização das análises a fim de haver separação gravitacional entre a água produzida e o óleo.

A seleção das análises para a caracterização dessa água foi baseada no que Souza (2017) considerou como quantidade mínima e essencial de parâmetros analisados. Tais parâmetros são: teor de óleos e graxas (TOG), pH, sólidos em suspensão, condutividade e salinidade.

#### **4.9.1 Teor de óleos e graxas**

A análise do teor de óleos e graxas da água produzida real foi realizada de acordo com a seção 4.4 desse trabalho, antes e depois do tratamento.

#### **4.9.2 pH**

A determinação do pH foi realizada por meio do equipamento pHmetro da marca TECNOPON, modelo mPA-210, previamente calibrado. A análise foi realizada em triplicata.

#### **4.9.3 Sólidos em suspensão**

Para determinar a concentração de sólidos em suspensão utilizou-se o método gravimétrico, método 2450 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Inicialmente, mediu-se 250 mL de água em uma proveta, e filtrou-se a vácuo com auxílio de uma bomba de marca PRISMATEC, modelo 131, utilizando papel filtro quantitativo faixa preta que teve sua massa medida inicialmente seco. Após a filtração, o papel de filtro com a cápsula filtrante foi colocado na estufa de marca TECNAL sob uma temperatura de 104 °C, no intervalo de 2 horas. Em seguida, colocou-se em um dessecador por 15 min e o papel filtro novamente teve sua massa medida. O processo foi repetido até que a massa registrada fosse constante. A concentração dos sólidos em suspensão corresponde a diferença entre a massa do papel de filtro após e antes da filtração, como mostra a Equação 9 (APHA, 1976).

$$SS = \frac{(A-B) \cdot 1000}{V} \quad (9)$$

Em que SS são os sólidos em suspensão, em mg/L, A é a massa do papel de filtro com o resíduo, em mg, B é a massa do papel de filtro antes da filtração, em mg e V é o volume filtrado, em mL.

#### **4.9.4 Condutividade e Salinidade**

A análise da condutividade e da salinidade da água produzida real foram realizadas de acordo com a seção 4.5 desse trabalho, antes e depois do tratamento.

#### **4.10 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL**

Para determinar quais as melhores condições, valores das variáveis independentes, que seriam aplicadas no tratamento da água produzida real (APR), analisou-se as curvas de níveis do teor de óleos e graxas e da salinidade no tratamento da água sintética. O tratamento da APR foi realizado como descrito na seção 4.8.1.1 desse trabalho.

---

---

# CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

---

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados experimentais e discussão, de acordo com as metodologias listadas no capítulo 4.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS TENSOATIVOS

A Tabela 10 apresenta os resultados da caracterização dos tensoativos: sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol. Apesar dos sabões não terem sido produzidos para uso em limpeza, o guia de controle de qualidade de produtos cosméticos da ANVISA foi utilizado para avaliar as características dos tensoativos (BRASIL, 2008).

Tabela 10. Caracterização dos tensoativos.

PROPRIEDADE (%)	SABÃO DE COCO		SABÃO DE SOJA		SABÃO DE GIRASSOL	
	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO
Umidade	3,7	± 0,2	4,8	± 0,3	3,9	± 0,5
Teor de álcalis livres	Ausente	-	Ausente	-	Ausente	-
Ácidos graxos totais	72,12	± 0,60	75,01	± 0,45	76,63	± 0,29
Substâncias insolúveis	1,09	± 0,30	1,49	± 0,36	1,98	± 0,47

Como pode ser observado na Tabela 10 os tensoativos analisados, sabão de coco, soja e girassol, apresentaram umidade média de 3,7, 4,8 e 3,9, respectivamente. Segundo a BRASIL (2008), a umidade não deve exceder 10%, pois o elevado percentual de água provoca a fácil dissolução e degradação do sabão. Logo, pode-se concluir que as umidades dos sabões analisados estão dentro dos limites recomendados.

Com relação ao teor de álcalis livres, também segundo BRASIL (2008), deve ser o menor possível, de forma que não ultrapasse o valor máximo de 0,5% de alcalinidade livre em NaOH. Como pode-se observar na Tabela 10, todos os sabões analisados estão ausentes de teor de álcalis livres.

O teor médio de ácidos graxos totais para o sabão de coco, soja e girassol foram de 72,12%, 75,01% e 76,63%, respectivamente. Segundo Mello (1986) quantidades de ácidos graxos superiores a 80% estão relacionadas à adição direta de gordura animal ou óleo vegetal ao sabão, o que provoca a redução da sua qualidade final.

O teor de substâncias insolúveis foi de 1,09% para o sabão de coco, 1,49% para o sabão de soja e 1,98% para o sabão de girassol. As substâncias insolúveis são



componentes minerais e orgânicos, geralmente inertes, utilizados para melhorar a consistência e a aparência do sabão (BRASIL, 1978).

## 5.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para realizar a construção das curvas de calibração seguiu-se a metodologia descrita na seção 4.4.1 desse trabalho. Construiu-se duas curvas de calibração, uma para o óleo utilizado na preparação da APS, proveniente do Campo de Tangará, e a outra curva de calibração foi feita para o óleo contido na APR, proveniente do Campo de Araçás. Ambos os Campos localizados na Bacia do Recôncavo. A Figura 13 representa a curva de calibração para o petróleo do Campo de Tangará, e foi utilizada para determinar o teor de óleos e graxas da água produzida sintética.

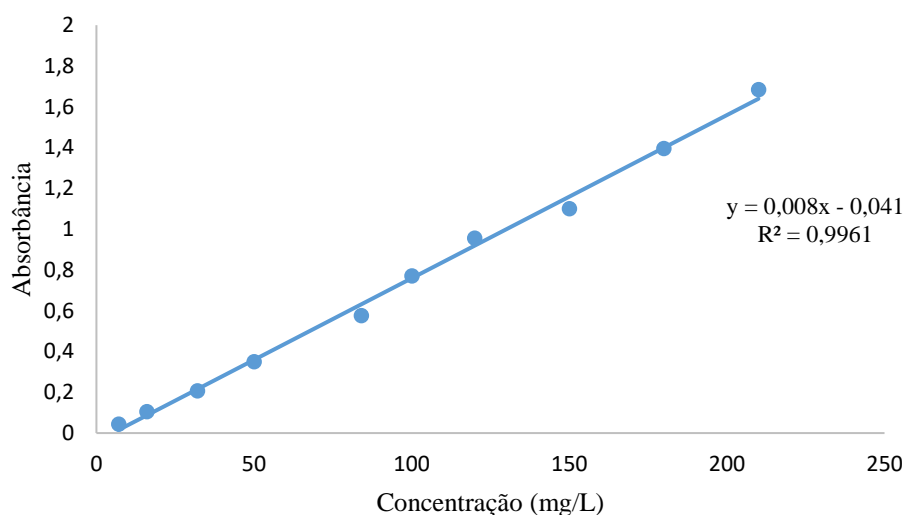


Figura 13. Curva de calibração do petróleo do Campo de Tangará (BA) para determinação do teor de óleos e graxas da água produzida sintética.

O valor do coeficiente de correlação  $R^2$  de uma curva de calibração representa o quão bem os dados foram ajustados ao modelo encontrado, podendo assumir valores de 0 a 1, onde o 0 significa sem ajuste e 1 significa ajuste perfeito (DANTAS et al., 2003). Logo, pode-se afirmar que a curva de calibração confeccionada é eficiente, uma vez que o  $R^2$  é superior a 0,99 e, portanto, próximo de 1.

A Figura 14 representa a curva de calibração para o petróleo do Campo de Araçás, e foi utilizada para determinar o teor de óleos e graxas da água produzida real.

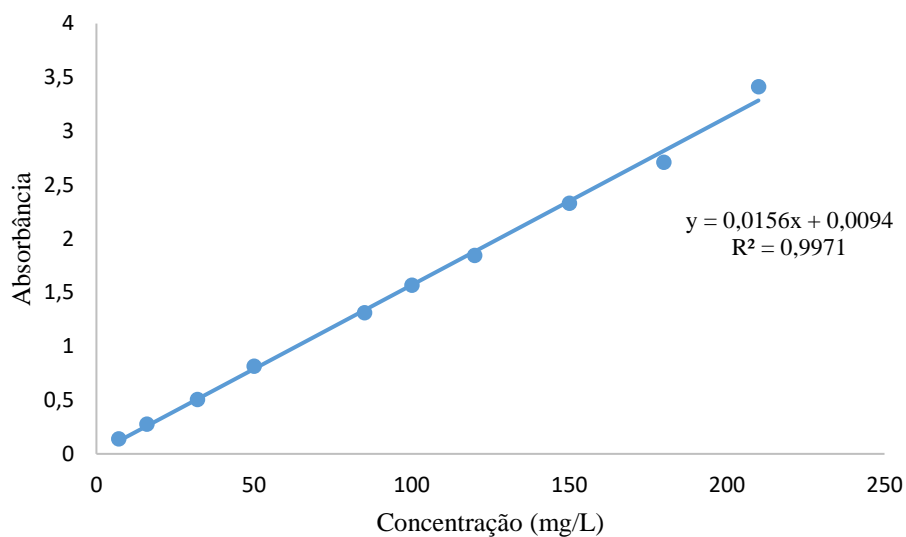


Figura 14. Curva de calibração do petróleo do Campo de Araçás (BA) para determinação do teor de óleos e graxas da água produzida real.

Com relação a segunda curva, com  $R^2$  superior a 0,99, pode-se afirmar que é eficiente, uma vez que é próximo de 1.

### 5.3 DIAGRAMAS DE FASES PSEUDOTERNÁRIOS

Inicialmente, foram construídos diagramas de fases pseudoternário, com  $C/T = 4$ , sabão de coco, sabão de girassol e sabão de soja como tensoativos, 1-butanol como cotensoativo, hexano como fase apolar, variando a fase polar em água destilada e água salina com 2% de NaCl. Os diagramas estão representados nas Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20.

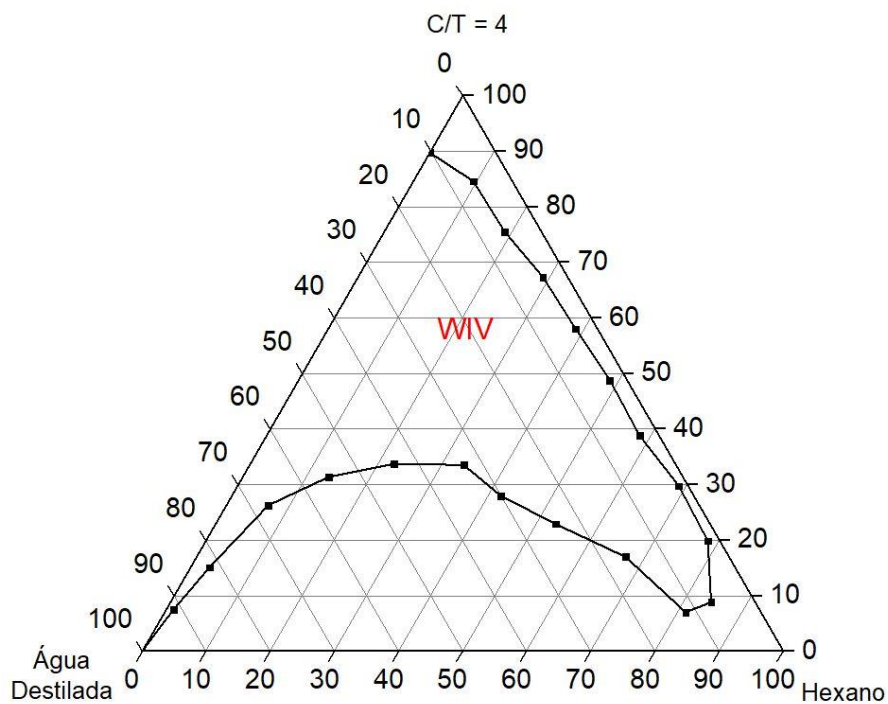


Figura 15. Diagrama de fase  $C/T = 4$ , sabão de coco, 1-butanol, hexano e água destilada.

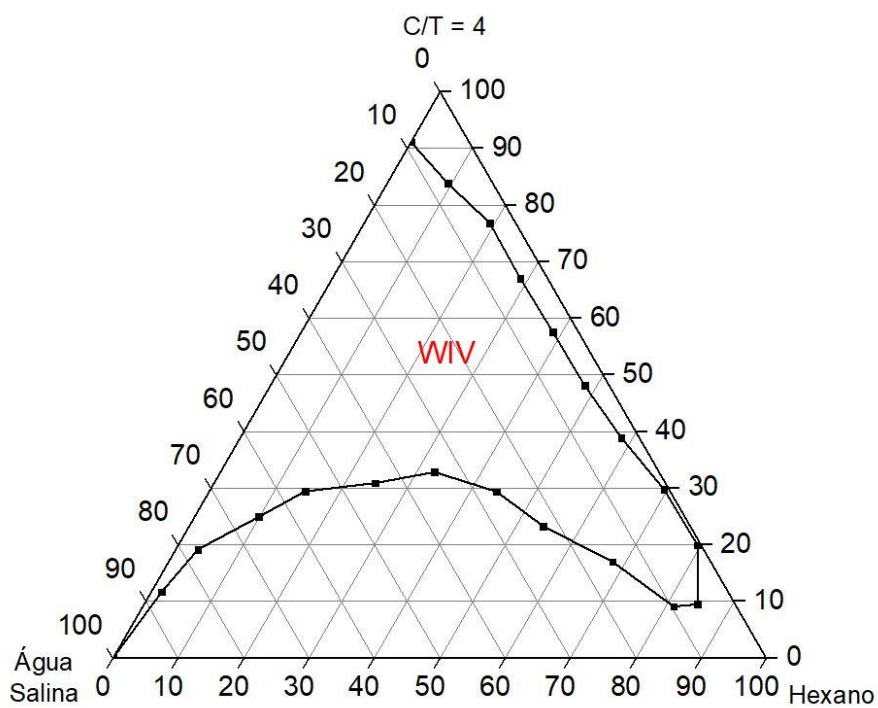


Figura 16. Diagrama de fase  $C/T = 4$ , sabão de coco, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.

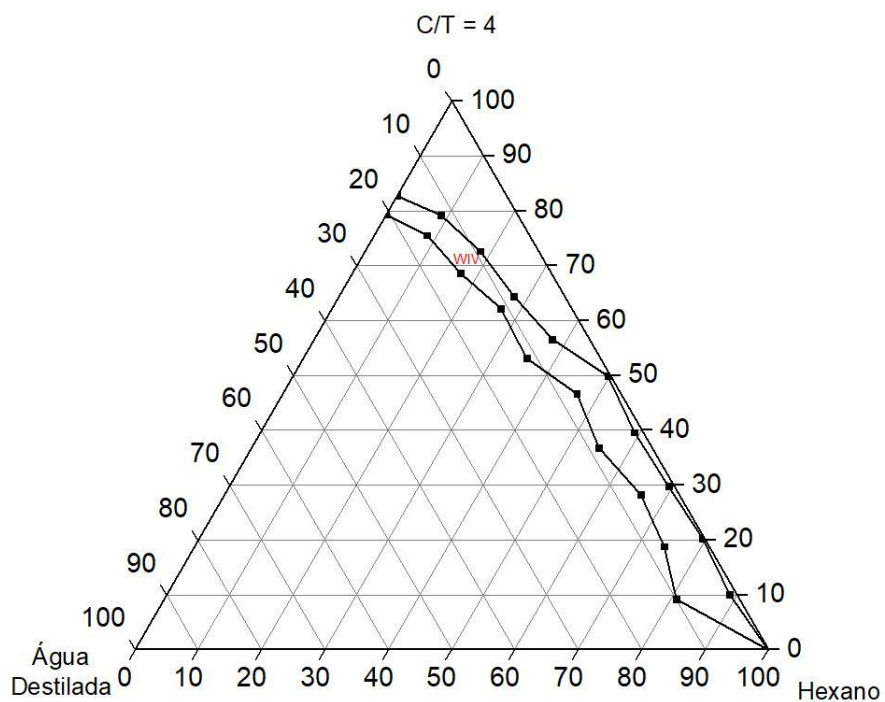


Figura 17. Diagrama de fase  $C/T = 4$ , sabão de girassol, 1-butanol, hexano e água destilada.

