

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência de químicos de produção sobre a eficiência de floculantes poliméricos na remoção de óleo na água

AUTORES:

Paulo C. S. Rocha
Rita C. P. Nunes
Elizabete F. Lucas

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

INFLUÊNCIA DE QUÍMICOS DE PRODUÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DE FLOCULANTES POLIMÉRICOS NA REMOÇÃO DE ÓLEO NA ÁGUA

Resumo

Água produzida (AP) é um efluente oriundo da extração de petróleo, considerado um subproduto desse processo. Essa água pode ser reinjetada ou descartada, e para isso é fundamental o seu tratamento. A AP pode apresentar o óleo na forma livre ou emulsionado, se o óleo estiver presente na forma emulsionada o tratamento mais adequado é a base de químicos utilizando técnicas de coagulação e/ou floculação. Entretanto, diversos produtos químicos são utilizados na produção e processamento do petróleo e a influência destes sobre o desempenho de floculantes comerciais não está bem estabelecida. Além disso, devido aos processos de recuperação avançada de petróleo, poliácridamida pode estar presente na AP. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de um desemulsificante e da poliácridamida sulfonada (PAS) sobre a eficiência de dois floculantes poliméricos. Para isso, foi produzida uma água oleosa (AO), após o preparado a AO foi vertida em funil de separação, ficando em repouso por 1 h, depois, vertida para outro funil de separação, do qual foram coletadas amostras na seguinte ordem: (1) 45mL na proveta graduada e (2) 200 mL no bécher. As amostras das provetas (1) foram analisadas como o branco de seus respectivos béqueres. As amostras dos béqueres seguiram para o teste de floculação utilizando o Jartest. Após o Jartest as amostras foram centrifugadas e posteriormente, a fase orgânica teve o teor de óleos e graxas (TOG) analisado por fluorimetria. O TOG das amostras das provetas (1) também foi determinado. Para os testes de floculação foram utilizados dois tipos de floculante, denominados A e B, nas concentrações de 50, 100 e 200 ppm, e um desemulsificante nas concentrações de 50, 175 e 350 ppm, sem e com PAS. Observou-se que o aumento da concentração de floculante A ou B aumentou o percentual de remoção do TOG para os testes sem PAS e sem desemulsificante. Sendo o floculante A o que mostrou melhor desempenho com $97,86 \pm 0,50$ % quando comparado ao B com $81,22 \pm 2,48\%$, na concentração de 200 ppm. Já os testes contendo desemulsificante, a eficiência dos floculantes foi reduzida, para valores de $66,99 \pm 0,84\%$ e $61,83 \pm 1,69\%$ para os floculantes A e B, utilizando 350 ppm de desemulsificante e 200 ppm do floculante. Para os testes com PAS, sem desemulsificante, na concentração de 200 ppm dos floculantes o percentual de redução do TOG aumentou, porém, esse aumento foi inferior quando comparados com os testes sem PAS.

Palavras-chave: Tratamento de água; emulsão (o/a); tensão interfacial; tamanho de partícula; floculação.

Abstract

Produced water (AP) is an effluent from oil extraction, considered a byproduct of this process. This water can be reinjected or discarded, and its treatment is essential for this. AP can present the oil in free or emulsified form. If the oil is present in emulsified form, the most appropriate treatment is chemical based, using coagulation and/or flocculation techniques. However, several chemicals are used in petroleum production and processing and their influence on the performance of commercial flocculants is not well established. Furthermore, due to improved oil recovery processes, polyacrylamide may be present in AP. Therefore, the objective of this work was to evaluate the influence of a demulsifier and sulfonated polyacrylamide (PAS) on the efficiency of two polymeric flocculants. For this, an oily water

