



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

HEITHOR SYRO ANACLETO DE ALMEIDA

**SÍNTESE E QUEBRA DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA (O/A) VIA
AQUECIMENTO E ADITIVAÇÃO COM NONILFENOL POLIETOXILADO**

MOSSORÓ - RN

2015

HEITHOR SYRO ANACLETO DE ALMEIDA

**SÍNTESE E QUEBRA DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA (O/A) VIA
AQUECIMENTO E ADITIVAÇÃO COM NONILFENOL POLIETOXILADO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Departamento de Ciências Exatas e Naturais – DCEN, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Prof^a. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nobrega.

MOSSORÓ – RN

2015

O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade de seus autores

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência

A447s Almeida, Heithor Syro Anacleto de

Síntese e quebra de emulsão óleo em água (o/a) via aquecimento e aditivação com nonilfenol polietoxilado / Heithor Syro Anacleto de Almeida -- Mossoró, 2015. 31f.: il.

Orientadora: Prof^a. Dra. Geradine Angélica S. da Nobrega

Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Pró-Reitoria de Graduação.

1. Resíduos líquidos. 2. Banho termostático.
3.Desemulsificação.4.Emulsão O/A. 5. Tensoativo.I. Título.

RN/UFERSA/BCOT/022-15

CDD: 628.43

Bibliotecária: Vanessa de Oliveira Pessoa
CRB-15/453

HEITHOR SYRO ANACLETO DE ALMEIDA

**SÍNTESE E QUEBRA DE EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA (O/A) VIA
AQUECIMENTO E ADITIVAÇÃO COM NONILFENOL POLIETOXILADO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Departamento de Ciências Exatas e Naturais – DCEN, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADO EM 29/01/2015

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra. Geraldine Angélica Silva da Nobrega - UFERSA
Presidente



Prof.^o Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos – UFERSA
Primeiro Membro



Eng.^a Química. Alyane Nataska Fontes Viana – UFERSA
Segundo Membro

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sanderleia e Hélio, pelo esforço e dedicação de todos esses anos a mim reservados, por acreditarem em mim. Pelo companheirismo e ensinamentos.

Aos meus irmãos e familiares, pelo apoio durante esta jornada.

Aos meus amigos/irmãos que conquistei durante minha jornada na Universidade, pelo simples fato de sua companhia ser reconfortante e servir como família, pelas noites de estudo e obstáculos vencidos juntos.

À minha orientadora, Geraldine Angélica, pela paciência e dedicação, mesmo quando os problemas apareceram, mesmo quando as coisas pareciam não correr bem, mas sempre estava ali, se comportando sempre como uma “mãe”.

Aos colegas de laboratório, Rafael e Alyane, e aos monitores do IFRN que me ajudaram nos experimentos.

À UFERSA, pela oportunidade da realização desse trabalho.

Ao IFRN, pelo espaço físico, cedendo o laboratório para a pesquisa.

Ao professor Francisco Klebson, pela ajuda durante o desenvolvimento deste projeto.

A todos aqueles que de certa forma contribuíram nesse trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a desemulsificação da emulsão O/A de água produzida através da adição de tensoativos não-iônicos com banho termostático. As emulsões de petróleo em água são naturais dos processos de extração de petróleo, principalmente quando há a utilização de injeção de água para recuperação do petróleo. Essas emulsões podem causar corrosão nos dutos de transporte, e caso passem para a refinaria, diminuem a qualidade de alguns produtos. Além dos prejuízos provocados as indústrias, a concentração de óleo presente nos resíduos industriais é regulamentada pelo CONAMA, que estabelece uma concentração média mensal de óleo de 29 mg/L nas águas residuais, e diária de 42mg/L. A metodologia usada neste trabalho incluiu a síntese de emulsões O/A, com teor de 10%, através da agitação mecânica. Para o processo de quebra da emulsão foram utilizados três tensoativos não-iônicos juntamente com o uso de um banho termostático. Como a água de produção possui sal proveniente da composição da formação rochosa do reservatório, foi estudado a quebra da emulsão na presença de 1,5%, em peso, de NaCl. Os resultados obtidos mostraram que a melhor quebra de emulsão se deu para o nonilfenol 1,8 EO com 62,5% de eficiência de separação. Conclui-se que a eficiência de quebra foi significativa para valores de concentração de tensoativos abaixo da CMC e que o HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) do tensoativo utilizado é adequado para o processo de quebra.

