

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



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN NA AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE FENOL DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

AUTORES:

Wanessa Paulino Neves Silva, Alison Augusto Maia Bezerra, Leonardo de Almeida Marciano e Eduardo Lins de Barros Neto

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

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

APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL BOX-BEHNKEN NA AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE FENOL DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Abstract

The produced water contains high levels of salt and a complex mixture of organic and inorganic compounds, which the composition varies during the life of the field, and whose volume tends to increase as the field ages. The main objective of this work was to study the efficiency of extraction of phenol in the water produced from oil. The methodology used was the Box-Behnken design for three levels of concentration of the surfactant Triton-X114, with the aid of software STATISTIC 7.0. The extraction of phenol by a non-ionic surfactant is given by a particular characteristic of these compounds. The point cloud comes from the property show that these surfactants. The technique was applied Box-Behnken experimental design as strategies and to optimize the extraction efficiency of phenol in water production through a non-ionic surfactant. The F value of 58.837 for the model implies that the model was significant. There was no chance that the F value of the model could be, because the P-value of the model was 0.000003 which also confirmed the high significance, even for tracks extrapolated temperature, which can be seen at low values of standard deviation.

Introdução

O termo água de produção é dada a toda água produzida (carreada) junto com o óleo, sendo originária da formação geológica (água de formação) ou água da injeção de água dos processos de recuperação de petróleo (Fernandes Jr., 1995). A água de produção, geralmente, contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja, a composição varia durante a vida do campo, e cujo volume tende a crescer à medida que o campo envelhece (Oliveira, 2000).

Segundo MINATO (2012), devido à concentração de poluentes agressivos, como por exemplo, os fenóis, ao grande volume de água produzida associado à produção de petróleo e o crescente rigor das leis ambientais, surge a necessidade de tratamento deste efluente de forma a atender às regulamentações estabelecidas pela lei.

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo da eficiência na extração de fenol presente na água produzida de petróleo. Será utilizada a metodologia do planejamento Box-Behnken, para três níveis de concentração do tensoativo TRITON- X114, com o auxílio do software STATISTIC 7.0.

A técnica de Box-Behnken foi aplicada como estratégias de planejamento experimental e para otimizar a eficiência de extração de fenol da água de produção através de um tensoativo não-iônico.

Os tensoativos são substâncias que pela sua estrutura e propriedades têm a capacidade de reduzir tensões interfacial e superficial dos líquidos onde esses se encontram. Fazem parte da família de moléculas anfífilas, que são moléculas que têm como característica duas regiões de solubilidade distintas e com distância suficiente para se comportarem de maneira independente, apesar de serem ligadas uma a outra (DelNunzio, 1990; Rosen, 1978); possuem em sua estrutura uma “cabeça” polar que é a parte hidrofílica e uma “cauda” apolar parte hidrofóbica.

A dupla afinidade da molécula de tensoativo faz com que a mesma migre para interfaces de sistemas ar-água, óleo-água ou sólido-água quando postos em solução aquosa. Por apresentarem essa característica particular os tensoativos são aplicados nos mais diversos ramos da indústria, seja ela alimentícia, farmacêutica, petrolífera, metalurgia, entre outras.

A extração do fenol por um tensoativo não-iônico se dá por uma característica particular desses compostos. O chamado ponto de nuvem ou (cloud point) que tem origem na propriedade que apresentam esses tensoativos.

De acordo com LINDEMBERG (2005), em temperaturas situadas acima do ponto de nuvem, uma solução de tensoativo turva-se e separa-se em duas fases isotrópicas. A fase extremamente concentrada em tensoativo, denominada fase rica, encontra-se em equilíbrio com a fase pobre, a qual apresenta baixa concentração de moléculas tensoativas. De um ponto de vista físico, o aumento da temperatura provoca a desidratação do grupo hidrofílico das moléculas de tensoativo, um aumento do número de agregação e uma elevação do tamanho das micelas até que o fenômeno de separação de fases ocorra. Um terceiro corpo dissolvido em água, tal como um composto orgânico simples ou uma macromolécula biológica, pouco solúvel em meio aquoso, se dividirá preferencialmente em favor da fase rica, devido a sua solubilização nos agregados micelares. Este fenômeno pode ser atribuído ao equilíbrio entre as interações hidrofóbicas e eletrostáticas que ocorre entre os analitos e o sistema micelar. Estabelece-se assim, um equilíbrio cujas características dependem da natureza e quantidade de tensoativo, da natureza e quantidade de analito e da temperatura.

Metodologia

O agente extrator empregado neste trabalho foi o tensoativo TRITON X-114, cujas propriedades encontram-se dispostas na Tabela 01.