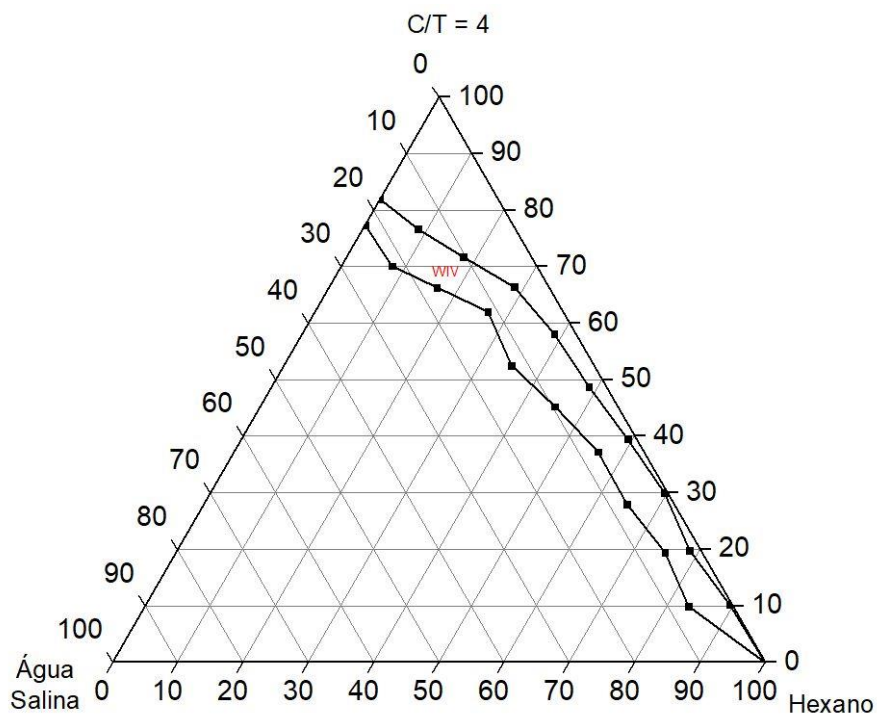


Figura 18. Diagrama de fase  $C/T = 4$ , sabão de girassol, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.

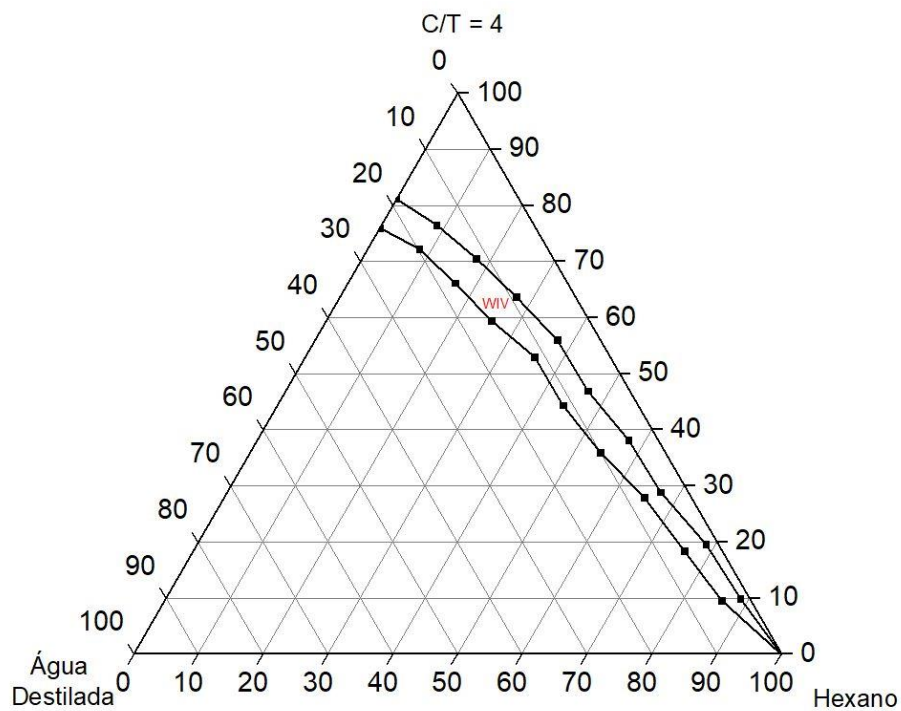


Figura 19. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de soja, 1-butanol, hexano e água destilada.

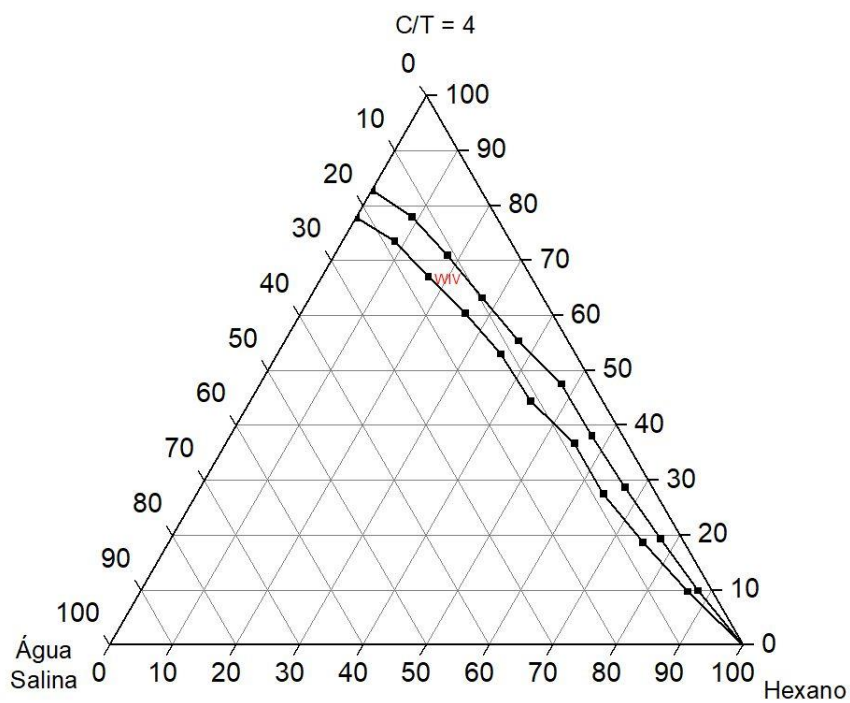


Figura 20. Diagrama de fase C/T = 4, sabão de soja, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.

Como pode ser observado nas Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20, os diagramas de cada tensoativo são bastante similares entre si com relação a área da região de microemulsão, independente da fase aquosa. Porém, dentre todos os tensoativos o de sabão de coco foi o que apresentou maior região de microemulsão (Figura 15 e 16). Isso pode ser atribuído à presença de maior quantidade de ácidos graxos de cadeia carbônica curta no tensoativo proveniente do óleo de coco, o que facilita a interação do mesmo com os demais componentes. Já os diagramas compostos pelos tensoativos a base do óleo de girassol e de soja, respectivamente (Figura 17, 18, 19 e 20), obtiveram região de Winsor IV menores e semelhantes, em razão de possuírem maior quantidade de ácidos graxos de cadeia longa no óleo que deu origem a cada um, como o oléico e linoléico, dificultando a interação com os demais componentes.

#### 5.4 SELEÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO

Para avaliar os efeitos da salinidade da microemulsão na redução do TOG e na redução da salinidade da AP, realizou-se um teste aplicando o tratamento na APS. Selecionou-se um ponto em comum da região de microemulsão de todos os diagramas, que baseado nos resultados do estudo de Souza *et al.* (2020), atendesse duas necessidades: maior quantidade de tensoativo e óleo, respectivamente, para aplicação na água produzida.

O ponto selecionado foi o de 60% C/T, 30% óleo e 10% água destilada ou água salina. O TOG da APS preparada para realizar os testes foi de 167,63 mg/L e a salinidade de 59376,47 mg/L. Foram estabelecidas as seguintes condições para o tratamento: temperatura de 25 °C, tempo de contato entre a microemulsão e a APS de 10 minutos, com uma porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS. Os testes foram feitos em triplicata.

Após aplicação do ponto da microemulsão com a metodologia descrita na seção 4.8.1.1 desse trabalho e análise do teor de óleos e graxas e da salinidade, obteve-se os seguintes resultados (Tabela 11).

Tabela 11. Seleção do diagrama.

TENSOATIVO	FASE AQUOSA	REDUÇÃO DO TOG (%)	DESVIO PADRÃO	REDUÇÃO DA SAL. (%)	DESVIO PADRÃO
Sabão de coco	Água destilada	83,57	± 0,41	43,41	± 0,16
	Água salina 2% de NaCl	88,71	± 0,51	44,96	± 0,13
Sabão de girassol	Água destilada	39,59	± 0,12	23,03	± 0,12
	Água salina 2% de NaCl	42,12	± 0,37	26,02	± 0,09
Sabão de soja	Água destilada	37,43	± 0,45	35,01	± 0,08
	Água salina 2% de NaCl	39,17	± 0,42	38,63	± 0,29

\*SAL. = Salinidade

Como pode-se observar as microemulsões de todos os tensoativos com água salina as reduções do TOG e da salinidade ligeiramente maior do que com a água destilada, isso pode ser explicado pelo fato de já conter sal na sua composição, mesmo que em pequena quantidade. Logo, a microemulsão se torna mais estável quando em contato com a salinidade da água produzida. Isso se dá porque quanto maior a salinidade ocorrerá possivelmente uma transição de fases de Winsor, e se a salinidade já estiver presente, essa transição irá possivelmente reduzir ou não ocorrer (DANTAS *et al.*, 2003).

Também é importante salientar que a maior redução do TOG e salinidade, simultaneamente, no tratamento da APS foi obtida com a microemulsão formulada a partir do tensoativo de sabão de coco. Segundo Gu *et al.* (2020), microemulsões possuem vantagens privilegiadas em tratamentos de substâncias contaminadas com petróleo, pois as mesmas possuem tensão interfacial ultrabaixas e grandes capacidades de solubilização. Tendo em vista os aspectos mencionados, fica perceptível que a microemulsão com sabão de coco conseguiu interagir mais com o petróleo contido na APS e conseqüentemente, reduziu maior quantidade do TOG do que as demais. Por sua vez, a microemulsão formulada a partir do sabão de soja conseguiu interagir mais com o petróleo da APS, reduzindo maior quantidade de TOG do que a microemulsão com sabão de girassol.

#### 5.4.1 Seleção do diagrama

O diagrama selecionado para a aplicação no tratamento da água produzida sintética e real foi o diagrama contendo sabão de coco, como tensoativo, 1-butanol como cotensoativo, hexano como fase oleosa e água salina a 2% NaCl como fase aquosa, com razão C/T = 4, representado pela Figura 17. O mesmo foi selecionado em virtude de ter simultaneamente maior redução de TOG e salinidade que os demais diagramas.

### 5.4.2 Seleção da formulação da microemulsão para aplicação no tratamento

Para seleção da formulação ponto de microemulsão a ser aplicado nos experimentos, utilizou-se um planejamento experimental de misturas conhecido como D-ótimo, com restrições inferiores e superiores de composição. Esse planejamento estabelece os limites de cada componente e analisa se as restrições se encaixam no modelo de L-pseudocomponentes.

Inicialmente, plotou-se um triângulo equilátero com maior área possível dentro da região de microemulsão (Winsor IV), a fim de estabelecer os limites inferiores e superiores de cada componente a ser aplicado no planejamento para misturas D-ótimo. A Figura 21 representa o triângulo inscrito dentro da região de microemulsão.

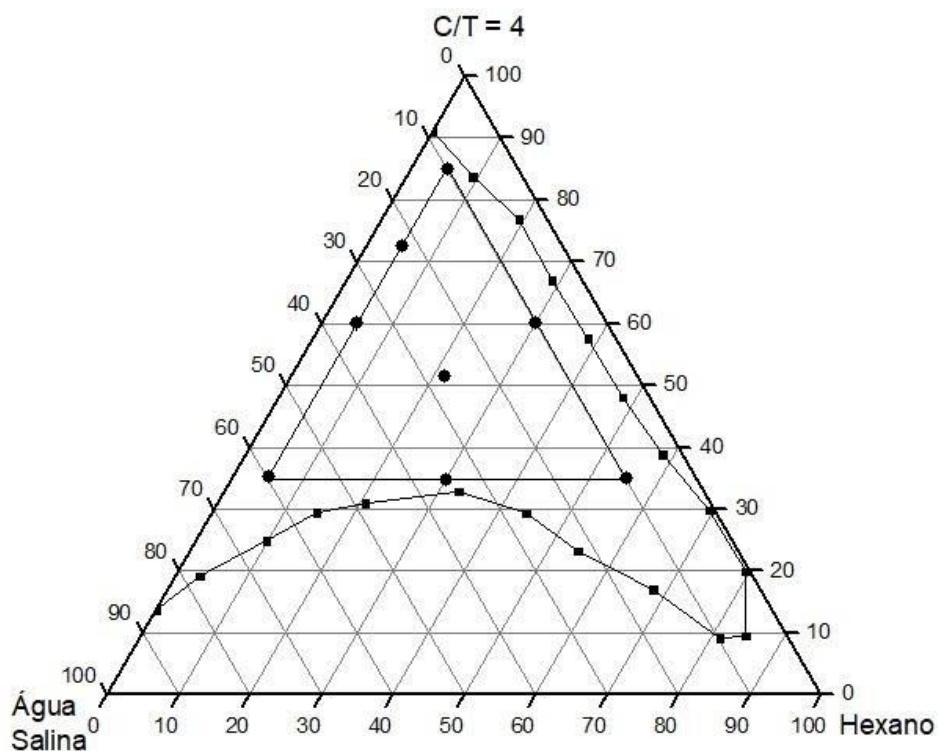


Figura 21. Diagrama de fase com sabão de coco e água salina a 2% de NaCl para aplicação no planejamento D-ótimo.

Como pode ser observado na Figura 21, o triângulo equilátero maior possível dentro da região de microemulsão obteve limites inferiores e superiores de  $35 \leq C/T \leq 85$ ;  $5 \leq O \leq 55$  e  $10 \leq AS \leq 60$ . Assim sendo, avaliou se as restrições inferiores e superiores



se encaixavam no modelo de pseudocomponentes. Para isso, calculou-se o somatório dos limites inferiores, chamado de L (Equação 10).

$$L = \Sigma L_i \quad (10)$$

$$L = 0,35 + 0,05 + 0,10 \quad (11)$$

$$L = 0,50 \quad (12)$$

Em seguida, calculou-se o somatório dos limites superiores, chamado de U (Equação 13).

$$U = \Sigma U_i \quad (13)$$

$$U = 0,85 + 0,55 + 0,60 \quad (14)$$

$$U = 2,00 \quad (15)$$

Quando existe a presença de restrições superiores e inferiores simultaneamente, escolhe-se o modelo L-pseudocomponentes se  $(1 - L) < (U - 1)$ . Logo, optou-se pelos L-pseudocomponentes, já que  $(1 - L) = 0,50$  e  $(U - 1) = 1,00$ , pois o efeito das restrições inferiores na região experimental é maior do que o das restrições superiores (DAL BELLO, 2010).