Palavras chave: Desemulsificação; Tensoativos; Banho termostático; Emulsão O/A

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estabilização de uma emulsão por partículas pequenas.	16
Figura 2 – Mecanismos de desestabilização de emulsão.	18
Figura 3 – Representação de uma molécula de tensoativos com suas partes apolar e polar.	21
Figura 4 – Representação esquemática dos tensoativos.	21
Figura 5 – Formação de agregado micelar.	25
Figura 6 – Estrutura molecular da linha Renex (nonilfenol etoxilado).	27
Figura 7 – Tudo cônico graduado.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicação do tensoativos em função do BHL.	23
Tabela 2 – Informações dos tensoativos.	27
Tabela 3 – Eficiência de extração versus Concentração dos Tensoativos.	35

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 1,8 EO.	29
Gráfico 2 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 4 EO.	30
Gráfico 3 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 6 EO.	31
Gráfico 4 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 1,8 EO + 1,5% NaCl.	32
Gráfico 5 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o nonilfenol 4 EO + 1,5% NaCl.	33
Gráfico 6 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o nonilfenol 6 EO + 1,5% NaCl.	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL.....	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	ASPECTOS TEÓRICOS.....	13
3.1	CARACTERÍSTICAS DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	13
3.1.1	Definição.....	13
3.1.2	Formação da emulsão	13
3.1.3	Agentes emulsificantes e estabilidade das emulsões	14
3.1.4	Desemulsificação.....	14
3.2	ÁGUA DE PRODUÇÃO	16
3.2.1	Legislação e impacto ambiental	16
3.1	MECANISMOS ENVOLVIDOS NA QUEBRA DE EMULSÃO.....	16
3.1.1	Sedimentação	16
3.1.2	Floculação.....	17
3.1.3	Coalescência	18
3.1.4	Coagulação	18
3.2	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PRODUTOS DESEMULSIFICANTES	18
3.3	TENSOATIVOS	19
3.3.1	Definição.....	19
3.3.2	Classificação dos tensoativos quanto a carga do grupo polar	20
3.3.2.1	Tensoativos catiônicos	20
3.3.2.2	Tensoativos Aniônicos	20
3.3.2.3	Tensoativos não iônicos	21
3.3.2.4	Tensoativos anfóteros.....	21
3.3.3	Propriedades dos tensoativos	21
3.3.3.1	Balanco hidrofílico-lipofílico – BHL (Hydrophilic Lipophilic Balance - HLB)	21
3.3.3.2	Formação micelar e Concentração Micelar Crítica	22
4	METODOLOGIA DA PESQUISA.....	24
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	24
4.2	REAGENTES UTILIZADOS	24

4.3	PREPARO DAS EMULSÕES COM 1,5 % DE NaCl E SEM NaCl.....	24
4.4	ADIÇÃO DO TENSOATIVO	25
4.5	EFEITO DA TEMPERATURA.....	25
4.6	TESTE DA GARRAFA	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	CONCENTRAÇÃO DO TENSOATIVOS VERSUS VOLUME DE ÓLEO SEPARADO.....	27
5.2	CONCENTRAÇÃO DO TENSOATIVOS VERSUS VOLUME DE ÓLEO SEPARADO, COM ADIÇÃO DE NaCl A EMULSÃO.....	29
5.3	CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVOS VERSUS EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO.....	33
6	CONCLUSÃO	35
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
	ANEXOS.....	39

1 INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água proveniente do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Essa água, por apresentar elevado teor de sal em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado. Destarte, devido à turbulência durante o transporte dos resíduos dos processos acima, emulsões de água e óleo – as emulsões podem ser de água em óleo (A/O) ou de óleo em água (O/A) – são formadas, ou devido ao gradiente de pressão existentes no subsolo de onde petróleo é extraído (ARAÚJO, 2004).