Surfactante	Massa molar (Mol / g)	HLB	Densidade (Ml / g)	CMC (WT%) Fabricante	Temperatura (° C)
TRITON-X114	536	12,4	1,055	0,009	29,0

Tabela 01 – Propriedades do Tensoativo TRITON-X114

Soluções de composições conhecidas de volume total aproximadamente igual a 10 ml, solução de fenol fixada em 15 % (modelo água de produção sintética) e concentração em percentagem em mássica de tensoativo, conforme mostrado na Tabela 02, foram preparadas e mantidas sob agitação e temperatura constante durante o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Após completa decantação, os volumes das fases foram medidos, a fim de se estabelecer a razão volumétrica e, posteriormente, realizar um balanço de massa visando determinar as concentrações de solutos em ambas as fases. Em seguida, uma amostra da fase diluída (aproximadamente 3 mL) foi cuidadosamente retirada da solução através de uma seringa de precisão, para permitir a realização das análises cromatográficas.

De posse dos dados da cromatografia líquida foi possível calcular a concentração de fenol na fase coacervata e na fase diluída e com isso calcular o percentual de fenol extraído da água de produção.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO

O desempenho da extração no ponto nuvem foi avaliada pela determinação dos fatores de concentração e extração. A eficiência da extração (E%) pode ser caracterizada como a porcentagem de soluto extraído da solução inicial para a fase rica.

$$E(\%) = \frac{m_{S(IN)} - m_{S(PP)}}{m_{S(IN)}} \times 100 \quad \text{eq.01}$$

onde $m_{S(IN)}$ e $m_{S(PP)}$ representam as massas de soluto na solução inicial e na fase pobre, respectivamente.

Os dados referente ao percentual de fenol extraído, encontram-se dispostos na Tabela 02.

Ensaio	DADOS		RESULTADOS
	XT (%)	t (° C)	E (%)
1	1,0022	33,4	33,52
2	1,0022	29,2	33,13
3	1,0022	37,8	34,418
4	6,9994	33,4	81,44
5	6,9994	29,2	85,85
6	6,9994	37,8	81,933
7	12,9689	33,4	93,29
8	12,9689	37,8	92,526
9	12,9689	29,2	98,75

Tabela 02 - H₂O/X114/C₆H₅OH sistema (todas as porcentagens são em massa)

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho foi realizado em duas etapas:

1º - Elaboração de um modelo de regressão, com auxílio da ferramenta computacional STATISTICA 7.0, aplicando a técnica de Box-Behnken, utilizando alguns ensaios preliminares codificados conforme Tabela 03;

Variáveis independentes	Símbolo	Nível codificado		
		-1	0	1
Temperatura(°C)	X2	29,2	33,4	37,8
Fração mássica de tensoativo (%)	X1	1,00022	6,9994	12,9689

Tabela 03 – Fatores e níveis utilizados no planejamento Box-Behnken.

2º - Validação do modelo obtido para outras faixas de operação.

Resultados e Discussão

MODELO DE REGRESSÃO

Os níveis dos fatores significativos e efeitos das interações entre os fatores que influenciam a resposta da eficiência de extração do fenol foram analisadas pelo planejamento Box-Behnken design (BBD). O número mínimo de experimentos (N) necessários para o desenvolvimento da BBD é definido como:

$$N = 2 \cdot k \cdot (k - 1) + C_0$$

onde k é o número de fatores e C₀ é o número de centrais pontos.

Assim, foram selecionados dois fatores importantes, conforme descrito na literatura: a concentração mássica de tensoativo (X₁) e a temperatura (X₂), ambos em três níveis, foram planejados em uma matriz mostrada na Tabela 04, foram executados 9 ensaios (5 no ponto central) . Esses fatores foram escolhidos em três níveis de -1, 0 e 1, valores baixo, médio e alto, respectivamente.

Ensaio	X1	X2	Y
1	-1	0	33,52
2	-1	-1	33,13
3	-1	1	34,418
4	0	0	81,44

5	0	-1	85,85
6	0	1	81,933
7	1	0	93,29
8	1	1	92,526
9	1	-1	98,75

Tabela 04 – Tabela da matriz do planejamento Box-Behnken.

A análise de regressão da resposta resultou na seguinte equação polinomial de segunda ordem que explica a relação da resposta da eficiência da extração, com os fatores e interações significativos:

$$Y = 136,483 + (12,4212 \cdot X_1) - (0,5232 \cdot X_1^2) - (6,5748 \cdot X_2) + (0,093 \cdot X_2^2)$$

Temos que Y é o valor predito para a extração, X_1 , X_2 são os valores codificados da concentração mássica de tensoativos e temperatura respectivamente. O grau de significância do modelo foi verificada por meio da análise de variância (ANOVA), que foi testado pela análise estatística de Fisher que apresentou um grau de significância na ordem de 58,875, valor este conformado pelo teste p-valor de 0,000003. Os gráficos de superfície de resposta e curvas de níveis do modelo proposto encontram-se dispostos na Figura 01 (A) e (B).