(OA) was produced, after preparation, the OA was poured into a separation funnel, remaining for 1 h, then poured into another separation funnel, from where samples were collected in the following order: (1) 45mL in the graduated cylinder and (2) 200mL in the beaker. Samples from test tubes (1) were analyzed as blanks from their respective beakers. Samples from the beakers were sent for flocculation testing at Jartest. After Jartest, the samples were centrifuged and subsequently the organic phase had the oil and grease content (TOG) analyzed by fluorimetry. The TOG of the samples from beaker (1) was also determined. For the flocculation tests, two types of flocculants were used, called A and B, at concentrations of 50, 100 and 200 ppm, and a demulsifier at concentrations of 50, 175 and 350 ppm, without and with PAS. It was observed that increasing the concentration of flocculant A or B increased the percentage of TOG removal for the tests without PAS and without demulsifier. Flocculant A showed the best performance with $97.86 \pm 0.50\%$ when compared to B with $81.22 \pm 2.48\%$, at a concentration of 200 ppm. In tests containing demulsifier, the efficiency of the flocculants was reduced to values of $66.99 \pm 0.84\%$ and $61.83 \pm 1.69\%$ for flocculants A and B, using 350 ppm of demulsifier and 200 ppm of flocculant. For tests with PAS, without demulsifier, at a concentration of 200 ppm of flocculants, the percentage of TOG reduction increased, however, this increase was lower when compared to tests without PAS.

Keywords: Water treatment; emulsion (o/w); interfacial tension; particle size; flocculation.

Introdução

Durante a produção de óleo e gás ocorrem também a produção de um volume significativo de água proveniente do processo de extração de petróleo, chamada de água produzida (AP). Basicamente, a água produzida é composta por sais, produtos químicos provenientes de diversas operações da produção, metais pesados, óleo dissolvido, óleo disperso, óleo suspenso e óleo emulsionado. Devido à presença de óleo na água, a preocupação do setor petrolífero, tanto em explorações *onshore* como em *offshore*, é com o teor de óleos e graxas (TOG), que precisa ser baixo o suficiente para não causar danos, para qualquer que seja o destino. Quando reinjetada, a AP precisa estar dentro de alguns parâmetros, pois valores elevados de TOG podem levar à formação de borras, causando danos à formação, e a alta salinidade pode causar obstrução, corrosão e incrustações do sistema de produção. Já para o descarte, a AP precisa estar em uma concentração média mensal de 29mg/L e máxima diária de 42mg/L regulamentada pelo CONAMA. O elevado teor do TOG causa impactos para o meio ambiente, tornando-se um dos maiores problemas para o gerenciamento da AP, pois o óleo é considerado tóxico e de difícil remoção, sendo fundamental o seu tratamento. (Jiménez *et al.*, 2018; Cho; kim; Hwang, 2021; Amakiri, 2022).

Alguns métodos de tratamento da AP são utilizados, os quais podem ser classificados em físicos, biológicos e químicos, porém se o óleo estiver presente na forma emulsionada o tratamento mais adequado é a base de químicos utilizando técnicas como a coagulação e/ou floculação (Cai *et al.*, 2018; Krorram *et al.*, 2023).

Emulsões óleo em água são formadas devido ao cisalhamento gerado pelos equipamentos utilizados durante a produção de petróleo. Sólidos finamente divididos, produtos químicos que são utilizados como desemulsificantes de emulsões a/o e os tensoativos naturais do petróleo tais como os asfaltenos e resinas, podem aumentar a estabilidade do óleo emulsionado na água oleosa. Polímeros utilizados na recuperação avançada de petróleo, de modo a aumentar a eficiência de recuperação, também podem

umentar a estabilidade dessas emulsões. Sendo assim, os floculantes utilizados no processo de desestabilização das emulsões o/a podem ter sua eficiência reduzida (Oliveira, 1995; Gobbi, 2013; Krorram *et al.*, 2023).

Diversos produtos químicos são utilizados na produção e processamento do petróleo e a influência destes sobre o desempenho de floculantes comerciais não está bem estabelecida. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de um desemulsificante e da poliacrilamida sulfonada (PAS) sobre a eficiência de dois floculantes poliméricos.