As emulsões geradas pelos processos acima descritos geram problemas nas tubulações que transportam as emulsões como também na indústria, além da contaminação das águas pelo despejo dos resíduos do processo de produção e extração do petróleo. Como a emulsão residual apresenta viscosidade mais alta que o petróleo desidratado ele necessita de um custo energético para transporte mais elevado, como também pode causar problemas de corrosão tanto nas tubulações de transporte quanto nas refinarias (EVDOKIMOV; LOSEV, 2014).

Visando não apenas em evitar tais problemas é importante oferecer um destino adequado aos resíduos da produção, para aproveitar o óleo existente nas emulsões, reutilizar a grande quantidade de água usada nos processos e evitar danos gerados pelo descarte dos resíduos no meio ambiente.

Assim, muitos estudos são feitos em busca de métodos que possam realizar a quebra da emulsão. São estudados processos de quebra de emulsão através de tratamento com micro-ondas, flotação por ar dissolvido, membranas vidro, como também processos químicos que usam tensoativos para quebrar as emulsões.

Nos diversos métodos de quebra de emulsão existentes, sempre são avaliados efeitos como a temperatura e os sais presentes na emulsão. Contudo, de acordo com o método empregado, são focados outros efeitos como os tensoativos utilizados para desemulsificação, ou como em casos de uso de micro-ondas a taxa de aquecimento em função da concentração de água na emulsão. Em diversos estudos sobre quebra de emulsão, é evidente a influência da temperatura durante o processo de desemulsificação.

Destarte, o seguinte trabalho tem como objetivo realizar o processo de quebra de emulsão utilizando um agente flocculante a fim de diminuir a tensão interfacial e aglutinar as gotículas de óleo, bem como usar a temperatura para favorecer a coalescência e por fim a quebra da emulsão.

2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como principal objetivo realizar quebra de emulsão O/A de óleo bruto através da utilização de um tensoativo acompanhado pelo gradiente de temperatura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os efeitos da temperatura sobre o processo de desemulsificação.
- Avaliar o processo de desemulsificação com a utilização de diferentes tensoativos.
- Avaliar como a presença de eletrólitos afetam o processo de desemulsificação com a utilização de diferentes tensoativos.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão abordados aspectos teóricos necessários para a discussão e validação científica dos resultados obtidos.

3.1 CARACTERÍSTICAS DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO

3.1.1 Definição

As emulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua (IIDA et al., 2007).

As emulsões obtidas a partir do petróleo são predominantemente do tipo A/O, isto é, são formadas por minúsculas gotas de água dispersas no óleo e isso ocorre em função do caráter lipofílico dominante dos emulsificantes naturais existentes na composição do petróleo (DE SARLES, 2014).

Segundo Daltin (2011), uma das regras básicas da tecnologia de emulsões é que tensoativos mais solúveis em água tendem a proporcionar emulsões O/A mais estáveis, e que tensoativos mais solúveis em óleo são mais indicados para emulsões A/O. Essa Regra é conhecida como a regra de Bancroft, que possui apenas caráter qualitativo.

3.1.2 Formação da emulsão

Durante os processos de produção de petróleo nos campos maduros diversos reservatórios são produzidos com influxo de água, portanto a produção de água juntamente com óleo e gás é uma situação muito comum (FERREIRA; HONORATO, 2011). Outra grande porção de água é usada no processo de dessalinização do petróleo cru com o intuito de remover sais presentes no petróleo extraído. Segundo Araújo (2004) a formação das emulsões está relacionada ao fornecimento de energia ao sistema água/petróleo, onde a origem do fornecimento de energia pode ter origem mecânica ou hidráulica.