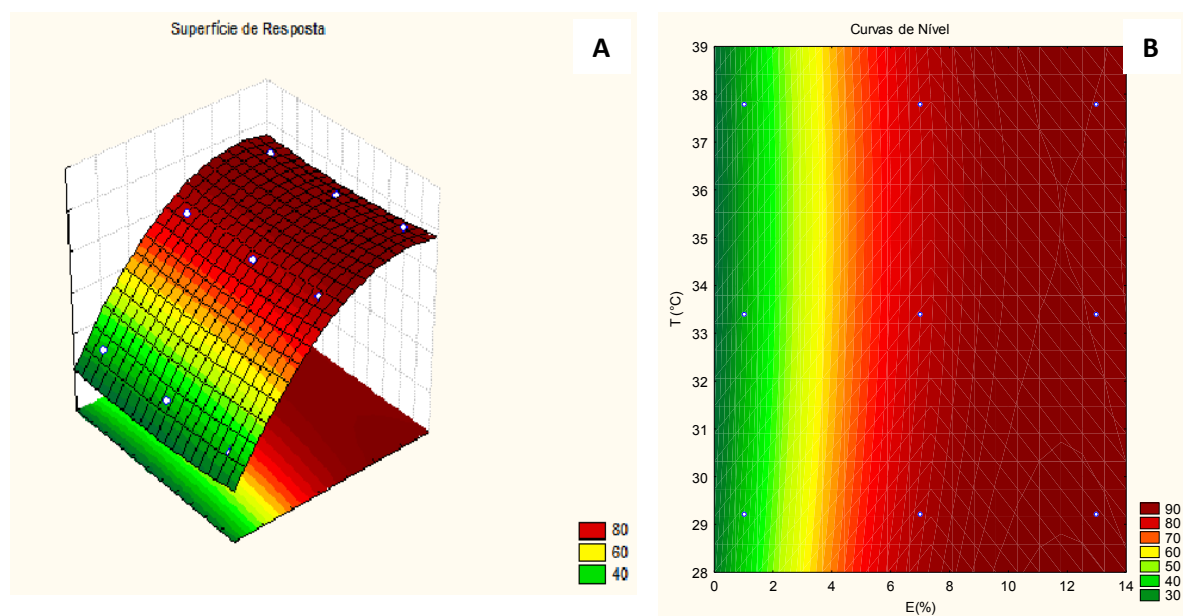


Figura 01: (A) Superfície de Resposta (B) Curvas de Nível

Os efeitos das variáveis sobre a eficiência podem ser observados na Figura 02 (A), pode-se verificar que a variável de maior efeito é a concentração de tensoativo, o que pode ser justificado, uma vez que as faixas de trabalho utilizadas foram superiores ao ponto de núnven do tensoativo.

A Figura 02 (B), mostra a distribuição aleatória dos resíduos obtidos pelo modelo em relação aos valores experimentais, esse comportamento aleatório é bastante coerente quando se trata de uma distribuição normal.