Em seguida, a matriz de planejamento D-ótimo foi montada (Tabela 12) atribuindo-se o código 1 ao limite superior de cada componente, o código 0 ao limite inferior e o código 0,5 para média dos limites. Os demais códigos obtiveram seus valores reais por interpolação.

Tabela 12. Matriz de planejamento D-ótimo.

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES					
	CODIFICADAS			REAIS		
	X1	X2	X3	C/T	O	A
1	0,0000	1,0000	0,000	0,3500	0,5500	0,1000
2	0,5000	0,5000	0,000	0,6000	0,3000	0,1000
3	0,0000	1,0000	0,000	0,3500	0,5500	0,1000
4	1,0000	0,0000	0,000	0,8500	0,0500	0,1000
5	0,3125	0,3125	0,375	0,5063	0,2062	0,2875
6	0,5000	0,5000	0,000	0,6000	0,3000	0,1000
7	0,5000	0,0000	0,500	0,6000	0,0500	0,3500
8	1,0000	0,0000	0,000	0,8500	0,0500	0,1000
9	0,5000	0,0000	0,500	0,6000	0,0500	0,3500
10	0,7500	0,0000	0,250	0,7250	0,0500	0,2250
11	0,0000	0,5000	0,500	0,3500	0,3000	0,3500
12	0,7500	0,0000	0,250	0,7250	0,0500	0,2250
13	0,0000	0,5000	0,500	0,3500	0,3000	0,3500
14	0,0000	0,0000	1,000	0,3500	0,0500	0,6000

\* Os valores reais das variáveis independentes são frações mássicas.

\*X1 = C/T codificado, X2 = O codificado, X3 = A codificado.

Com as composições bem definidas, realizou-se os cálculos para pesar cada componente para o preparo da microemulsão de cada ensaio e aplicou-se na água produzida sintética de acordo com a metodologia descrita na seção 4.8.1.1 desse trabalho.

Para a aplicação do planejamento D-ótimo foi utilizada uma água produzida sintética com valores iniciais de TOG e de salinidade de 168,28 mg/L e 56035,29 mg/L, respectivamente.

#### 5.4.2.1 Análise estatística para o planejamento D-ótimo na redução do TOG

O planejamento de misturas D-ótimo foi utilizado para selecionar o ponto a ser aplicado nos experimentos. Na Tabela 13 são apresentados os resultados experimentais obtidos no planejamento D-ótimo após o tratamento da água produzida sintética para a redução do TOG.

Tabela 13. Planejamento D-ótimo com resultados para variável resposta:  
redução do TOG.

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES						VARIÁVEL RESPOSTA	
	CODIFICADAS			REAIS			TOG	
	X1	X2	X3	C/T	O	A	REAL (mg/L)	REDUÇÃO (%)
1	0,0000	1,0000	0,000	0,3500	0,5500	0,1000	72,57	55,28
2	0,5000	0,5000	0,000	0,6000	0,3000	0,1000	24,63	84,82
3	0,0000	1,0000	0,000	0,3500	0,5500	0,1000	73,71	54,58
4	1,0000	0,0000	0,000	0,8500	0,0500	0,1000	7,58	95,33
5	0,3125	0,3125	0,375	0,5063	0,2062	0,2875	50,76	68,72
6	0,5000	0,5000	0,000	0,6000	0,3000	0,1000	23,56	85,48
7	0,5000	0,0000	0,500	0,6000	0,0500	0,3500	45,32	72,07
8	1,0000	0,0000	0,000	0,8500	0,0500	0,1000	7,92	95,12
9	0,5000	0,0000	0,500	0,6000	0,0500	0,3500	42,37	73,89
10	0,7500	0,0000	0,250	0,7250	0,0500	0,2250	15,72	90,31
11	0,0000	0,5000	0,500	0,3500	0,3000	0,3500	86,71	46,57
12	0,7500	0,0000	0,250	0,7250	0,0500	0,2250	17,90	88,97
13	0,0000	0,5000	0,500	0,3500	0,3000	0,3500	95,55	41,12
14	0,0000	0,0000	1,000	0,3500	0,0500	0,6000	111,52	31,28

\* Os valores reais das variáveis independentes são frações mássicas.

\*X1 = C/T codificado, X2 = O codificado, X3 = A codificado.

Os valores de redução do TOG variaram de 31,28 a 95,33%, e os valores reais variaram de 111,52 a 7,58 mg/L. Os TOG dos ensaios 2, 4, 6, 8, 10 e 12 estão dentro do valor máximo para descarte no mar estabelecido pelo órgão ambiental brasileiro, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que impõe média diária máxima de 42 mg/L e média mensal de 29 mg/L (BRASIL, 2007). Também está dentro da norma americana da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA), que são semelhantes aos valores brasileiros, e pelas normas da Comissão OSPAR, que estipulam o valor máximo de TOG de 30 mg/L (USEPA, 1996 e OSPAR Commission, 2015). Assim sendo, diferentes composições das microemulsões utilizadas mostraram-se eficazes na redução do TOG.

O gráfico de Pareto é um recurso utilizado na estatística que permite colocar os dados em uma ordem hierárquica, ajudando a identificar e avaliar os parâmetros e as iterações mais significativas sobre a variável de resposta considerada em um processo. Um valor positivo no diagrama de Pareto indica que o referido fator influencia a resposta analisada aumentando-a. Da mesma forma, um valor negativo referente a um parâmetro analisado, significa que tal variável contribui no sentido de diminuir o valor esperado para

a resposta analisada (SILVA *et al.*, 2015). A Figura 22 representa o gráfico de Pareto para a variável TOG do planejamento de misturas D-ótimo.

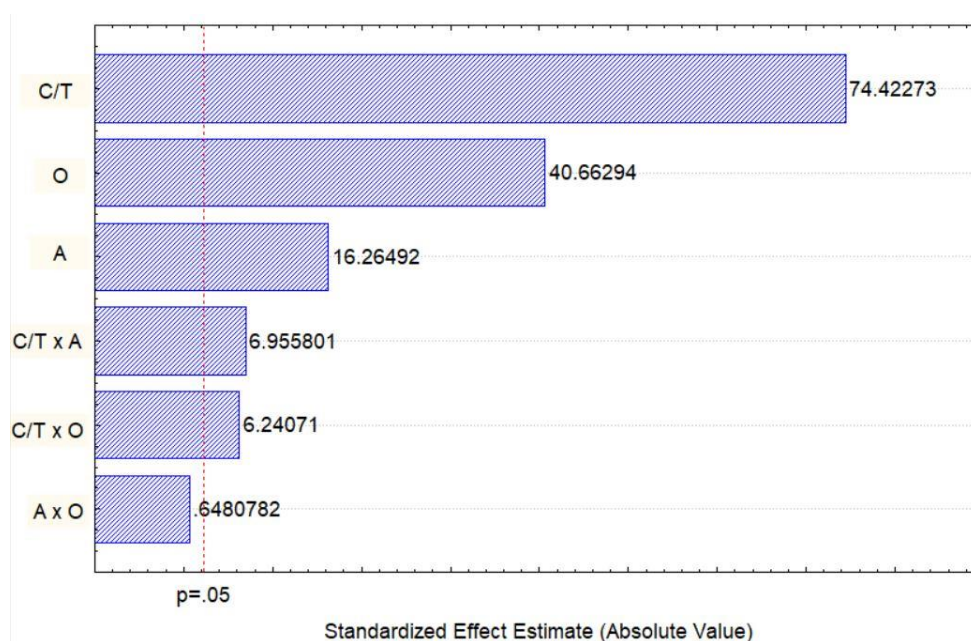


Figura 22. Gráfico de Pareto para a variável TOG do planejamento de misturas D-ótimo.

O gráfico de Pareto (Figura 22) mostra que o efeito C/T na redução do TOG foi substancial, semelhante ao trabalho de Souza *et al.* (2020), onde o aumento do C/T levou a um aumento de eficiência. Isso pode ser atribuído à concentração do tensoativo, visto que o aumento da concentração do tensoativo aniônico tende a aumentar a eficiência da extração (PASINI, 2014). Pode-se observar também que o segundo componente que mais afeta a eficiência da redução do TOG é o aumento da fase oleosa. Isso pode ser atribuído à afinidade do óleo com o petróleo, pois em uma extração líquido-líquido, o solvente deve ter afinidade pelo óleo para que possa ser removido, seguindo o princípio geral de que semelhante dissolve semelhante. Além disso, entre as interações, a que apresentou maior efeito foi o contato entre C/T e água, aumentando a eficiência na mesma proporção entre C/T e óleo, seguido da água e óleo.

A análise estatística do planejamento D-ótimo também possibilitou a obtenção de um modelo matemático. Foi possível por regressão obter os parâmetros desse modelo (Tabela 14).

Tabela 14. Coeficientes do planejamento D-ótimo para redução de teor de óleos e graxas.

FATORES	COEFICIENTES	ERRO PADRÃO	TESTE T	P- VALOR	LIM. INF. CONF.	LIM. SUP. CONF.
C/T	95,85010	1,287914	74,42273	0,000000	92,8802	98,82003
Óleo	54,90120	1,350153	40,66294	0,000000	51,7877	58,01466
Água	30,79799	1,893523	16,26492	0,000000	26,4315	35,16446
C/TxÓleo	39,48141	6,326428	6,24071	0,000248	24,8926	54,07017
C/TxÁgua	44,31579	6,371055	6,95580	0,000118	29,6241	59,00747
ÓleoxÁgua	4,44242	6,854752	0,64808	0,535088	-11,3647	20,2495

A Equação 16 é o modelo matemático ( $R^2 = 99,50\%$ ) obtido em termos das variáveis independentes codificadas na redução do teor de óleos e graxas. O resultado do coeficiente de determinação para o modelo (0,9950) indica que 99,50% da variação da redução do TOG pode ser explicada pelo modelo.

$$R_T = 95,85 \cdot C/T + 54,90 \cdot O + 30,80 \cdot A + 39,48 \cdot C/T \cdot O + 44,32 \cdot C/T \cdot A + 4,44 \cdot O \cdot A \quad (16)$$

Em que  $R_T$  é a redução do TOG (%), C/T é cotensoativo/tensoativo, O é o óleo e A é a água. Vale salientar que as variáveis independentes a serem substituídas no modelo devem estar codificadas. A validade do modelo foi avaliada pela análise de variância ANOVA (Tabela 15), que possibilita verificar se a Equação 16 obtida por regressão é estatisticamente significativa.

Tabela 15. ANOVA do planejamento D-ótimo para redução de teor de óleos e graxas.

FONTES	G.L.	SQ	QM	F CAL	F TAB	P-VALOR
Modelo	5	5831,793	1166,359	318,2092	3,6875	< 0,000001
Erro total	8	29,323	3,665			
Falta de ajuste	2	11,433	5,716	1,9172	5,1433	0,010072
Erro puro	6	17,890	2,982			
Total	13	5861,116	450,855			

\* G.L. = Grau de liberdade, SQ = Soma dos quadrados, QM = Quadrados médios, CAL = Calculado, TAB = Tabelado.

A Tabela 15 apresenta os resultados da ANOVA da regressão. Os efeitos considerados significantes são aqueles que possuem um p-valor menor que 0,05. Conforme a Tabela 15, o p-valor do modelo é menor que 0,05 e os valores do Teste F realizado indicam que F calculado ( $F_{\text{calc}} = 318,2092$ ) é maior que F tabelado ( $F_{\text{tab}} = 3,6875$ ), por aproximadamente 165 vezes. Assim sendo, pode-se concluir que o modelo matemático resultante é estatisticamente significativo.

Já com relação ao teste da falta de ajuste, o F calculado precisa ser menor que o F tabelado. No caso em questão, o F calculado da falta de ajuste ( $F_{\text{calc}} = 1,9172$ ) é menor que o F tabelado ( $F_{\text{tab}} = 5,1433$ ). Isso significa que não houve falta de ajuste, o que explica o porquê do  $R^2$  ser alto, próximo a 100%. Uma vez que o modelo obtido por regressão é estatisticamente significativo podem ser plotadas as curvas de níveis (Figura 23).

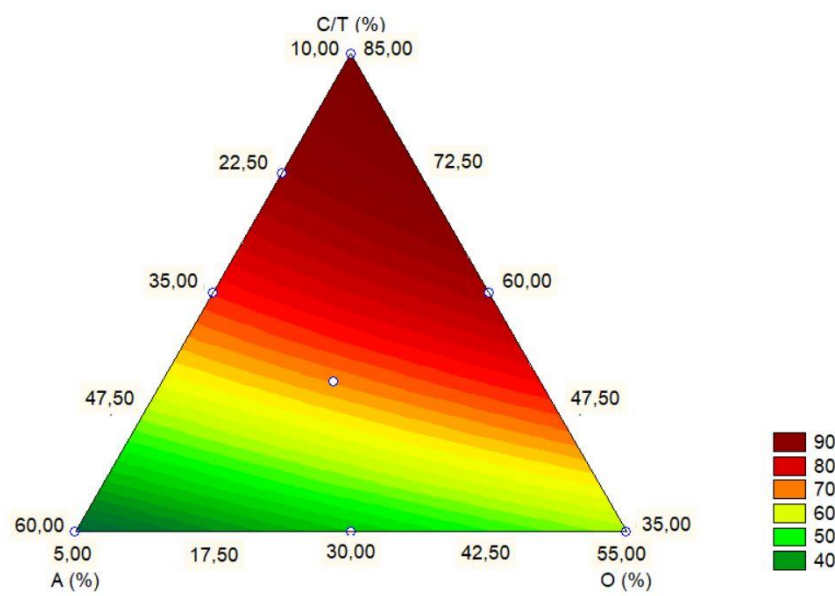


Figura 23. Representação das curvas de nível para as variáveis com relevância estatística do TOG.

Analisando as curvas de nível para a redução do TOG (Figura 23) pode-se afirmar que composições com baixas porcentagens de C/T (35 a 47,50%) e altas porcentagens de água (47,50 a 60%) resultam em reduções na faixa de 40 a 50% para o TOG. Para as composições com altas porcentagens de C/T (72,50 a 85%) e baixas porcentagens de óleo (5 a 17,50%) obtêm-se reduções na faixa de 90%. Para as composições com altas porcentagens de óleo (42,50 a 55%) e altas porcentagens de água (47,50 a 60%), as

reduções foram na faixa de 50 a 70%. Conclui-se que quanto maior a quantidade de C/T e óleo, maiores as reduções do TOG.

Vários fatores influenciam diretamente na eficiência da extração da microemulsão, tais como composição da microemulsão, concentração dos componentes, tempo de exposição, temperatura de extração, entre outros. Sabendo-se que, nessa extração, a microemulsão desempenha o papel de solvente, deve haver uma concentração adequada de seus componentes principais para interagir com o alvo e alcançar uma extração mais eficiente (AMIRI-RIGI e ABBASI, 2019).

#### 5.4.2.2 Análise estatística para o planejamento D-ótimo na redução da salinidade

O planejamento de misturas D-ótimo foi utilizado para selecionar o ponto a ser aplicado nos experimentos, com o intuito de avaliar a maior área possível da região de microemulsão. Na Tabela 16 são apresentados os resultados experimentais obtidos no planejamento D-ótimo após o tratamento da água produzida sintética para a redução da salinidade em cada ensaio.

Tabela 16. Planejamento D-ótimo com resultados para variável resposta: redução da salinidade.