3.1.3 Agentes emulsificantes e estabilidade das emulsões

Os agentes emulsificantes responsáveis pela estabilidade das emulsões são tensoativos naturais presentes no petróleo bruto. Sjöblom et al. (apud (EVDOKIMOV; LOSEV, 2014)) explana que esses tensoativos podem, entre outras substâncias, ser resinas, asfaltenos, ácidos naftenicos e sólidos finos úmido, como também afirma que estes tensoativos migram para a interface petróleo-água e podem estabilizar gotículas de água através de interações estéricas ou eletrostáticas, ou formando um filme rígido.

Para Jones et al. (apud OLIVEIRA, 2000, p. 22), as emulsões de petróleo podem ser consideradas como sistemas termodinamicamente instáveis, sendo sua maior ou menor estabilidade dependente dos fatores físicos e interfaciais envolvidos.

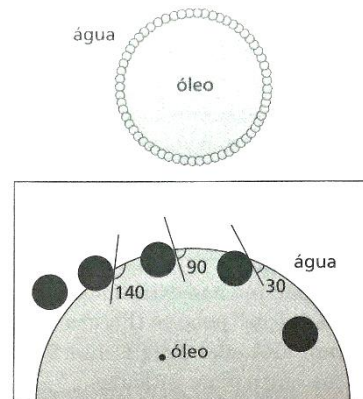
Porém, é acreditado por Lee (1999) apud (DAAOU; BENDEDOUCH, 2011), que entre esses compostos os asfaltenos sejam os principais responsáveis pela estabilidade da emulsão. E os outros componentes, na maior parte do tempo não conseguem sozinhos produzir emulsões estáveis.

3.1.4 Desemulsificação

As emulsões O/A são estabilizadas por tensoativos de alto BHL e a quebra dessas emulsões pode ser feita pelo aumento da solubilidade do tensoativos em água, ou pela adição de tensoativos de solubilidade baixa em água afim de que o balanço se torne mais direcionado para as emulsões A/O (DALTIM, 2011).

No caso das emulsões com petróleo brasileiro onde as moléculas de óleo são grandes, as macromoléculas se comportam como mostrado na figura 1, apresentando ângulo de contato com a água de aproximadamente 90°. Portanto, um agente umectante para desbalancear esse ângulo e assim desestabilizar a emulsão, permitindo que as macromoléculas sejam umectadas pela água ou pelo óleo da emulsão e abandonem a interface (DALTIM, 2011).

Figura 1 – Estabilização de uma emulsão por partículas pequenas.



Fonte: (DALTIM, 2011).

Daltin (2011) destaca as principais formas de proporcionar a desemulsificação, algumas delas são:

- Temperatura – o aumento da temperatura aumenta a solubilidade em água de emulsionantes aniônicos e reduz a solubilidade dos tensoativos não iônicos. Além disso, o aumento de temperatura diminui a viscosidade do sistema emulsionado, o que aumenta a taxa de coalescência e a quebra da emulsão.
- Eletrólitos – a adição de eletrólitos proporciona a redução da solubilidade em água dos tensoativos não iônicos e, de forma mais intensa, dos tensoativos aniônicos.
- Tensoativos Catiônicos – a grande maioria dos tensoativos emulsionantes é composta por aniônicos que podem ser precipitados pela adição de tensoativos catiônicos ou de polímeros catiônicos.
- Alteração do BHL do sistema – pode-se adicionar um tensoativo de BHL muito diferente do tensoativos que está estabilizando a emulsão.
- Alteração da umectação de partículas sólidas – o petróleo apresenta grande quantidade de partículas sólidas ou semissólidas dispersas na interface óleo-água. A adição de umectantes solúveis em água pode alterar o ângulo de contato para valores em que a estabilização da emulsão é reduzida.