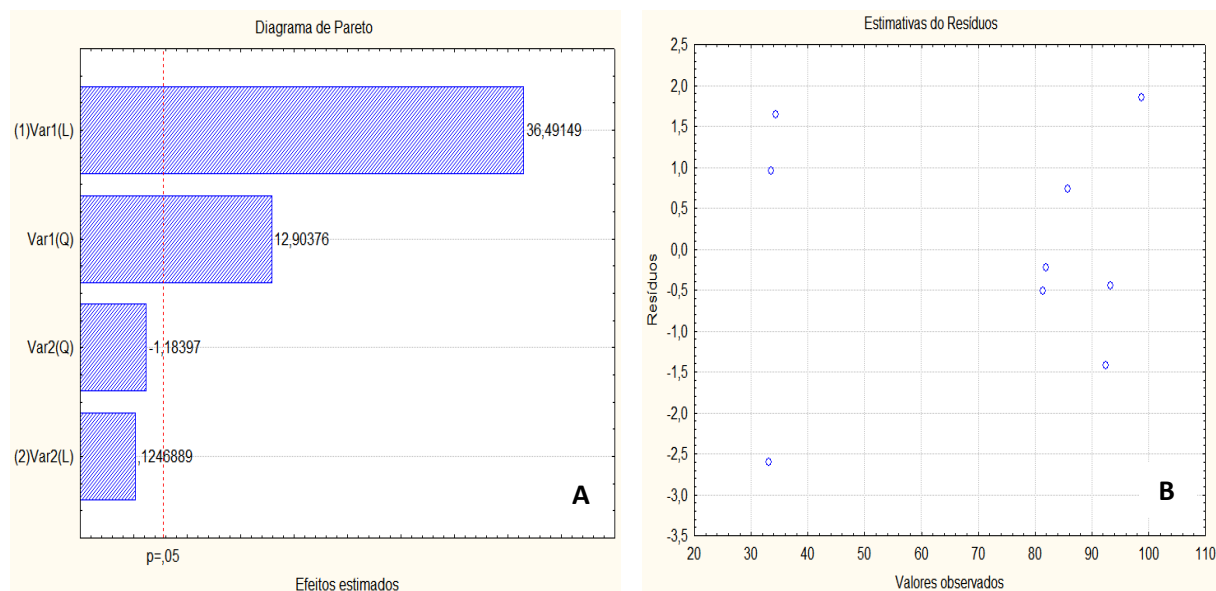


Figura 02: (A) Diagrama de Pareto para os efeitos e (B) Dispersão do resíduos.

VALIDAÇÃO DO MODELO

Após a realização da técnica BBD, para obtenção do modelo, o mesmo foi validado experimentalmente, demonstrando a eficiência da técnica nesta aplicação, a referida validação foi executada comparando-se os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo modelo, para os mesmos níveis de variáveis independentes, conforme tabela 05.

Ensaio	X1	X2	Yexp	Ypred	SD (%)
1	1,0022	33,4	33,52	32,55	0,68
2	4,0031	33,4	67,24	61,97	3,73
3	6,9994	33,4	81,44	81,94	0,35
4	9,9772	33,4	89,22	92,48	2,30
5	12,9689	33,4	93,29	93,72	0,31
6	9,9772	29,2	92,24	95,64	2,41
7	6,9994	24,9	87,96	91,74	2,67
8	1,0022	24,9	33,99	42,35	5,91
9	1,0022	29,2	33,13	35,72	1,83
10	4,0031	24,9	71,92	71,77	0,11
11	4,0031	29,2	70,08	65,13	3,50
12	6,9994	29,2	85,85	85,10	0,53
13	12,9689	29,2	98,75	96,89	1,32
14	1,0022	37,8	34,418	32,76	1,17
15	4,0031	37,8	67,109	62,18	3,49
16	6,9994	37,8	81,933	82,15	0,15
17	9,9772	37,8	88,396	92,68	3,03
18	12,9689	37,8	92,526	93,93	0,99

Tabela 05 – Valores experimentais vs. Valores preditos com os respectivos desvios padrões.

Conclusões

O valor F de 58,837 para o modelo implica que o modelo é significativo. Não havia nenhuma chance de que o valor de F do modelo poderia sê-lo, porque o P-valor do modelo foi 0,000003 o que também confirmou a elevada significância do modelo, mesmo para faixas extrapoladas de temperatura, o que pode ser visto pelo baixos valores do SD.

A qualidade do ajuste para este modelo também foi avaliada pelo coeficiente de correlação (R^2) que mostra bom valor entre os valores observados e preditos. E neste caso, a correlação foi muito boa ($R^2 = 99,73\%$), dessa forma apenas (0,27%) do total não foi explicado pelo modelo.

O alto valor do coeficiente de regressão ($R^2 = 99,47\%$) para o ajuste também traz indícios da alta significância do modelo proposto. Os resíduos também tiveram que ser examinados por distribuição normal. O teste estatístico Anderson-Darling é uma poderosa ferramenta de para testar a significancia por meio de um gráfico da probabilidade normal e concomitantemente executa um teste de hipótese para verificar se as observações seguem uma distribuição normal, conforme demonstrado na figura - 01b .

Agradecimentos

Os autores agradecem ANP PRH-14, pelo incentivo ao desenvolvimento deste trabalho através do apoio financeiro e ao Núcleo de Petróleo e Gás (NUPEG), do Departamento de Engenharia Química, da UFRN pela infra-estrutura e apoio técnico.

Referências Bibliográficas

E. LINS DE BARROS NETO, J.P. CANSELIER, C. GOURDON, Solvent Extraction for the 21st Century, SCI, London, UK, 2001, pp. 171–176;

HENDERSON, S.B.; GRIGSON, S.J.W.; JONHSON, P. RODDIE, B.D. “Potencial Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms”. Marine Pollution Bulletin, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999;

LINDEMBERG J. N. Duarte e Jean Paul Canselier. Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, France, 2005;

MINATO, Max Yukio. Estudo da eficiência da remoção do fenol de soluções aquosas em catodo de carvão ativado via eletro-fenton. Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, 2012;

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remocao de contaminantes toxicos dos efluentes liquidos oriundos da atividade de producao de petroleo no mar. Boletim Técnico da Petrobras, v.43, n.2, p.129-136, 2000.

SAYED YAHYA KAZEMI, AKRAM SADAT HAMIDI, NEDA ASANJARANI, JAVAD ZOLGHARNEIN. “Optimization of a new polymeric chromium (III) membrane electrode based on methyl violet by using experimental design”. Talanta 81 (2010) 1681–1687