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES						VARIÁVEL RESPOSTA	
	CODIFICADAS			REAIS			SALINIDADE	
	X1	X2	X3	C/T	O	A	REAL (mg/L)	REDUÇÃO (%)
1	0,0000	1,0000	0,000	0,3500	0,5500	0,1000	41987,24	25,07
2	0,5000	0,5000	0,000	0,6000	0,3000	0,1000	37022,52	33,93
3	0,0000	1,0000	0,000	0,3500	0,5500	0,1000	42704,49	23,79
4	1,0000	0,0000	0,000	0,8500	0,0500	0,1000	30673,72	45,26
5	0,3125	0,3125	0,375	0,5063	0,2062	0,2875	40261,36	28,15
6	0,5000	0,5000	0,000	0,6000	0,3000	0,1000	37829,42	32,49
7	0,5000	0,0000	0,500	0,6000	0,0500	0,3500	38854,87	30,66
8	1,0000	0,0000	0,000	0,8500	0,0500	0,1000	30965,10	44,74
9	0,5000	0,0000	0,500	0,6000	0,0500	0,3500	38557,88	31,19
10	0,7500	0,0000	0,250	0,7250	0,0500	0,2250	34209,54	38,95
11	0,0000	0,5000	0,500	0,3500	0,3000	0,3500	43797,18	21,84
12	0,7500	0,0000	0,250	0,7250	0,0500	0,2250	34019,02	39,29
13	0,0000	0,5000	0,500	0,3500	0,3000	0,3500	43640,28	22,12
14	0,0000	0,0000	1,000	0,3500	0,0500	0,6000	48268,80	13,86

Os valores da redução de salinidade variaram de 13,86 a 45,26% e os valores reais variaram de 48268,80 a 30673,72 mg/L. As maiores reduções de salinidade foram as dos pontos 4 e 6, com os valores reais próximo a salinidade encontrada no mar, cerca de 30000 mg/L. Assim sendo, as composições das microemulsões utilizadas mostraram-se eficazes na redução da salinidade.

Como dito anteriormente, vários fatores influenciam diretamente na eficiência da extração por microemulsão, como a composição da microemulsão e suas concentrações, por exemplo. Portanto, o efeito da concentração dos componentes na eficiência da extração da salinidade foi monitorado. A Figura 24 representa o gráfico de Pareto para a variável salinidade do planejamento de misturas D-ótimo.

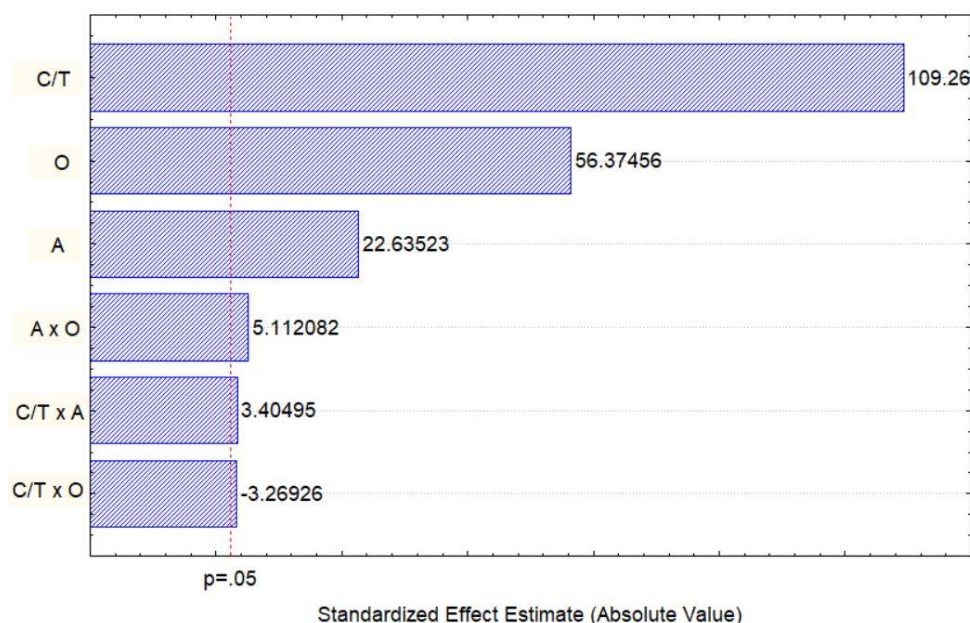


Figura 24. Gráfico de Pareto para a variável salinidade do planejamento de misturas D-ótimo.

O comportamento da proporção do C/T e do óleo na redução da salinidade foi semelhante ao do TOG, pois a eficiência aumentou com o aumento do C/T e com o aumento da quantidade de óleo. A interação entre C/T e água apresentou efeito semelhante a interação entre água e óleo. Além disso, a interação C/T e óleo foi o único efeito que reduziu a eficiência, mesmo que em pequena proporção.



A análise estatística do planejamento D-ótimo também possibilitou a obtenção de um modelo matemático. Foi possível por regressão obter os parâmetros desse modelo (Tabela 17).

Tabela 17. Coeficientes do planejamento D-ótimo para redução da salinidade.

FATORES	COEFICIENTES	ERRO PADRÃO	TESTE T	P-VALOR	LIM. INF. CONF.	LIM. SUP. CONF.
C/T	45,19408	0,413634	109,2611	0,000000	44,2402	46,14793
Óleo	24,44529	0,433623	56,3746	0,000000	23,4454	25,44522
Água	13,76526	0,608134	22,6352	0,000000	12,3629	15,16762
Óleo x Água	11,2543	2,201510	5,1121	0,000916	6,1776	16,33099
C/T x Água	6,96708	2,046164	3,4050	0,009292	2,2486	11,68555
C/T x Óleo	-6,64258	2,031831	-3,2693	0,011369	-11,3280	-1,95717

A Equação 17 é o modelo matemático ( $R^2 = 99,72\%$ ) obtido em termos das variáveis independentes codificadas. O resultado do coeficiente de determinação para o modelo (0,9972) indica que 99,72% da variação da redução da salinidade pode ser explicada pelo modelo.

$$R_s = 45,19 \cdot C/T + 24,45 \cdot O + 13,77 \cdot A + 11,25 \cdot O \cdot A + 6,96 \cdot C/T \cdot A - 6,64 \cdot C/T \cdot O \quad (17)$$

Em que  $R_s$  é a redução da salinidade (%), C/T é o cotensoativo/tensoativo, O é o óleo e A é a água. Vale salientar que as variáveis independentes a serem substituídas no modelo devem estar codificadas. A validade do modelo foi avaliada pela análise de variância (ANOVA), que diz se a Equação 17 é estatisticamente significativa, como mostrado na Tabela 18.

Tabela 18. ANOVA do planejamento D-ótimo para redução da salinidade.

FONTES	G.L.	SQ	QM	F CAL	F TAB	P-VALOR
Modelo	5	1083,300	216,6599	573,0615	3,6875	0,000000
Erro total	8	3,025	0,3781			
Falta de ajuste	2	0,796	0,3980	1,0714	5,1432	0,400059
Erro puro	6	2,229	0,3714			
Total	13	1086,324	83,5634			

\* G.L. = Grau de liberdade, SQ = Soma dos quadrados, QM = Quadrados médios, CAL = Calculado, TAB = Tabelado.

A Tabela 18 apresenta os resultados da ANOVA da regressão. Os efeitos considerados significantes são aqueles que possuem um p-valor menor que 0,05. Conforme a Tabela 18, o p-valor do modelo é menor que 0,05 e os valores do Teste F realizado indicam que F calculado ( $F_{\text{calc}} = 573,0615$ ) é maior que F tabelado ( $F_{\text{tab}} = 3,6875$ ), por aproximadamente 155 vezes. Assim sendo, pode-se concluir que o modelo matemático resultante é estatisticamente significativo.

Já com relação ao teste da falta de ajuste, o F calculado precisa ser menor que o F tabelado. No caso em questão o F calculado da falta de ajuste ( $F_{\text{calc}} = 1,0714$ ) é menor que o F tabelado ( $F_{\text{tab}} = 5,1432$ ). Isso significa que a falta de ajuste não é significativa, o que é confirmado pelo p-valor da falta de ajuste ser maior que 0,05. Uma vez que o modelo obtido por regressão é estatisticamente significativo podem ser plotadas as curvas de níveis (Figura 25).

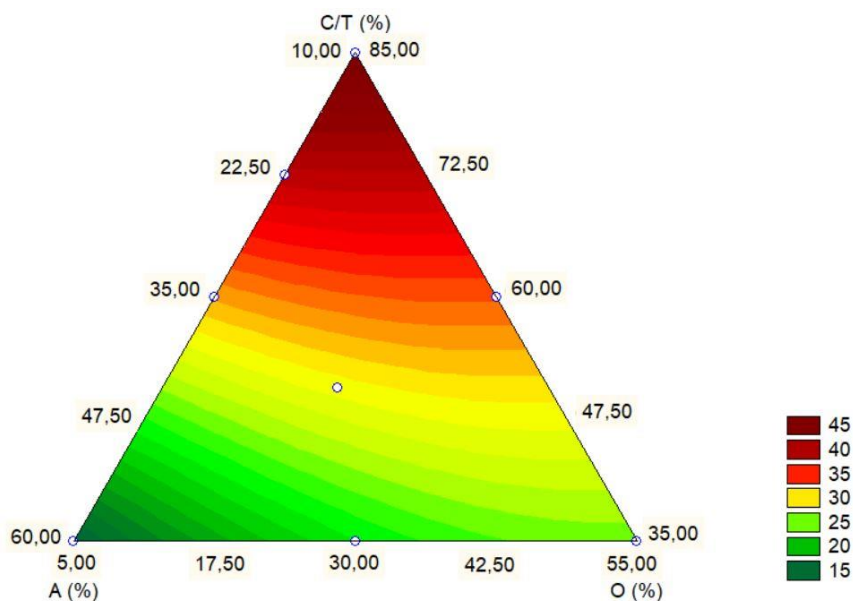


Figura 25. Representação das curvas de nível para as variáveis com relevância estatística da salinidade.

Analisando as Figura 25 pode-se afirmar que composições com baixas porcentagens de C/T (35 a 47,50%) e altas porcentagens de água (47,50 a 60%) resultam em reduções na faixa de 15 a 25% para a salinidade. Para as composições com altas porcentagens de C/T (72,50 a 85%) e baixas porcentagens de óleo (5 a 17,50%) obtêm-se reduções na faixa de 40 a 45%. Para as composições com altas porcentagens de óleo

(42,50 a 55%) e baixas porcentagens de água (10% a 22,50%), as reduções foram na faixa de 25 a 30%. Conclui-se que quanto maior a quantidade de C/T e óleo, maiores as reduções da salinidade.

#### 5.4.2.3 Ponto selecionado para aplicação do tratamento

Com base na análise estatística pode-se afirmar que os resultados não apresentaram um ponto ótimo, porém tanto a redução do teor de óleos e graxas como a redução da salinidade obtiveram suas maiores reduções no mesmo ponto (85% de C/T, 2,5% de Óleo e 12,5% de Água), sendo este o selecionado para aplicação no tratamento da água produzida sintética e real.

## 5.5 APLICAÇÃO DO TRATAMENTO NA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

### 5.5.1 Planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial completo foi aplicado como descrito na seção 4.8.1 desse trabalho. Os valores experimentais obtidos para a redução do teor de óleos e graxas e para a redução da salinidade foram analisados estatisticamente no *software Statistica®*, versão 7, através de regressão múltipla.

#### 5.5.1.1 Análise estatística do planejamento fatorial completo na redução do TOG.

A maioria dos trabalhos publicados sobre o tratamento da água produzida com microemulsões (Silva *et al.*, 2020 e Castro Dantas *et al.*, 2018) não investigaram as interações entre as variáveis no tratamento do TOG, exceto Souza *et al.* (2020), que usou uma microemulsão formulada com um tensoativo à base de petróleo. Portanto, os efeitos das variáveis, suas interações e hierarquia de influência no tratamento do TOG foram calculados usando uma microemulsão formulada com um tensoativo à base de óleo vegetal. A Tabela 19 mostra os resultados experimentais obtidos após o tratamento da água produzida sintética para redução do TOG em cada ensaio.

Tabela 19. Resultados do planejamento fatorial completo para redução do TOG.

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES						VARIÁVEL RESPOSTA	
	CODIFICADAS			REAIS			TOG	
	X1	X2	X3	t (min)	T (°C)	M (%)	REAL (mg/L)	REDUÇÃO (%)
1	-1	-1	-1	10	25	10	13.21	91.68
2	1	-1	-1	30	25	10	14.33	90.97
3	-1	1	-1	10	45	10	8.32	94.76
4	1	1	-1	30	45	10	10.65	93.29
5	-1	-1	1	10	25	30	6.89	95.66
6	1	-1	1	30	25	30	7.38	95.35
7	-1	1	1	10	45	30	3.52	97.78
8	1	1	1	30	45	30	4.05	97.45
9	0	0	0	20	35	20	12.43	92.17
10	0	0	0	20	35	20	12.43	92.17
11	0	0	0	20	35	20	12.24	92.29

\*t = tempo, T = temperatura, M = microemulsão.

\*X1 = t, X2 = T, X3 = M.

Os valores de redução do TOG variaram de 90,97 a 97,78% para os ensaios de 1 a 11. Os valores reais variaram de 14,33 a 3,52 mg/L. Assim, diferentes condições de aplicação da microemulsão mostraram-se eficazes na redução de TOG, em comparação com a quantidade máxima de descarte no mar estabelecido por agências reguladoras como CONAMA, U.S. EPA e OSPAR Commission, as quais foram mencionadas na seção 5.4.2.1 (BRASIL, 2007; USEPA, 1996 e OSPAR Commission, 2015).

O tratamento da APS com microemulsão mostrou-se bastante satisfatório na redução do teor de óleos e graxas quando comparado com a literatura. Silva *et al.* (2020) alcançaram aproximadamente 99% de remoção do TOG usando microemulsão. Embora os resultados de Silva *et al.* (2020) sejam análogos aos aqui encontrados, foi utilizado um tensoativo não biodegradável à base de petróleo do tipo não-iônico, temperaturas mais elevadas, de 50 a 120 ° C, e uma etapa de centrifugação, que agregaria maiores custos para o processo. Souza *et al.* (2020) obtiveram aproximadamente 98% de redução de TOG usando também um tensoativo à base de petróleo. Nesse trabalho, as temperaturas utilizadas foram mais amenas que os estudos anteriores e o tensoativo é biodegradável, à base de óleo vegetal, o que não prejudica o meio ambiente (FIRN, 2010).

As análises estatísticas permitiram avaliar os efeitos dos fatores na resposta redução do TOG. A Tabela 19 mostra que os efeitos do tempo, temperatura e porcentagem de microemulsão foram estatisticamente significantes, assim como as interações entre tempo e porcentagem de microemulsão, e temperatura e porcentagem de microemulsão. Apesar das condições de tratamento não afetarem drasticamente o TOG, sendo o maior efeito de aproximadamente, 3,9%, foi possível identificar os fatores mais relevantes, como temperatura e porcentagem de microemulsão, que interagem entre si e são as principais variáveis para a regulação do processo. Os resultados obtidos são semelhantes aos de Souza *et al.* (2020), que também observou a temperatura e a porcentagem de microemulsão como principais variáveis para o processo.

Tabela 20. Efeitos das variáveis influentes na redução do TOG.