3.2 ÁGUA DE PRODUÇÃO

3.2.1 Legislação e impacto ambiental

O descarte da água de produção não pode ser realizado sem prévio tratamento. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é responsável por regulamentar e supervisionar o descarte da água de produção.

O artigo 5º da resolução nº 393 de agosto de 2007, anexo 1, declara que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. O artigo 6º determina que a concentração de óleos e graxas deve ser determinada a partir do método gravimétrico. Ainda afirma que o órgão aceitará metodologias diferentes desde que apresentem correlações estatisticamente significativas com o método gravimétrico.

Em relação ao impacto gerado pelas substâncias tensoativas usadas no tratamento da água de produção em meios aquáticos as principais consequências são: a redução da viscosidade da água; redução da tensão superficial; espumas; e toxidez (MARIANO, 2005).

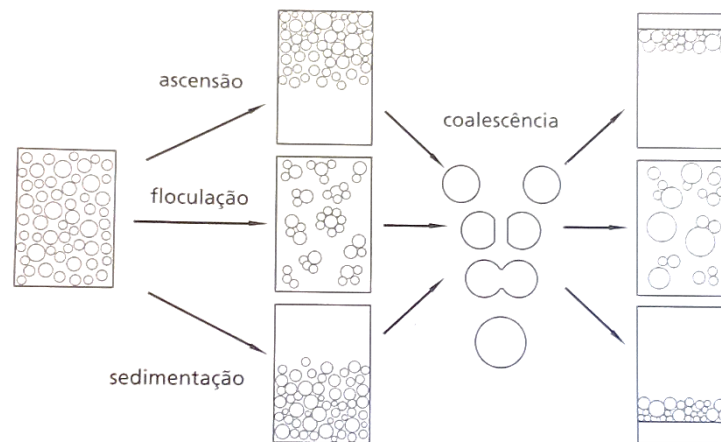
Quanto ao processo de dessalgação, há a geração de uma corrente de efluentes hídricos (incluindo a lama de dessalgação) que é possivelmente a mais poluída da refinaria. E entre as substâncias contidas nesses efluentes destacam-se óleo livre e emulsionado, amônia, fenóis, sólidos em suspensão e altos teores de cloreto (MARIANO, 2005).

3.1 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA QUEBRA DE EMULSÃO

3.1.1 Sedimentação

As emulsões podem ser quebradas a partir de vários mecanismos, como mostrado na figura 2.

Figura 2 – Mecanismos de desestabilização de emulsão



Fonte: (DALTIM, 2011).

A sedimentação juntamente com a ascensão ocorre em virtude da diferença de densidade existente nas fases internas e contínua da emulsão. Esse movimento foi estudado por Stokes, que deduziu uma fórmula para calcular a velocidade de ascensão ou sedimentação de uma gotícula esférica em uma fase contínua (DALTIM, 2011):

$$V = \frac{2R^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{9\eta} \quad 1$$

onde R é o raio da gotícula, supostamente rígida, g é a aceleração da gravidade, $\Delta\rho$ é a diferença entre as densidades de fase e η é a viscosidade da fase contínua da emulsão.

3.1.2 Floculação

Segundo Araújo (2004) a floculação é um aglomerado de gotas em agregados irregulares nos quais ainda é possível reconhecer cada gota de forma individual. Dessa forma, a floculação consiste na formação de agregados de gotas que podem sedimentar rapidamente, e se as condições forem favoráveis as gotas podem sofrer coalescência.

Araújo (2004) ainda aponta que a floculação é o resultado de três tipos de forças que competem entre si, sendo elas:

- Forças de repulsão elétrica;

- Forças de repulsão estérica e;
- Forças de atração de Van der Waals.

Porém, Daltin (2011) em seus estudos afirma que tanto a floculação, como a sedimentação e a ascensão são fenômenos facilmente reversíveis pela aplicação de agitação moderada.