Metodologia

Preparo da salmoura

No preparo da salmoura, foi utilizado uma placa de agitação a temperatura ambiente, foram solubilizados os sais gradualmente na presença de água deionizada, utilizando as seguintes concentrações: cloreto de sódio (80,8 g/L), cloreto de cálcio dihidratado (8,73 g/L), cloreto de magnésio hexahidratado (4,34 g/L), cloreto de potássio (0,81 g/L), cloreto de estrôncio hexahidratado (0,72 g/L), bicarbonato de sódio (0,2 g/L), cloreto de bário dihidratado (0,035 g/L) e dióxido de silício (0,025 g/L). Após a dissolução completa, foi adicionado 290 µL de ácido acético. Por fim, o pH da solução salina foi neutralizado com o auxílio de um pHmetro e as soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, neutralizando até o pH 7. Já nos testes envolvendo a adição de PAS, a mesma foi previamente pesada na concentração de 450 ppm e inserida a solução de salmoura sintética sob agitação magnética à 80 °C por 90 minutos.

Preparo de água oleosa

No preparo a água oleosa (AO), o óleo de °API 13.25 foi aquecido a 80°C, pesado em um béquer e adicionado a 1.400 mL de salmoura, previamente aquecida também a 80°C. As fases foram agitadas a 15.000 rpm utilizando o Polytron (PT 10-35 GT) durante 9 min à temperatura ambiente. Em seguida, a emulsão foi vertida em um funil de separação e mantida em repouso por 1 h. Após esse tempo, a emulsão foi transferida para um outro funil de separação onde foram coletadas as amostras seguindo a ordem: (1) 45 mL para a proveta graduada e (2) 200 mL para o béquer, alternadamente até preencher 5 provetas graduadas e 5 béqueres. As amostras das provetas (1) foram analisadas como o branco de seus respectivos béqueres.

Teste de floculação (Jartest)

As amostras contidas no béquer foram para o teste de floculação utilizando o equipamento Jartest e Compact Laboratory Mixer na seguinte metodologia: (i) 2 min sob agitação a 388 rpm; (ii) 10 min sob agitação a 20 rpm; e (iii) 20 min em repouso. Ao final do teste, foi retirada alíquota de 45 mL de cada béquer para provetas graduadas e adicionado mais 5 mL de n-hexano, em seguida foi agitado manualmente por 1 minuto. Para uma total separação de fases, o líquido foi vertido para tubos cilíndricos graduados e foram centrifugados por 5 min a 1500 rpm.

Leitura da fase orgânica no fluorímetro de bancada

Ao final da centrifugação ocorreu a separação completa da fase orgânica da fase aquosa. Em seguida, foi retirado 1 mL da fase orgânica de cada amostra com o auxílio de uma micropipeta. Esse volume foi

diluído (1000 x com o solvente de extração) para permitir as medidas de TOG utilizando o fluorímetro de bancada (TD 3100). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Teste de floculação (Jartest) sem e com uso de produtos químicos e poliacrilamida sulfonada (PAS)

Seguindo a metodologia desenvolvida no laboratório, foram realizados testes de floculação, sem e com (PAS) em salmoura, utilizando floculante A e B, sem e com desemulsificante. As eficiências foram relatadas em termos de porcentagem de redução de TOG em comparação com o TOG antes do procedimento do Jartest.

Resultados e Discussão

Avaliação do teor de óleos e graxas (TOG) na emulsão (o/a) contendo desemulsificante, sem e com poliacrilamida sulfonada (PAS)

Primeiramente foi produzida uma AO utilizando uma concentração teórica de 25.000 ppm, seguindo a metodologia descrita acima, obtendo-se uma concentração de ~1200 ppm para a amostra sem PAS (Tabela 1). A presença de PAS reduziu a qualidade da água e os valores de TOG foram mais altos ~4500 ppm (Tabela 2).

Para os testes com desemulsificante foram utilizadas as concentrações de 0, 50, 175 e 350 ppm e, como esperado, o TOG não foi influenciado pela presença do desemulsificante, apresentando valores similares ao branco para os testes sem e com PAS. As Tabelas 1 e 2 mostram o percentual de eficiência de redução do TOG na presença do desemulsificante sem e com PAS, respectivamente.