Fator	Efeito	p-valor	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.
Tempo	-0,70500	0,0048	-0,45789	-0,24711
Temperatura	2,40500	0,0004	1,09711	1,30789
Microemulsão	3,88500	0,0002	1,83711	2,04789
Tempo x Temperatura	-0,19500	0,0577	-0,20289	0,00789
Tempo x Microemulsão	0,38500	0,0158	0,08711	0,29789
Temperatura x Microemulsão	-0,29500	0,0265	-0,25289	-0,04211

\* Lim. Conf. = Limite de confiança.

A porcentagem de microemulsão foi o fator que mais influenciou na redução do TOG e o aumento desse fator, conseqüentemente, aumenta a quantidade de tensoativo na formulação. De acordo com Liu *et al.* (2020), o aumento da quantidade de tensoativo tende a reduzir as tensões interfaciais, e por consequência essa redução pode contribuir para a solubilização do óleo na microemulsão. O segundo fator mais influente foi a temperatura. De acordo com a Lei de Stokes, quanto maior a temperatura menor a viscosidade, o que acelera a velocidade de separação das gotas de óleo da APS, contribuindo positivamente para a redução do TOG (NA *et al.*, 2018). A relevância dos fatores na redução do TOG pode ser analisada no gráfico de Pareto (Figura 26), respeitando uma ordem de hierarquia.

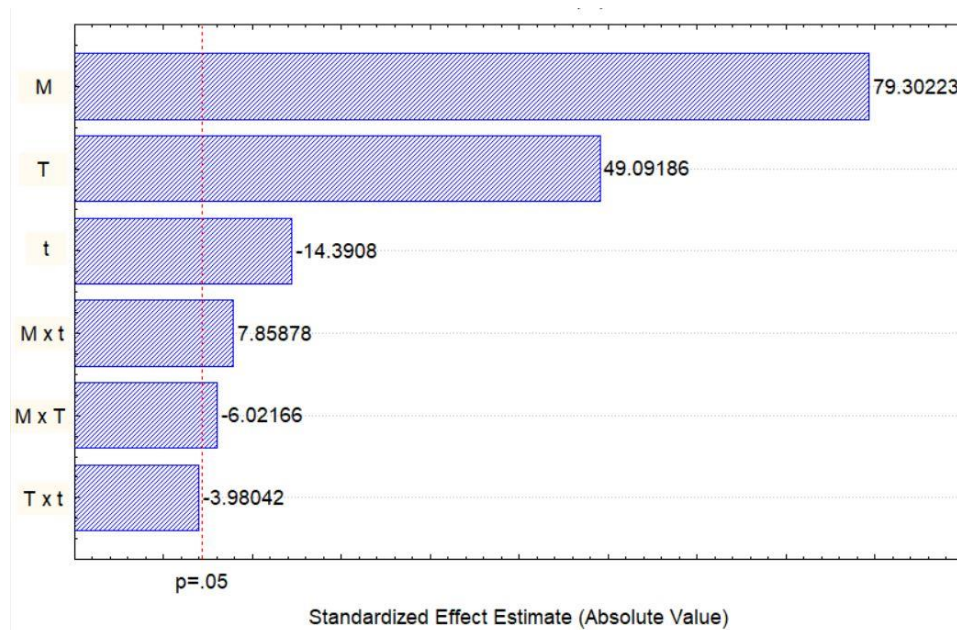


Figura 26. Gráfico de Pareto para a variável TOG do planejamento fatorial completo.

A Equação 18 representa o modelo matemático ( $R^2 = 99,86$ ) obtido em termos das variáveis independentes codificadas que foram estatisticamente significantes na redução do TOG. O resultado do coeficiente de determinação do modelo de 0,9986 indica que 99,86% da variação da redução do TOG pode ser explicada pelo modelo.

$$R_{\text{TOG}} = 94,62 - 0,35 \cdot t + 1,20 \cdot T + 1,94 \cdot ME + 0,19 \cdot t \cdot ME - 0,15 \cdot T \cdot ME \quad (18)$$

Em que  $R_{\text{TOG}}$  é a redução do TOG (%),  $t$  é o tempo (min),  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $ME$  é a porcentagem de microemulsão (%). A análise dos dados de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 21, permite identificar parâmetros considerados estatisticamente significantes ao afetar os resultados da redução do TOG.

Tabela 21. ANOVA da redução do TOG.

Fator	G.L.	SQ	QM	F CAL	p-valor
Tempo	1	0,99405	0,99405	207,094	0,004794
Temperatura	1	11,56805	11,56805	2410,010	0,004150
Microemulsão	1	30,18645	30,18645	6288,844	0,000159
Tempo x Temperatura	1	0,07605	0,07605	15,844	0,057707
Tempo x Microemulsão	1	0,29645	0,29645	61,760	0,015809
Temperatura x Microemulsão	1	0,17405	0,17405	36,260	0,026487
Falta de ajuste	1	0,06845	0,06845	14,260	0,063516
Erro puro	2	0,00960	0,00480		
Total SQ	9	56,01909			

\* G.L. = Grau de liberdade, SQ = Soma dos quadrados, QM = Quadrados médios, CAL = Calculado.

Em relação ao teste de falta de ajuste, o F calculado deve ser menor que o tabulado F. Nesse caso, o F calculado para falta de ajuste ( $F_{\text{calc}} = 14,26$ ) é menor que o F tabulado ( $F_{\text{tab}} = 18,51$ ). Isso significa que a falta de ajuste não é significativa, o que é confirmado pelo p-valor de falta de ajuste ser maior que 0,05. Uma vez que o modelo obtido por regressão é estatisticamente significativo, as curvas de nível podem ser traçadas (Figura 27 e 28).

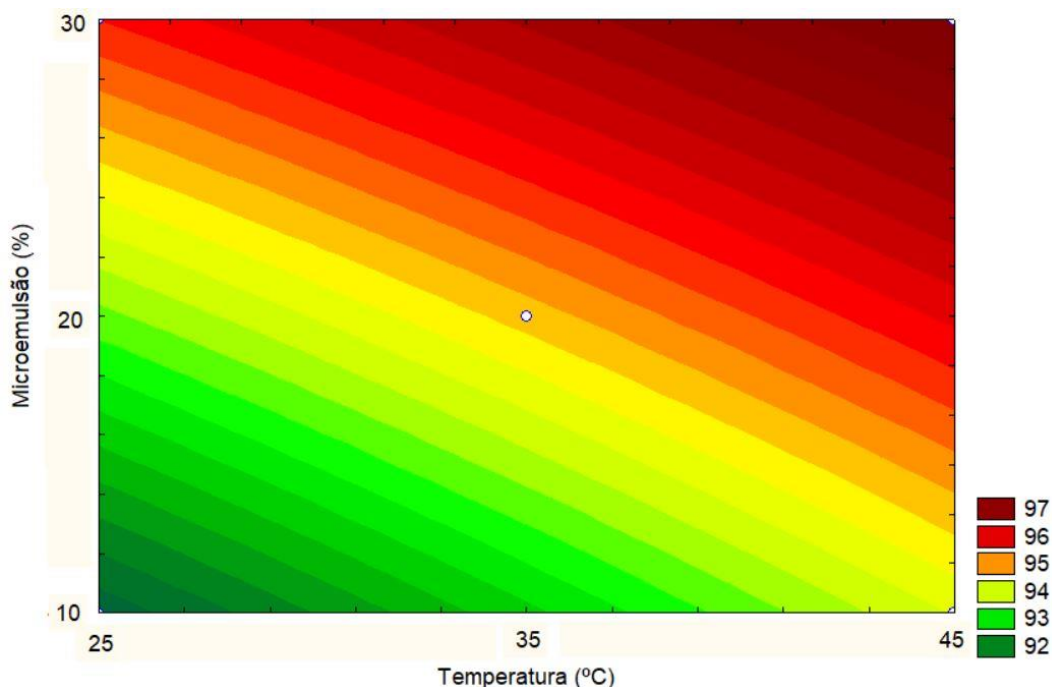


Figura 27. Representação das curvas de nível para as variáveis temperatura e porcentagem de microemulsão para redução do TOG do planejamento fatorial completo.

A Figura 27 mostra que baixas temperaturas (25 °C a 35 °C) e baixas porcentagens de microemulsão (10 a 20%), resultam em menores reduções de TOG, na faixa de 92 a 93%. Para altas porcentagens de microemulsão na faixa de 25 a 30% e temperaturas na faixa de 31 a 45 °C, as maiores reduções do TOG foram obtidas, em torno de 97%.

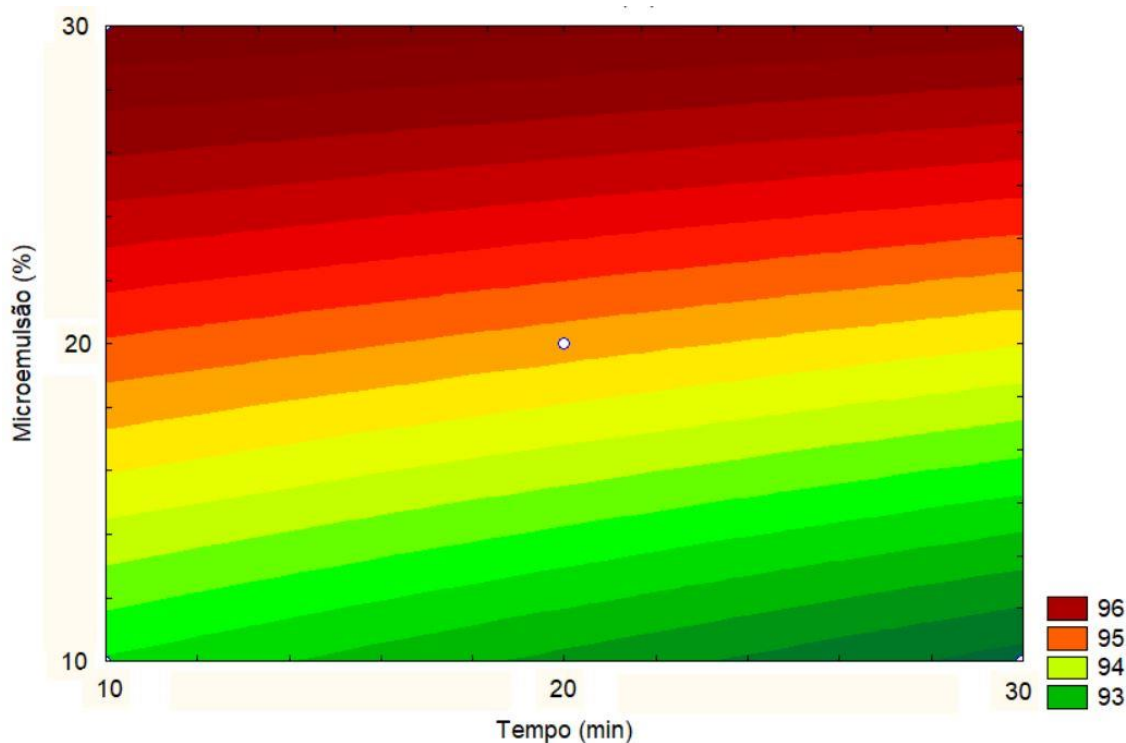


Figura 28. Representação das curvas de nível para as variáveis tempo e porcentagem de microemulsão para redução do TOG do planejamento fatorial completo.

A Figura 28 mostra que baixas porcentagens de microemulsão, 10 a 20% e tempos mais altos, 20 a 30 min, resultam em reduções de TOG menores, em torno de 93 a 94%. Para altas porcentagens de microemulsão, de 20 a 30% e tempos menores, de 10 a 20 min, maiores reduções do TOG são obtidas, na faixa de 95 a 96%. Porém, o tempo não influencia na redução do TOG quando a porcentagem de ME está próximo ao limite superior. Nesse caso, independente do tempo, as melhores reduções são obtidas.



### 5.5.1.2 Análise estatística do planejamento fatorial completo na redução da salinidade.

Como falado anteriormente para a variável TOG, até onde se sabe, para a redução da salinidade também não foram investigadas as interações entre as variáveis em estudos anteriores, como o de Castro Neto *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2020), exceto por Souza *et al.* (2020), que diferentemente do presente estudo, usou tensoativo comercial, não biodegradável, à base de petróleo na formulação da microemulsão utilizada. Assim, os efeitos das variáveis, suas interações e hierarquia de influência no processo de tratamento da salinidade foram calculados utilizando microemulsão formulada com um tensoativo à base de óleo vegetal. A Tabela 22 mostra os resultados experimentais obtidos após o tratamento da água sintética produzida para redução da salinidade.

Tabela 22. Resultados do planejamento fatorial completo para redução da salinidade.

ENSAIO	VARIÁVEIS INDEPENDENTES						VARIÁVEL RESPOSTA	
	CODIFICADAS			REAIS			SALINIDADE	
	X1	X2	X3	t (min)	T (°C)	M (%)	REAL (mg/L)	REDUÇÃO (%)
1	-1	-1	-1	10	25	10	31660,35	44,37
2	1	-1	-1	30	25	10	31290,42	45,02
3	-1	1	-1	10	45	10	30692,84	46,07
4	1	1	-1	30	45	10	30852,20	45,79
5	-1	-1	1	10	25	30	28752,13	49,48
6	1	-1	1	30	25	30	29389,55	48,36
7	-1	1	1	10	45	30	27289,48	52,05
8	1	1	1	30	45	30	27221,19	52,17
9	0	0	0	20	35	20	29731,02	47,76
10	0	0	0	20	35	20	29702,57	47,81
11	0	0	0	20	35	20	29736,71	47,75

\*t = tempo, T = temperatura, M = microemulsão.

\*X1 = t, X2 = T, X3 = M.

A redução da salinidade variou de 44,37 a 52,17%. Os valores reais variaram de 31660,35 a 27221,19 mg/L. A redução da salinidade da água sintética produzida tratada com microemulsão neste trabalho apresentou melhores resultados quando comparada a Souza *et al.* (2020), que utilizou uma microemulsão com um tensoativo não biodegradável à base de petróleo em sua composição, tempos e porcentagens de

microemulsão mais altos. Souza *et al.* (2020) obtiveram redução da salinidade máxima de 34,66%, inferior a redução obtida no presente estudo.

Avaliando os efeitos dos fatores na resposta da salinidade por análise estatística, a Tabela 23 mostra que os principais efeitos do tempo, temperatura e porcentagem de microemulsão foram estatisticamente significantes, assim como as interações entre tempo e porcentagem de microemulsão, e temperatura e porcentagem de microemulsão. Apesar das condições de tratamento não afetarem drasticamente a salinidade, já que o maior efeito foi de aproximadamente, 5,2%, a análise estatística permitiu identificar os fatores mais relevantes, como temperatura e porcentagem de microemulsão, que interagem entre si e são as principais variáveis de regulação do processo. Os resultados obtidos são semelhantes aos de Souza *et al.* (2020).

Tabela 23. Efeitos das variáveis influentes na redução do TOG.

Fator	Efeito	p-valor	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.
Tempo	-0,1575	0,020199	-0,25530	-0,05970
Temperatura	2,2125	0,000106	2,11470	2,31030
Microemulsão	5,2025	0,000019	5,10470	5,30030
Tempo x Temperatura	0,0775	0,076306	-0,02030	0,17530
Tempo x Microemulsão	-0,3425	0,004376	-0,44030	-0,24470
Temperatura x Microemulsão	0,9775	0,000540	0,87970	1,07530

\* Lim. Conf. = Limite de confiança.

De acordo com a Tabela dos efeitos (Tabela 23), pôde-se observar que o fator que mais influenciou na redução da salinidade foi a porcentagem de microemulsão, seguido pela temperatura e pela interação dos mesmos. Esse fenômeno pode ser atribuído a solubilização do sal da APS na microemulsão com a contribuição da temperatura, justificada pelo tensoativo presente na formulação (SOUZA *et al.*, 2020). A relevância dos fatores na redução da salinidade está no gráfico de Pareto (Figura 29) em ordem de hierarquia.