3.1.3 Coalescência

A coalescência é um fenômeno irreversível no qual as gotas perdem a sua identidade e na maioria dos casos é a etapa lenta do processo de quebra da emulsão (ARAÚJO, 2004).

Apesar do processo de coalescência ser espontâneo do ponto de vista termodinâmico, devido ao processo reduzir a área interfacial total e também ocorrer a redução da energia do sistema. Contudo, existem barreiras energéticas associadas à quebra da película interfacial e a drenagem da fase externa existente entre as gotas que precisam ser superadas para que seja processado a coalescência (ARAÚJO, 2004).

Ao passo que se processa a drenagem da fase externa, as gotas se aproximam e aumentam os efeitos de repulsão estérica, principalmente entre as moléculas dos surfactantes naturais adsorvidos nas interfaces das gotas (ARAÚJO, 2004).

3.1.4 Coagulação

A desestabilização da emulsão ainda pode ocorrer pela coagulação. A coagulação ocorre com a adição de um eletrólito inorgânico que irá diminuir a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo as interações repulsivas eletrostáticas entre as partículas e permitindo a aproximação das partículas até a predominância das forças de atração Van der Waals (Shaw apud SCHONS, 2008).

3.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS PRODUTOS DESEMULSIFICANTES

Os produtos desemulsificantes são substâncias tensoativas que concorrem no sistema da interface óleo-água com os tensoativos naturais presentes nos petróleos. Estes produtos têm

como função enfraquecer a película interfacial que reveste as gotas afim de facilitar o processo de coalescência (ARAÚJO, 2004).

Atualmente, na indústria brasileira os produtos desemulsificantes comerciais produzidos são comumente constituídos por copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno, contendo em alguns casos resinas alquílicas em sua estrutura molecular (OLIVEIRA & CARVALHO, 1996).

Segundo Araújo (2004), a eficiência dos produtos desemulsificantes à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno é muito dependente da relação entre as partes hidrofílicas e lipofílicas (BHL).

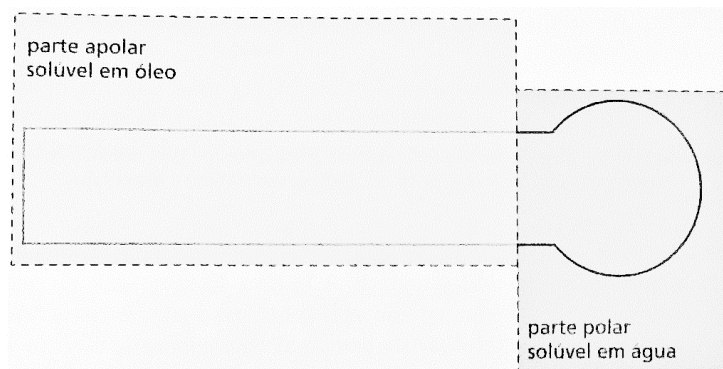
Nas pesquisas realizadas por Khutoryanskil et al. (1981), utilizando produtos desemulsificantes à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno, revelaram que os produtos mais eficientes são aqueles situados na faixa de BHL entre 6,8 e 8,8.

3.3 TENSOATIVOS

3.3.1 Definição

Tensoativos, também chamados de surfactantes, são segundo Daltin (2011) um tipo de molécula que apresenta uma parte com característica apolar ligada a uma outra parte com característica polar. E sendo que dessa forma, uma única molécula apresenta as duas características. Este tipo de molécula é comumente representado com um círculo (que representa a parte polar) ligado a uma barra (representando a parte apolar), como mostrado na figura 3.