Tabela 1: Eficiência de remoção do TOG usando desemulsificante sem PAS

Frasco	Concentração de desemulsificante (ppm)	Concentração de óleo antes do Jartest (ppm)	Concentração de óleo depois do Jartest (ppm)	Eficiência média (%)
1	0	1.095,00 ± 5,00	535,00 ± 55,00	51,12 ± 5,25
2	50	1.175,00 ± 25,00	685,00 ± 45,00	41,76 ± 2,59
3	175	1.150,00 ± 30,00	650,00 ± 60,00	43,58 ± 3,75
4	350	1.265,00 ± 45,00	640,00 ± 30,00	49,43 ± 0,57

Tabela 2: Eficiência de remoção do TOG usando desemulsificante com PAS

Frasco	Concentração de desemulsificante (ppm)	Concentração de óleo antes do Jartest (ppm)	Concentração de óleo depois do Jartest (ppm)	Eficiência média (%)
1	0	4.260,00 ± 50,00	2.435,00 ± 145,00	42,79 ± 4,08
2	50	4.795,00 ± 35,00	2.405,00 ± 175,00	49,81 ± 4,02
3	175	4.335,00 ± 85,00	2.385,00 ± 15,00	44,97 ± 0,73
4	350	4.770,00 ± 20,00	2.355,00 ± 55,00	50,63 ± 0,95

Avaliação do teor de óleos e graxas (TOG) na emulsão (o/a) contendo floculantes, sem e com poliacrilamida sulfonada (PAS)

Para os testes contendo floculantes e sem PAS (Gráfico 1) a eficiência foi aumentada com o aumento das concentrações de 0 para 200 ppm, porém o floculante A apresentou melhor desempenho quando

comparado ao floculante B. O floculante A teve uma eficiência de $84,22 \pm 0,40\%$ e $97,86 \pm 0,50\%$ e o floculante B de $58,68 \pm 3,43\%$ e $81,22 \pm 2,48\%$ nas concentrações de 50 e 200 ppm, respectivamente. Já para os testes com PAS (Gráfico 2) a eficiência dos floculantes foi bastante reduzida, mas o floculante A continuou tendo um melhor desempenho na remoção do TOG sendo esses $56,75 \pm 1,75\%$ e $63,74 \pm 1,17\%$ e para o floculante B $50,93 \pm 3,72\%$ e $56,85 \pm 0,26\%$, nas concentrações de 50 e 200 ppm, respectivamente.

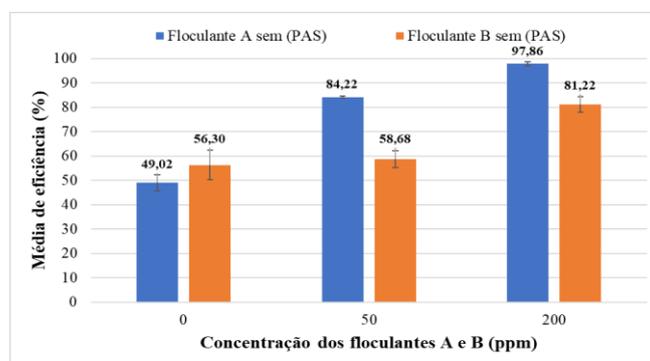


Gráfico 1: Eficiência de remoção de TOG, para os floculantes A e B sem PAS

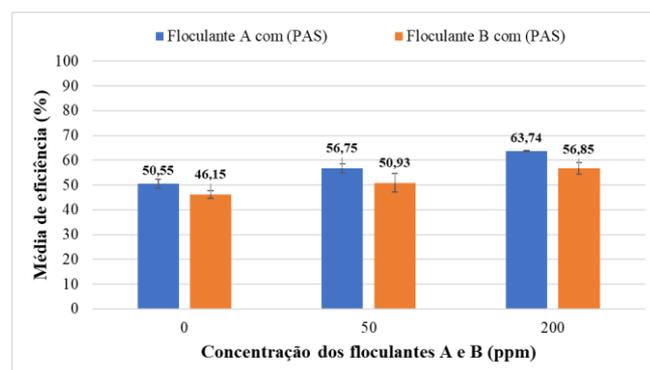


Gráfico 2: Eficiência de remoção de TOG, para os floculantes A e B com PAS

Avaliação do teor de óleos e graxas (TOG) na emulsão (o/a) com floculantes e desemulsificante, sem e com poliacrilamida sulfonada (PAS)