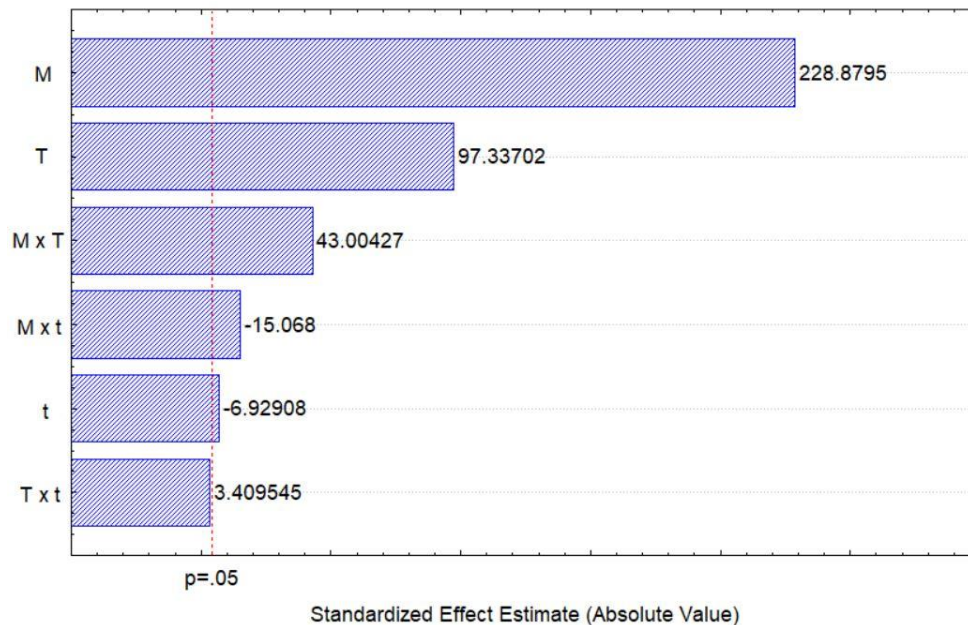


Figura 29. Gráfico de Pareto para a variável salinidade do planejamento fatorial completo.

A Equação 19 representa o modelo matemático ( $R^2 = 99,12$ ) obtido em termos das variáveis independentes codificadas que foram estatisticamente significantes na redução da salinidade. O resultado do coeficiente de determinação do modelo de 0,9912 indica que 99,12% da variação da redução da salinidade pode ser explicada pelo modelo.

$$R_{Salinidade}(\%) = 47,91 - 0,08 \cdot t + 1,11 \cdot T + 2,60 \cdot ME - 0,17 \cdot t \cdot ME + 0,49 \cdot T \cdot ME \quad (19)$$

Em que  $R_{Salinidade}$  é a redução da salinidade (%),  $t$  é o tempo (min),  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $ME$  é a porcentagem de microemulsão (%). A análise dos dados de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 24, permite identificar parâmetros considerados estatisticamente significantes, ao afetar os resultados da redução da salinidade.

Tabela 24. ANOVA da redução da salinidade.

Fator	G.L.	SQ	QM	F CAL	p-valor
Tempo	1	0,04961	0,04961	48,01	0,020199
Temperatura	1	9,79031	9,79031	9474,50	0,000106
Microemulsão	1	54,13201	54,13201	52385,82	0,000019
Tempo x Temperatura	1	0,01201	0,01201	11,62	0,076306
Tempo x Microemulsão	1	0,23461	0,23461	227,04	0,004376
Temperatura x Microemulsão	1	1,91101	1,91101	1849,37	0,000540
Falta de ajuste	1	0,58861	0,58861	569,62	0,001751
Erro puro	2	0,00207	0,00103		
Total SQ	9	66,76327			

\* G.L. = Grau de liberdade, SQ = Soma dos quadrados, QM = Quadrados médios, CAL = Calculado.

Com relação ao teste da falta de ajuste, o F calculado precisa ser menor que o F tabelado. No caso em questão, o F calculado da falta de ajuste ( $F_{calc} = 569,62$ ) é maior que o F tabelado ( $F_{tab} = 18,51$ ). Isso significa que houve falta de ajuste, o que explica o porquê do  $R^2$  não ser maior. Uma vez que o modelo obtido por regressão é estatisticamente significativo, podem ser plotadas as curvas de níveis (Figuras 30 e 31).

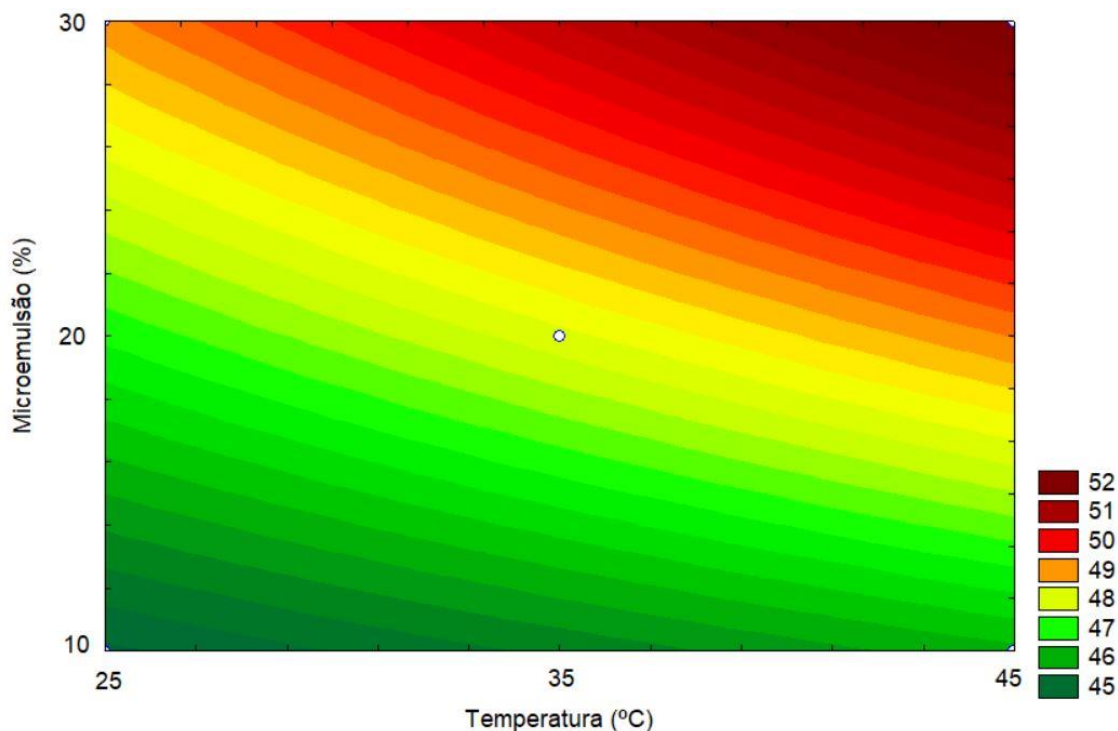


Figura 30. Representação das curvas de nível para as variáveis temperatura e porcentagem de microemulsão para redução da salinidade do planejamento fatorial completo.

Ao analisar a Figura 30, pode-se afirmar que baixas temperaturas, de 25 a 35 °C e baixas porcentagens de microemulsão, de 10% a 20%, resultam em reduções mais baixas da salinidade, na faixa de 45 a 46%. Para as porcentagens de microemulsão na faixa de 28 a 30% e temperaturas na faixa de 33 a 45 °C são obtidas as reduções de salinidade mais altas, na faixa de 45 a 46%. Ou seja, para temperaturas menores, necessita-se de porcentagens de microemulsão maiores para reduções mais altas. Para temperaturas mais altas, obtêm-se boas reduções de salinidade em uma faixa maior de porcentagem de microemulsão.

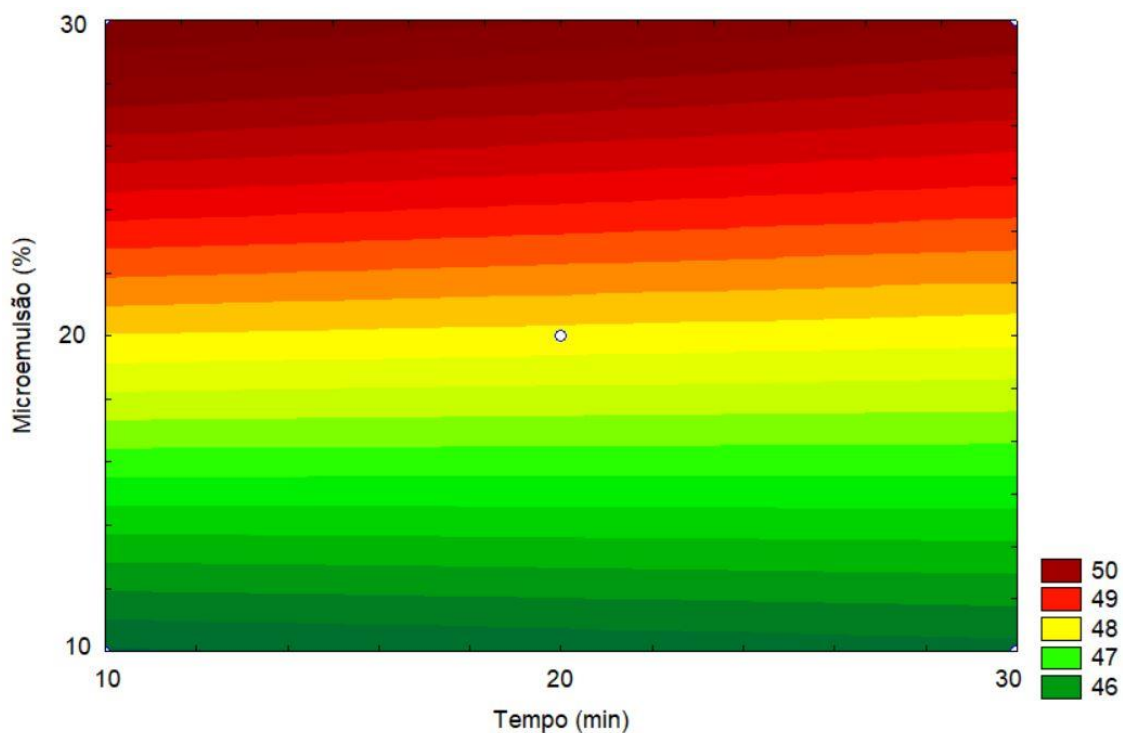


Figura 31. Representação das curvas de nível para as variáveis tempo e porcentagem de microemulsão para redução da salinidade do planejamento fatorial completo.

Ao analisar a Figura 31, pode-se afirmar que porcentagens de microemulsão baixas, de 10% a 20%, em qualquer valor para a variável tempo, resultam em reduções de salinidade mais baixas, na faixa de 46 a 48%. Para porcentagens de microemulsão altas, de 20 a 30%, em qualquer valor para a variável tempo, resultam em reduções de salinidade mais altas, na faixa de 49 a 50%. Ou seja, independente do tempo, as melhores reduções são obtidas com porcentagens de microemulsão mais altas.

### 5.5.1.3 Análise do planejamento fatorial completo na redução do TOG e da salinidade.

Considerando que os testes mais eficazes do planejamento fatorial completo (Tabelas 15 e 18) foram obtidos em comum para TOG e salinidade. E considerando a análise das curvas de nível, que indicou que quanto maior a porcentagem de microemulsão e a temperatura, maiores as reduções para ambas as variáveis. Logo, usar valores máximos para as condições porcentagem de microemulsão e temperatura (ME = 30%, T = 45 °C) é mais interessante para o tratamento, quando se pretende obter reduções maiores, independente do tempo (ensaios 7 e 8 do planejamento fatorial completo do TOG e da salinidade). Porém, vale ressaltar que utilizando valores mínimos para todas as condições (ME = 10%, t = 10 min, T = 25 °C), apesar de serem menos eficientes, os resultados finais ficariam dentro dos limites de descarte no mar estabelecidos por agências reguladoras como CONAMA, US EPA e OSPAR *Commission*, e seriam ainda mais viáveis economicamente por utilizarem menores condições de operação (BRASIL, 2007; USEPA, 1996 e OSPAR *Commission*, 2015).

### 5.5.2 Reutilização da microemulsão

Com o intuito de baratear o tratamento da água produzida, avaliou-se a eficiência da reutilização da microemulsão usada no tratamento da água produzida sintética. A microemulsão utilizada nos testes possuíam as mesmas características das utilizadas no tratamento do planejamento fatorial completo da APS e a água sintética usada tinha um TOG inicial de 151,29 mg/L e salinidade de 56875,21 mg/L. O tratamento foi aplicado como descrito na seção 4.8.1, utilizando as condições: ME = 30%, t = 10 min, T = 45 °C. As reutilizações foram repetidas até não haver mais volume suficiente de APS, que após o tratamento possibilitasse a extração do óleo e leitura do TOG no espectrofotômetro.

A Figura 32 mostra os valores da redução do TOG e desvio padrão de cada reutilização, para efeitos de comparação de eficiência da reutilização da microemulsão.

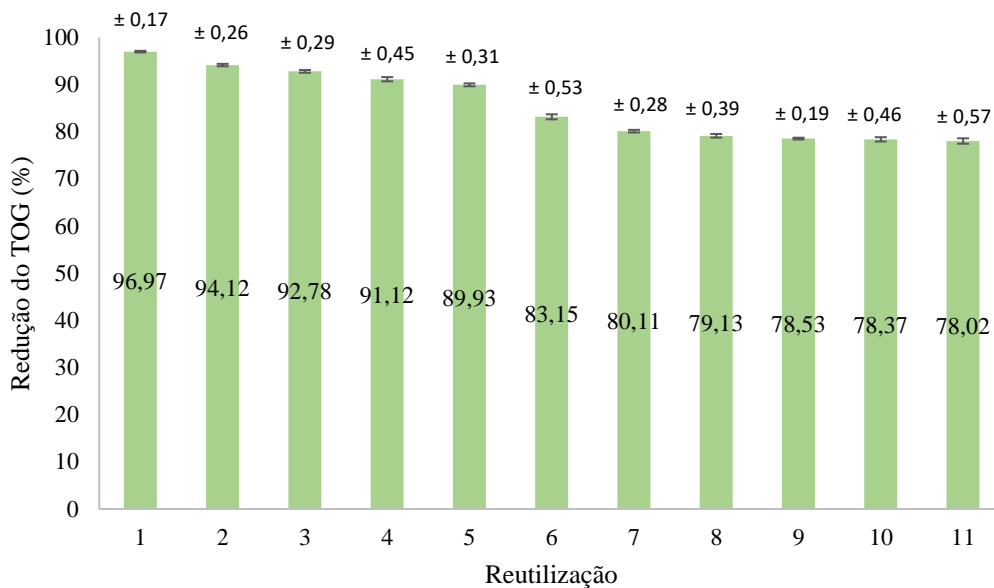


Figura 32. Valores da redução do TOG na reutilização da micromulsão.

Como pode-se observar na Figura 32, os valores das reduções do TOG foram significativos nos testes de reutilização da microemulsão. Também foi possível reutilizar a microemulsão por 11 vezes, tendo a primeira reutilização (teste 1) um TOG final de 4,58 mg/L e a décima primeira (teste 11) de 33,25 mg/L. Todos os testes de reutilização estão dentro do limite médio mensal de 42 mg/L, estabelecido pelo CONAMA para descarte no mar. E até o sexto teste, está dentro do limite diário do CONAMA, de 29 mg/L, e do limite de 30 mg/L do US EPA e da *Ospar Commission* (BRASIL, 2007; USEPA, 1996 e OSPAR Commission, 2015).