Figura 3 – Representação de uma molécula de tensoativos com suas partes apolar e polar

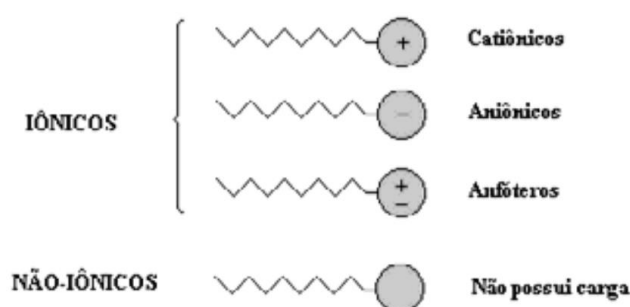


Fonte: (DALTIM, 2011).

3.3.2 Classificação dos tensoativos quanto a carga do grupo polar

Os tensoativos são na maioria das vezes classificados em relação a carga do grupo polar da molécula. Assim, os tensoativos são divididos inicialmente em três categorias, os aniônicos, os catiônicos e os não-iônicos, porém pode-se classifica-los como anfóteros (DALTIM, 2011), essa classificação é mostrada na figura 4. A polaridade dos tensoativos influencia, principalmente, na sua solubilidade em água.

Figura 4 – Representação esquemática dos tensoativos



Fonte: (SILVA, 2008).

3.3.2.1 Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos em solução aquosa se dissociam gerando íons carregados positivamente. Segundo Daltin (2011), a grande maioria dos tensoativos catiônicos apresenta pelo menos um átomo de nitrogênio com uma carga positiva. Eles são capazes de diminuir a tensão superficial e formar micelas em meio aquoso ou hidrofóbico, e a carga positiva permite que eles adsorvam facilmente sobre os substratos carregados negativamente.

3.3.2.2 Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos em solução aquosa se dissociam gerando íons carregados negativamente. Segundo Daltin (2011), os grupos polares aniônicos mais comuns são: carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. São utilizados na maioria das formulações de detergentes e sabões. Possuem menos custos de produção, quando comparados a outros tensoativos.

3.3.2.3 Tensoativos não iônicos

Segundo Daltin (2011), os tensoativos não iônicos não se dissocia em íons em solução aquosa, e por isso, são compatíveis com qualquer outro tipo de tensoativos. Existem vários tipos de tensoativos não iônicos no mercado, sendo predominante os etoxilados, nos quais o grupo hidrofílico é formado por uma cadeia de moléculas de óxido de eteno polimerizada fixada a uma parte apolar (DALTIM, 2011).

3.3.2.4 Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros são aqueles que se comportam como aniônicos ou catiônicos dependendo do pH do meio (DALTIM, 2011). A alteração de carga com o pH afeta as propriedades de poder espumante, umectação, detergência etc. No ponto isoelétrico (PH em que ocorre a mudança de cargas) as características físico-químicas do tensoativos são semelhantes àquelas de um tensoativos não iônico (DALTIM, 2011).

As especificações abaixo podem classificá-los (SILVA, 2008):

- $\text{pH} < 4$, atuam como tensoativos catiônicos;
- $4 < \text{pH} < 9$, atuam como tensoativos não-iônicos;
- $9 < \text{pH} < 10$, atuam como tensoativos aniônicos.

3.3.3 Propriedades dos tensoativos

3.3.3.1 Balanço hidrofílico-lipofílico – BHL (*Hidrophilic Lipophilic Balance* - HLB)

O conceito de BHL dos tensoativos surgiu em 1949, introduzido por Driffin como uma alteração na regra de Bancroft com o intuito de torná-la mais quantitativa e funcional. Assim, o conceito de HLB nada mais é que um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula em solução (DALTIM, 2011).

A determinação do BHL de um tensoativos não iônico pode ser feita a partir da seguinte relação matemática:

$$HLB = \frac{\%pEO}{5} \quad (2)$$

ou,

$$HLB = \frac{MM_{parte\text{hidrofílica}}}{MM_{total}} \times 20 \quad (3)$$

sendo: %pEO a porcentagem de etoxilação na molécula do tensoativos não iônico em peso e MM é a massa molar. Essa relação é válida para álcoois graxos, alquilfenóis ou outras bases etoxiladas. Quanto maior o BHL, mais solúvel em água é o tensoativos (DALTIM, 2011)

Abaixo a tabela 1 relaciona a aplicação comum do tensoativos com seu BHL.