Para os testes contendo floculante e desemulsificante juntos foi mantida a mesma metodologia de preparo da AO e as mesmas concentrações iniciais de TOG foram obtidas, sem e com PAS. A concentração de floculante utilizada foi de 200 ppm, devido a melhor eficiência alcançada nessa concentração, e a concentração de desemulsificante utilizada foi de 0, 50, 175 e 350 ppm.

Para as amostras sem PAS (Gráfico 3) foi observado para os floculantes A e B uma diminuição na eficiência de remoção do TOG com o aumento da concentração de desemulsificante. O floculante A manteve a eficiência de remoção de TOG superior ao floculante B, apresentando valores de $97,86 \pm 0,50$, $82,96 \pm 1,77$, $76,37 \pm 0,61$ e $66,99 \pm 0,84\%$ para o floculante A e de $81,22 \pm 2,48$, $70,87 \pm 2,37$, $64,92 \pm 2,71$ e $61,83 \pm 1,69\%$ para o floculante B nas concentrações de 0, 50, 175 e 350 ppm do desemulsificante e 200 ppm dos floculantes. Para os testes realizados com PAS (Gráfico 4) a eficiência

dos floculantes foi bastante reduzida, observando-se uma ligeira eficiência de ambos floculantes somente sem e com 50 ppm do desemulsificante.

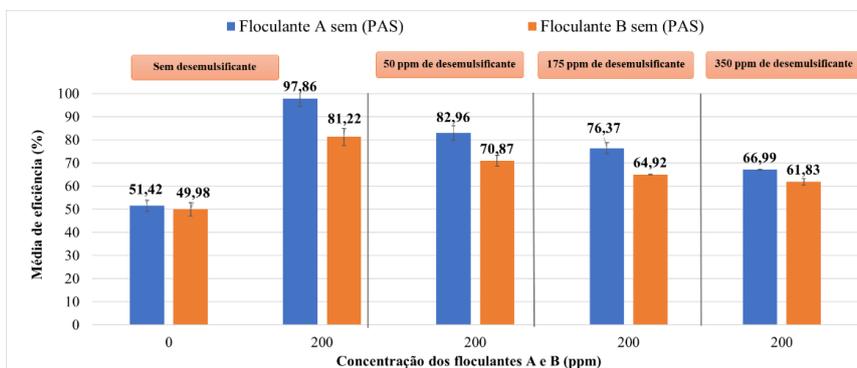


Gráfico 3: Eficiência de remoção de TOG para os floculantes A e B, sem e com desemulsificante, e sem PAS

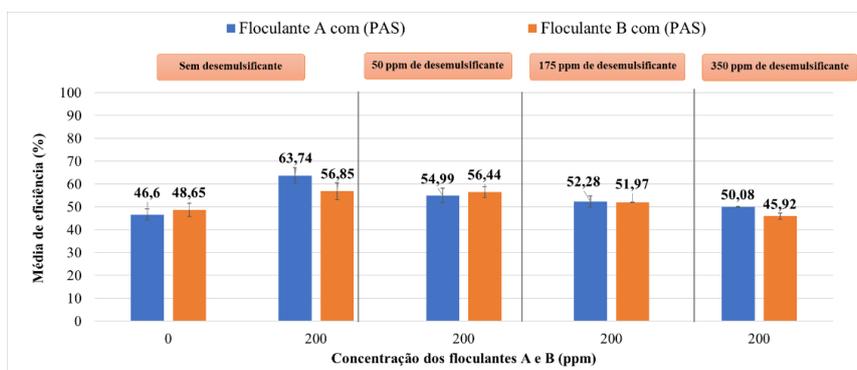


Gráfico 4: Eficiência de remoção de TOG para os floculantes A e B, sem e com desemulsificante, e com PAS