Vale ressaltar também, que apesar da perda de eficiência do tratamento do TOG não ter sido tão grande entre um teste e outro, a eficiência foi caindo gradativamente. Acredita-se que essa queda da eficiência do tratamento, a cada reutilização, seja causada pela redução da estabilidade da microemulsão, mesmo após a centrifugação.

À medida que a microemulsão é reutilizada, a mesma passa por leve aquecimento, perda de volume, que é descartado da interface entre a APS do tratamento e a microemulsão, com isso, ocorre gradativamente, perda de parte de frações leves, precipitação de alguns componentes e, principalmente, maior adsorção do óleo do petróleo na interface, que propicia a formação de películas interfaciais mais rígidas. Tudo isso, pode influenciar na perda de eficiência do tratamento entre uma reutilização e outra.

## 5.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL

Com o auxílio das metodologias descritas anteriormente na seção 4.9, foram realizadas as análises de caracterização da água produzida real nos parâmetros: pH, sólidos em suspensão, teor de óleos e graxas, condutividade e salinidade. Os resultados da caracterização estão descritos na Tabela 25.

Tabela 25. Caracterização da água produzida real.

PARÂMETRO	RESULTADO	DESVIO PADRÃO
pH	8,09	$\pm 0,11$
Sólidos em Suspensão (mg/L)	522	$\pm 2$
Teor de Óleos e Graxas (mg/L)	138,95	$\pm 1,09$
Condutividade (mS/cm)	83,94	$\pm 0,34$
Salinidade (mg/L)	49376,47	$\pm 64,36$

Com relação ao pH, de acordo com a Resolução nº 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011) para que efluentes sejam descartados no meio ambiente, o pH deve estar entre 5 e 9. Como o pH médio da água analisada foi de 8,09, a mesma encontra-se dentro dos limites aceitáveis, mesmo considerando-se desvio padrão de  $\pm 0,14$ . Para a reinjeção, segundo Jiménez *et al.* (2018), valores de pH inferiores a 6,5 pode ocasionar processos de corrosão do sistema de produção e acima de 8,5 pode acarretar incrustações de carbonatos. Logo, a água produzida analisada também se encontra no intervalo aceitável para a reinjeção.

Quanto aos sólidos em suspensão, o seu excesso pode provocar a obstrução dos equipamentos de produção e do reservatório. Pode-se observar que o valor dos sólidos suspensos da água produzida real é de 522 mg/L, com desvio padrão de  $\pm 7$ , que comparado ao valor máximo de 106,1 mg/L mencionado por Amarakı *et al.* (2022) mostra-se altamente elevado.

Já para a salinidade, de acordo com a Resolução nº 357/2005 do CONAMA (BRASIL, 2005) a água é considerada salina, quando apresenta valores superiores a 30.000 mg/L. Portanto, a AP analisada é bastante salina, uma vez que apresenta um resultado de 49376,47 mg/L, sendo comparada a salinidade da água do mar que varia, geralmente, de 33.000 a 37.000 mg/L. Para o descarte em corpos aquáticos como, rios e lagos, a água mostra-se inadequada, pois grandes concentrações de salinidade



comprometem a vida de animais e plantas, porém no mar não prejudicaria o meio (AMARAKI *et al.*, 2022).

Quanto ao processo de reinjeção não há normas que estabeleçam limites para a salinidade. Contudo, Jiménez *et al.* (2018) afirma que alto teor de salinidade pode provocar incrustações no sistema de produção, porém também não cita valores limites.

Com relação a condutividade, não existem valores determinados em Resoluções para o descarte. Já para reinjeção, segundo Jiménez *et al.* (2018) quando se obtêm valores acima de 100 mS/cm a água apresenta características altamente corrosivas, o que não é o caso da AP analisada, pois apesar da sua condutividade ser alta (83,94 mS/cm), a mesma não ultrapassa o valor limite.

Quanto ao teor de óleos e graxas, em relação ao descarte, a água produzida caracterizada está fora da especificação para o descarte, visto que seu valor foi de 138,95 mg/L, que ultrapassa muito os limites das agências CONAMA, US EPA e da *Ospar Commission* para descarte da água no mar (BRASIL, 2007; USEPA, 1996 e OSPAR Commission, 2015).

Para a reinjeção, segundo Jiménez *et al.* (2018) não se tem valores tabelados. Porém, 138,95 mg/L é uma quantidade bastante significativa, o que pode provocar tamponamento dos poros da rocha, necessitando assim, de um tratamento para redução do TOG, qualquer que seja a sua destinação.

## 5.7 APLICAÇÃO DO TRATAMENTO NA ÁGUA PRODUZIDA REAL

Para selecionar as condições que foram utilizadas no tratamento da APR avaliou-se o planejamento experimental fatorial completo do tratamento da APS. Observou-se que usar valores máximos para as condições porcentagem de microemulsão e temperatura (ME = 30%, T = 45 °C) é mais interessante para o tratamento, quando se pretende obter reduções maiores de TOG e salinidade, independente do tempo, obtendo-se reduções de TOG de até 97,78% e reduções de salinidade de até 52,17%. Após essas avaliações, logo estabeleceu-se as condições utilizadas no tratamento da APR: ME = 30%, t = 10 min e T = 45 °C. Com o ponto 85% de C/T, 2,5% de Óleo e 12,5% de Água, do diagrama de fase C/T = 4, sabão de coco, 1-butanol, hexano e água salina 2% NaCl.

Com as condições para o tratamento da água produzida real estabelecidas, pode-se calcular através do modelo da Equação 20 e 21 a simulação da redução do TOG e da salinidade esperada, utilizando as variáveis codificadas. Vale salientar que essa redução

é esperada para a APS, que foi a água que gerou o modelo e não para a APR. A Equação 22 representa a simulação da redução do TOG e a Equação 23 representa a da redução da salinidade, substituindo a porcentagem de microemulsão de 30% pelo código 1 correspondente, o tempo de 10 min pelo código -1 correspondente e a temperatura de 45°C pelo código 1 correspondente.

$$R_{\text{TOG}}(\%) = 94,62 - 0,35 \cdot t + 1,20 \cdot T + 1,94 \cdot ME + 0,19 \cdot t \cdot ME - 0,15 \cdot T \cdot ME \quad (20)$$

$$R_{\text{TOG}}(\%) = 94,62 - 0,35 \cdot (-1) + 1,20 \cdot 1 + 1,94 \cdot 1 + 0,19 \cdot (-1) \cdot 1 - 0,15 \cdot 1 \cdot 1 \quad (21)$$

$$R_{\text{TOG}}(\%) = 97,77 \quad (21)$$

$$R_{\text{Salinidade}}(\%) = 47,91 - 0,08 \cdot t + 1,11 \cdot T + 2,60 \cdot ME - 0,17 \cdot t \cdot ME + 0,49 \cdot T \cdot ME \quad (22)$$

$$R_{\text{Salinidade}}(\%) = 47,91 - 0,08 \cdot (-1) + 1,11 \cdot 1 + 2,60 \cdot 1 - 0,17 \cdot (-1) \cdot 1 + 0,49 \cdot 1 \cdot 1 \quad (23)$$

$$R_{\text{Salinidade}}(\%) = 52,36 \quad (24)$$

Em que  $R_{\text{TOG}}$  é a redução do TOG (%),  $R_{\text{Salinidade}}$  é a redução da salinidade (%), ME é a porcentagem de microemulsão (%). T é o tempo e T é a temperatura (°C).

Com a simulação pode-se observar que o valor esperado para a redução do TOG, utilizando as condições estabelecidas é de 97,77% e de 52,36% para a redução da salinidade, ambos para a APS.

O tratamento da água produzida real foi realizado de acordo com a metodologia descrita na seção 4.10.

A Tabela 26 mostra os valores do TOG, desvio padrão e as porcentagens de redução desse parâmetro para a água produzida real antes do tratamento e da água produzida real tratada (APRT).

Tabela 26. Tratamento da água produzida real para redução do TOG.

ENSAIO	TOG INICIAL (mg/L)	TOG FINAL (mg/L)	REDUÇÃO DO TOG (%)	DESVIO PADRÃO
1		12,60	90,93	
2	138,95	12,03	91,35	
3		12,99	90,65	0,35
<b>MÉDIA</b>		12,54	90,98	

Como pode-se observar na Tabela 25, a redução do TOG foi bem significativa, passando de 138,95 mg/L para 12,54 mg/L em média, atingindo uma redução de 90,98%. Vale salientar também, que o TOG final após o tratamento ficou dentro dos limites das agências CONAMA, US EPA e da *Ospar Commission* para descarte da água no mar (BRASIL, 2007; USEPA, 1996 e OSPAR Commission, 2015).

Pode-se notar também que a redução do TOG da APR foi um pouco inferior à prevista pelo modelo para a APS, nas mesmas condições, que foi de 97,77%, esse resultado pode ser atribuído a composição complexa da APR, aos seus inúmeros interferentes e também a diferença da origem do petróleo de cada água. Mesmo assim, o modelo trouxe um resultado um pouco aproximado, o que ajuda a ter uma noção do que esperar da redução, considerando a complexa composição de uma APR.

Quando comparado com a literatura, os resultados obtidos para a redução do TOG utilizando a formulação da microemulsão e as condições estudadas neste trabalho, foram superiores aos demais quando se aborda tratamento de água produzida real. Santos *et al.* (2011) obtiveram redução de 82% do TOG utilizando a *Moringa Oleifera Lam* para separação água/óleo. Hosny *et al.* (2016) obtiveram uma redução de 85% do TOG utilizando a mistura de quitosana com carboximetilcelulose para adsorver óleo da água produzida real. E Souza *et al.* (2020), que obtiveram uma redução de 86,23%, utilizando um tensoativo derivado de petróleo e não biodegradável na composição da microemulsão, tempo de 30 minutos e porcentagem de microemulsão de 50%, condições superiores a utilizada neste estudo.

A Tabela 27 mostra os valores da salinidade, desvio padrão e as porcentagens de redução desse parâmetro para a água produzida real antes do tratamento e da água produzida real tratada (APRT).

Tabela 27. Tratamento da água produzida real para redução da salinidade.

ENSAIO	SAL. INICIAL (mg/L)	SAL. FINAL (mg/L)	REDUÇÃO DA SAL. (%)	DESVIO PADRÃO
1		26123,53	47,09	
2	49376,47	25641,18	48,07	0,50
3		25952,94	47,44	
<b>MÉDIA</b>		25905,88	47,53	

\* SAL. = Salinidade.

A partir dos dados mostrados na Tabela 27 pode-se afirmar que assim como o TOG, a redução de salinidade também foi bastante significativa, passando de 49376,47 para 25905,88 mg/L em média, obtendo assim, uma redução de salinidade de 47,53%.

Pode-se notar também que a redução da salinidade da APR foi um pouco inferior à prevista pelo modelo para a APS, nas mesmas condições, que foi de 52,36%, esse resultado pode ser atribuído a composição complexa da APR, aos seus inúmeros interferentes e também a diferença da origem do petróleo de cada água. Mesmo assim, o modelo trouxe um resultado bem aproximado, o que ajuda a ter uma noção do que esperar da redução, considerando a complexa composição de uma APR.

Em comparação a literatura, a redução da salinidade obtida nesse trabalho supera muito a encontrada na literatura de Souza *et al.* (2020), que obtiveram uma redução de 11,86%, utilizando um tensoativo derivado de petróleo e não biodegradável na composição da microemulsão, e condições superiores a utilizada neste estudo, como citado na redução do TOG.

---

---

# CAPÍTULO 6

Conclusões

---

---

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho tem como objetivo principal a redução do teor de óleos e graxas (TOG) e da salinidade da água produzida sintética e real, proveniente da bacia do Recôncavo baiano, através de planejamentos experimentais do tipo fatorial completo utilizando microemulsão. Através dos resultados foi possível concluir que:

- O tensoativo que promove maiores reduções do TOG é o sabão de coco, com redução de 85,84%, enquanto o sabão de soja e girassol reduzem 40,76% e 37,39%, respectivamente. Isso pode ser atribuído a composição dos óleos que são matéria-prima dos sabões.
- O uso da água salina na formulação da microemulsão aumentou a redução do TOG de 82,16% para 85,84% e da salinidade de 26,21% para 33,27%. Isso se dá porque quanto maior a salinidade, ocorrerá possivelmente uma transição de fases de Winsor, e se a salinidade já estiver presente na formulação, essa transição irá possivelmente reduzir ou não ocorrer.
- O tratamento de APS e APR com microemulsões utilizando tensoativo à base de óleo vegetal apresentou todos os valores de redução de TOG dentro dos limites recomendados por órgãos ambientais, como CONAMA, USEPA e OSPAR *Commission*, para descarte no mar.
- A salinidade apresentou melhores reduções (52,17%) que os demais trabalhos encontrados na literatura que utilizaram microemulsão.
- As condições máximas combinadas de tratamento para temperatura e quantidade de microemulsão (45 °C e 30% ME) apresentaram resultados para redução de TOG e salinidade eficazes para ambos, simultaneamente.
- As condições mínimas combinadas de tratamento de 10 min, 25 °C e 10% ME. Apesar de menos eficientes, os resultados finais ficaram dentro dos limites de disposição no mar estabelecidos pelos órgãos reguladores, e ainda foram mais viáveis economicamente.
- Foram gerados dois modelos matemáticos promissores que representam adequadamente a região de microemulsão, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 99,86% para TOG e 99,12% para a salinidade. Ambos os modelos se mostraram estatisticamente significantes, uma vez que possuem p-valor menor que 0,05 e F calculado é maior que F tabelado.

---

---

## REFERÊNCIAS

---

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABBASI, S.; RADI, M. Sistemas de microemulsão de qualidade alimentar: Óleo de canola / lecitina: N-propanol / água. **Food Chemistry**, v. 1, p. 972-979, 2016.
- ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. O. Optimum demulsifier formulations for Nigerian crude oil-water emulsions. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2017.
- ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W.; ABDULLAH, P.; JAAFAR, O. Potential tertiary treatment of produced water using highly hydrophilic nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 1, n. 4, p. 1341–1349, 2013.
- AMAKIRI, K. T.; CANON, A. R.; MOLINARI, M.; DIMAKIS, A. A. Review of oilfield produced water treatment technologies, **Chemosphere**. v. 298, p. 134064, 2022.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 14 ed. APHA American Public Health Association, 1976.
- AMIRI-RIGI, A.; ABBASI, S. Extraction of lycopene using a lecithin-based olive oil microemulsion. **Food Chemistry**. V. 272, p. 568-573, 2019.
- ATALLAH, C.; TREMBLAY, A. Y.; MORTAZAVI, S. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 157, p. 349-358, 2017.
- BAGLEY, C. V.; AMACHER, J. K.; POE, K. F. Analysis of Water Quality for Livestock. **All Archived Publications**. V. 204, p. 214-223, 1997.
- BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3<sup>a</sup> Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480p.
- BAUER, C.; BAUDUIN, P.; DIAT, O.; ZEMB, T. Liquid Interface Functionalized by an Ion Extractant: The Case of Winsor III Microemulsions, **Langmuir**, v. 27, n. 5, p. 1653–1661, 2010.
- BAYATI, F.; SHAYEGAN, J.; NOORJAHAN, A. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. V. 80, n. 1, p. 26-31, 2011.
- BERA, A.; BELHAJ, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. **Journal of Molecular Liquids**. V. 224, p. 177-188, 2016.
- BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery. **Fuel**. V. 121, p. 198-207, 2014.



BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos: Uma abordagem sobre os Ensaios Físicos e Químicos. **Gerência Geral de cosméticos**. 2. Ed. Brasília, 2008. 120 p.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC ANVISA nº 01 de 27 de novembro de 1978**. Disponível em: <<https://sogi8.sogi.com.br/Arquivo/Modulo113.MRID109/Registro57760/documento%201%20-%20resolu%C3%A7%C3%A3o%20normativa%20%2001-1978.pdf>>. Diário Oficial da União. Ministério da Saúde. República Federativa do Brasil, DF. Acesso em: 19 de Março de 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2021.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007. **Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541,2007>>. Acesso em: 12 de Dezembro de 2022.

CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.110, n.1, p.49-74, 2004.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 374-380, 2001.

COSTA, J. A.; FARIAS, N. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E. Determination of oil-in-water using nanoemulsions as solvents and UV visible and total organic carbon detection methods. **Talanta**, v. 107, p. 304-311, 2013.

CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; MANNA, L.; MONICA, M. D.; CATALANO, M.; CHIAVARONE, L.; SPAGNOLO, V.; LUGARA, M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoclusters in a Quaternary Microemulsion: the Role of the Cosurfactant, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 35, p. 8391-8397, 2000.

CUSTÓDIO, T. N., MORAIS, A. R.; MUNIZ, J. A. Superfície de resposta em experimento com parcelas subdivididas. **Ciência e Agrotecnologia**. V. 24, n. 4, p. 1008-1023, 2000.

DAL BELLO, L. H. A. **Modelagem em experimentos mistura-processo para otimização de processos industriais**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Departamento de Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2010.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blucher, 2012.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO, E. L.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. Heavy metals extraction by microemulsions. **Water Research**, v. 37, n. 11, p. 2709-2717, 2003.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; ROSSI, C. C. F. T.; GOMES, D. A. A.; GURGEL, A. Use of microemulsion systems in the solubilization of petroleum heavy fractions for the prevention of oil sludge waste formation. **Energy Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2312-2319, 2010.

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

DANTAS, T. N. C.; OLIVEIRA, K. R.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1464-1470, 2009.

EBRAHIMI, M.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; WILLERSHAUSEN, D.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. **Desalination**, v. 245, n.1-3, p. 533-540, 2009.

EZRAHI, S.; ASERIN, A.; GARTI, N. Basic principles of drug delivery and microemulsions – the case of paclitaxel. **Advances in Colloid and Interface Science**, 2018.

FAKHARIAN, H.; GANJI, H.; NADERIFAR, A. Saline produced water treatment using gas hydrates. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 5, p. 4269-4273, 2017.

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

FERREIRA, G. F. D.; SOUZA, D, R, Q.; LIMA, L.; LOBATO, A, K, C, L.; SILVA, A. C. M.; SANTOS, L. C. L. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 674-681, 2018.

FIRN, R. **Nature's chemicals. The natural products that shaped our world**. Oxford: Oxford University Press, 2010. 264 p.

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

FREEDMAN, D. E.; RILEY, S. M.; JONES, Z. L.; ROSENBLUM, J. S.; AFIADO, J. O.; SPEAR, J. R.; CATH, T. Y. Biologically active filtration for fracturing flowback and produced water treatment. **Journal of Water Process Engineering**. v. 18, p. 29-40, 2017.

GERNAEY, K. V.; SIN, G. **Wastewater Treatment Models**. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 2013.

GOBBI, L. C. A.; NASCIMENTO, I. L.; MUNIZ, E. P.; ROCHA, S. M. S.; PORTO, P. S. S. Electrocoagulation with polarity switch for fast oil removal from oil in water emulsions. **Journal Environmental Management**. v. 213, p. 119-125, 2018.

GU, Y.; CHEN, S.; LIU, H.; LIU, Y.; WANG, L. Remediation of Diesel Oil Contaminated Sand by Micro-emulsion. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 28, n. 2, p. 526-531.

GUO, Y.; LI, H.-Y.; HUANG, J.; SHEN, S.; WANG, C.-J.; WU, Z.-Y.; XIE, B. Efficient separation of V(V) and Cr(VI) in aqua by microemulsion extraction, **Separation and Purification Technology**. v. 238, p. 116409, 2020.

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

HOSNY, R.; FATHY, M.; RAMZI, M.; MOGHNY, T.; DESOUKY, S. E. M.; SHAMA, S. A. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 25, n. 3, p. 391-396, 2016.

HOU, W.; XU, J. Surfactant-free microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 25, p. 67-74, 2016.

HUANG, H., RAS, R. H. A., TIAN, X., 2018. Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 36, p. 90-109, 2018.

JALALI-JIVAN, M.; ABBASI, S. An attempt to cast light into lutein extraction and its alkali optimization. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2018.

JANK, A.; MULLER, W.; WALDHUBER, S.; GERKE, F.; CHRISTIAN, E.; BOCKREIS, A. Hydrocyclones for the separation of impurities in pretreated biowaste. **Waste Management**. v. 64, p. 12-19, 2017.

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

JURAN, J. M.; GRZYNA, F. M.; BINGHAM, R. S. **Quality Control handbook**. 3<sup>a</sup> Ed., New York: McGraw-Hill, 1951. 49 p, n. 27.

KALAM, S.; ABU-KHAMSIN, S. A.; KAMAL, M. S.; PATIL, S. A review on surfactant retention on rocks: mechanisms, measurements, and influencing factors. **Fuel**, v. 293, p. 120459, 2021.

KAUR, A.; THATAI, P.; SHARMA, S.; SAPRA, B. Green tea extract in microemulsion: Stability, dermal sensitization and efficacy against UV induced damages. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 8, p. 1-8, 2016.

KUSWORDO, T. D.; ARYANT, N.; QUDRATUN; UTOMO, D. P. Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. **Chemical Engineering Journal**. v. 347, p. 462-471, 2018.

LI, G.; GUO, S.; LI, F. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis. **Journal of Environmental Sciences**. v. 22, n. 12, p. 1875-1882, 2010.

LI, L.; AL-MUNTASHERI, G. A.; LIANG, F. A review of crosslinked fracturing fluids prepared with produced water. **Petroleum**. v. 2, n. 4, p. 313-323, 2016.

LI, X.; CHAI, J.; SHANG, S.; LI, H.; LU., J.; YANG, B.; WU, Y. Phase Behavior of Alcohol-Free Microemulsion Systems Containing Butyric Acid as a Cosurfactant. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 3224-3228, 2010.

LIU, W.; CHAI, J.; CHEN, L.; XU, L.; ZHU, M.; LU, J. Effect of the Composition of Mixed Oils on the Phase Behavior and Solubilization Ability of Microemulsion Systems, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 469-474, 2012.

LIU, Y.; CHEN, S.; SHENG, L.; HUANG, M.; LIU, H. The phase behavior and solubilization ability of nonionic surfactant-distillate fraction of crude oil microemulsion system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 603, p. 125181, 2020.

LIU, Y.; ZHANG, B.; ZHANG, Y.; MA, L.; YANG, P. Electrochemical polarization study on crude oil pipeline corrosion by the produced water with high salinity. **Engineering Failure Analysis**, v. 60, p. 307-315, 2016.

LOGUE, B. A.; MANANDHAR, E. Percent residual accuracy for quantifying goodness-of-fit of linear calibration curves. **Talanta**, v.189, p. 527-533, 2018.

LU, D.; LIU, Q.; ZHAO, Y.; LIU, H.; MA, J. Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis-membrane distillation (UF-FO-MD) system. **Journal of Membrane Science**. v. 548, p. 275-287, 2018.

MANSUR, C. R. E.; BARBOZA, S. P.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. PLURONIC × TETRONIC polyols: study of their properties and performance in the destabilization of emulsions formed in the petroleum industry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 232-240, 2004.

MEHTA, S.K.; KAUR, G. **Microemulsions: Thermodynamic and Dynamic Properties**, Thermodynamics, INTECH, 2011, 450 p.

MELO, K. R. O. **Estudo da digestão de sedimento de curtume visando a extração do cromo por microemulsão**. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química.

Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, S. K. S.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. **Separation and Purification Technology**. v. 191, p. 161-166, 2018.

MELLO, R. Como fazer sabões a artigos de toucador. SP, **Cone**, 1986.

MOHAMMED, A. A.; SELMAN, H. M.; ABUKHANAFER, G. Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: Studies on emulsion stability and extraction efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 6, n. 6, p. 6923-6930, 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. New York: John Wiley & Sons, 1991, 700 p.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

MOTTA, A.; BORGES, C.; ESQUERRE, K.; KIPERSTOK, A. Oil Produced Water treatment for oil removal by an integration of coalescer bed and microfiltration membrane processes. **Journal of Membrane Science**. v. 469, p. 371-378, 2014.

NA, K.; SHIN, S.; LEE, H.; SHIN, D.; BAEK, J; KWAK, H.; PARK, M.; SHIN, J; HYUN, J. Effect of solution viscosity on retardation of cell sedimentation in DLP 3D printing of gelatin methacrylate/silk fibroin bioink. **Journal Industrial and Engineering Chemistry**. v. 61, p. 340-347, 2018.

NORIEGA, P.; ROPKE, C. D.; CAMICO, C. M.; FREITAS, P. C. D.; BARROS, S. B. M. Avaliação por análise fatorial das condições da extração do 4-nerolidilcatecol de pothomorphe umbellata (L). **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41 - 49, n. 2, 2005.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V. Microemulsões I: Fundamentos teóricos de formação do sistema microemulsionado. **Infarma**. v. 1, n. 8, p. 73-79, 2001.

OLIVEIRA, L. C. **Uso integrado do método QFD e de técnica estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo**. 1999. 270 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

OSPAR Commission. Oslo and Paris Commissions. Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. **Report Assessment of the Discharges, Spills and Emissions to Air on the Norwegian Continental Shelf 2009-2013**. 2015.

Disponível em: < <https://www.ospar.org/documents?v=33828>>. Acesso em: 05 de março de 2023.

PADAKI, M.; MULARI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, M.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**. v. 357, p. 197-207, 2015.

PAIXÃO, M. V. G., BALABAN, R. G. Application of guar gum in brine clarification and oily water treatment. **Internacional Journal of Biolical. Macromolecules**, v. 108, p. 119-126, 2018.

PASINI, S. M. **Remoção de hidrocarboneto de água produzida sintética utilizando tensoativo e membranas**. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2014.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. **Currentscience**. v. 80, n. 8, p. 990-1001, 2001.

PENDASHTEH, A. R.; ABDULLAH, L. C.; FAKHRU'I-RAZI, A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z.; BIAK, D. R. A. Evaluation of membrane bioreactor for hypersaline oily wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 90, n. 1, p 45-55, 2012.

PEREIRA, D. F. **Estudo de um filtro de bancada para remoção de óleos e graxas em água**. In: Encontro Nacional de Moringa, Aracajú, 2009.

PIEMONTE, V., PRISCIANDARO, M., PAOLA, L., BARBA, D. Membrane Processes for the Treatment of Produced Waters. **Chemical Engineering Transactions**. v. 43, p. 2299-2304, 2015.

RAMOS, A. C. S. **Extração de tungstênio utilizando microemulsões**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1996.

RIBEIRO, V. S. **Caracterização de águas produzidas provenientes de campos petrolíferos onshore do Estado de Sergipe**. 2013. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2013.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

ROSSI, C. G. F.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. M. Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista de Ciências Exatas**, Seropédica, v. 26, n.1-2, p. 45-66, 2007.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**. v. 144, p. 671-680, 2016.

SBARBARO, D. On the Port-Hamiltonian Models of some Electrochemical Processes. **IFAC-PapersOnLine**. v. 51, p. 38-43, 2018.

SCHULMAN, J. H.; ROBERTS, T. S. On the structure of transparent water and oil dispersions (solubized oil). **Transactions of the Faraday Society**, v. 42, n. 2, p.165 - 170, 1976.

SEWERYN, A. Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 256, p. 242-255, 2018.

SILVA, C. C. M.; SILVA, M. V. L.; SANTOS, J. R. **Estudo das características físico-químicas de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de mamona, Ricinus communis L.** In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas, 2005.

SILVA, M. S. B.; DANTAS, S. L. A.; BARILLAS, J. L. M.; DUTRA JUNIOR, T. V. **Planejamento experimental para análises de parâmetros utilizados na injeção de polímeros em reservatório de petróleo.** In: I Congresso Nacional em Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande, 2015.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008.

SIMONELLI, G. **Uso das técnicas de planejamento experimental e otimização de processos na nitretação a plasma em gaiola catódica do aço ferramenta AISI D2.** 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.

SOBRINHO, T. J. S. P.; SILVA, C. H. T. P.; NASCIMENTO, J. E.; MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; AMORIM, E. L. C. Validação de metodologia espectrofotométrica para quantificação dos flavonóides de Bauhinia cheilantha (Bongard) Steudel. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 4, 2008.

SOUSA, K. S. M. G. **Estudo de Sistemas: Petróleo/ Água/ Tensoativo para aplicação na Recuperação Avançada de Petróleo.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. 2014.

SOUZA, J. S. B. **Tratamento de água produzida utilizando microemulsão para redução do teor de óleos e graxas e salinidade.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

TAKEUCHI, K.; KITAZAWA, H.; FUJISHIGE, M.; AKUZAWA, N.; ORTIZ-MEDINA, J.; MORELOS-GOMEZ, A.; CRUZ-SILVA, R.; ARAKI, T.; HAYASHI, T.;

ENDO, M. Oil removing properties of exfoliated graphite in actual produced water treatment. **Journal of Water Process Engineering**. v. 20, p 226-231, 2017.

TAWALBEH, M.; MOJILY, A.; OTHMAN, A.; HILAL, N. Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water. **Desalination**, 2018.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. PETROBRÁS. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TIBBETTS, P. J. C.; BUCHANAN, I. T.; GAWEL, L. J.; LARGE, R. (1992) **A comprehensive determination of produced water composition**. In: Ray, J. P. & Engelhardt, F.R. (ed.). Produced water: technological/environmental issues and solutions. New York: Plenum Publishing Corp. p. 97-113.

USEPA. U. S. Environmental Protection Agency. **Development Document for Final Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Coastal Subcategory of the Oil and Gas Extraction Point Source Category**. 1996. EPA Number: 821R96023. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/o\\_g\\_coastal\\_dd\\_1996.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/o_g_coastal_dd_1996.pdf), 1996> Acesso em: 05 de março de 2023.

VEGUERÍA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N.; Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil- field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 62, p. 29-38, 2002.

VIEIRA, V. M. **Água produzida no Segmento onshore de petróleo – caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental, Recursos Hídricos e Hidrogeologia) – Centro de pesquisa em geofísica e geologia, Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

VINEYARD, P. M.; FREITAS, P. A. M. **Estudo e caracterização do processo de fabricação de sabão utilizando diferente óleos vegetais**. In: 38º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2015.

WEI, H.; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. **Water Research**. v. 143, p. 608-631, 2018.

WESCHENFELDER, S. E.; LOUVISSE, A. M.; BORGES, C. P.; MEABE, E.; IZQUIERDO, J.; CAMPOS, J. C. Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 131, p. 51-57, 2015.

YANG, X.; JIE, F.; WANG, B.; BAI, Z. High-efficient synergistic extraction of Co(II) and Mn(II) from wastewater via novel microemulsion and annular centrifugal extractor. **Separation and Purification Technology**. v. 209, p. 997-1006, 2019.

YE, Y.; LI, J; ZHANG, Q.; FENG, J.; ZHU, J; YIN, D. Nanoemulsion for oil-contaminated oil-based drill cuttings removal in lab. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 29, p. 18734-18740, 2017.



YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, n. 2, p. 1913-1922, 2017.

ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HALWBOLDT, 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.