Conclusões

Foi observado que a presença da poliacrilamida sulfonada reduz a qualidade da água e os valores de teor de óleos e graxas antes do Jartest, são bastante aumentados (~4500 ppm) quando comparada a amostra sem poliacrilamida sulfonada (~1200 ppm). O aumento da concentração de floculante A ou B aumentou o percentual de remoção do teor de óleos e graxas para os testes sem poliacrilamida sulfonada e sem desemulsificante. Sendo o floculante A o que mostrou melhor desempenho com $97,86 \pm 0,50$ % quando comparado ao B com $81,22 \pm 2,48$ %, na concentração de 200 ppm. Para os testes com poliacrilamida sulfonada, sem desemulsificante, na concentração de 200 ppm dos floculantes o percentual de redução do teor de óleos e graxas aumentou para $63,74 \pm 1,17$ % e $56,85 \pm 0,26$, porém, esse aumento foi inferior quando comparado com os testes sem poliacrilamida sulfonada ($97,86 \pm 0,50$ % e $81,22 \pm 2,48$ %), utilizando os floculantes A e B respectivamente. Já os testes contendo desemulsificante e floculante juntos, a eficiência dos floculantes foi reduzida sem e com PAS, sendo que a perda de eficiência dos

floculantes foi maior para as emulsões contendo PAS. Pode se concluir que a presença do desemulsificante e da poliacrilamida sulfonada reduz a eficiência dos flocculantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Equinor, ANP, FAPERJ (E-26/200.974/2021), CNPq (305.565/2022-2) e CAPES.

Referências Bibliográficas

Alhomadhi, E; Almobarky, A, M; Sassi, K. Oily water treatment using particles of crushed dates seeds as a deep bed filtration material. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2024. DOI: 10.1016/j.jksues.2024.03.001.

Amakiri, K. T.; Canon, A. R.; Molinari, M.; Dimakis, A. A. Review of oilfield produced water treatment technologies, *Chemosphere*. v. 298, p. 134064, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134064.

Cai, Y; Chen, D; Li, N; Xu, N; Li, H; He, J; Lu, J. A smart membrane with antifouling capability and switchable oil wettability for high-efficiency oil/water emulsions separation. *Journal of Membrane Science*, v. 555, n. January, p. 69-77, 2018. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.042.

Cho, H; Kim, S; Hwang, W. Robust superhydrophilic depth filter and oil/water separation device with pressure control system for continuous oily water treatment on a large scale. *Separation and Purification Technology*, v. 256. n. 117779, 2021. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117779.

Ejeromedoghere, O; Abesa, S; Akor, E; Omoniyi, O, A. Insights on smart and stimuli-responsive hydrogel membranes for oil/water separation: A sustainable tool for oily pollutant remediation. *Materials Today Communications*, v. 35. n. 106063, 2023. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106063.

Gobbi, A. C.L. Tratamento de água oleosa por eletrofloculação. Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em Energia do centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, ES. Brasil, 2013.

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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.139.

Khorram, G, A; Fallah, K; Nasernejad, B; Afsham, N; Esmaelzadeh, M; Vatanpour, V. Electrochemical-based processes for produced water and oily wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, v. 338. n. 139565, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139565.

Lucas E. F; Ferreira, L. S; Khalil, C. N. Aplicação de polímeros na produção de petróleo. 1. ed. Rio de Janeiro: Elizabete F. Lucas, 2014. v. 1. 47p.

Oliveira, R. C. G. Estudos de Variáveis Operacionais e Interfaciais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

Siqueira, F. F; Meneguelo, P.A; Araújo, S. C. J. Emulsifying agents applied to the stabilization of o/w emulsions in order to improve heavy oil transportation through pipelines: A bibliometric study. *Research, Society and Development*, v.10, p. 7, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i7.16786.