Tabela 1 – Aplicação do tensoativos em função do BHL

BHL	Aplicação
3-6	Emulsificante A/O
7-9	Agente molhante
8-14	Emulsificante O/A
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

Fonte: (HOLMBERG et al., 2007).

3.3.3.2 Formação micelar e Concentração Micelar Crítica

Em soluções aquosas, as moléculas dos tensoativos operam na forma de monômeros (são pequenas moléculas que podem se ligar entre si formando moléculas maiores), orientando-se preferencialmente nas interfaces, diminuindo a tensão interfacial. A parte hidrofóbica sofre repulsão pela fase aquosa, enquanto os grupos polares são atraídos por interações eletrostáticas (TORAL, 1973).

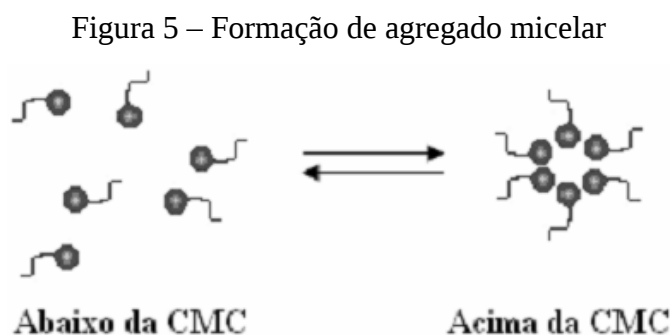
O agregado molecular, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas é chamado de micela (DELNUNZLO, 1990). Sua formação ocorre a partir de uma certa concentração, chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC), quando as moléculas adicionadas se reúnem em agregados com a parte polar em contato com a água e suas camadas hidrófobas orientadas para o interior, para poder ter um mínimo de superfície em contato com o diluente (SCRIVEN, 1977).

A CMC é determinada através de gráficos e baseia-se no fato de que, acima de determinadas concentrações, todas as propriedades físicas da solução, tais como condutividade

elétrica, tensão superficial, dispersão da luz ou índice de refração, mudam bruscamente (MOURA, 1997).

Silva (2008) elenca três fatores que influenciam a CMC, a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrófoba da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrófila tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não iônicos. Silva (2008) ainda afirma que a elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento na CMC, enquanto para os não-iônicos faz com que esta decresça.

Quando a concentração do tensoativos encontra-se abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros. E a concentração estando acima da CMC começa a existir um equilíbrio entre micelas e monômeros (SCHONS, 2008). A formação micelar é mostrada na figura 5.



Fonte: (SCHONS, 2008).

Estudos realizados por Miranda (2008) mostraram que para tensoativos não-iônicos etoxilados formam micelas preferivelmente em temperaturas mais altas e o menor índice de unidades oxietileno favorece a micelização.

4 METODOLOGIA DA PESQUISA

Os experimentos foram desenvolvidos no laboratório de Físico-Química do Instituto Federal do Rio Grande do Norte – IFRN, Campus Mossoró.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

- Tubo de vidro cônico graduado
- Agitador – Hamilton Beach HM D200 - CE
- Balança analítica digital de precisão - MShimadzy AUY 220
- Banho Ultratermostático - FANEM 116

4.2 REAGENTES UTILIZADOS

- Amostras de óleo bruto
- Nonilfenol 1,8 EO (OXITENO ®)
- Nonilfenol 4,0 EO (OXITENO ®)
- Nonilfenol 6,0 EO (OXITENO ®)
- Cloreto de Sódio

4.3 PREPARO DAS EMULSÕES COM 1,5 % DE NaCl E SEM NaCl

As emulsões sem NaCl foram preparadas utilizando 180 mL de água destilada e 10 mL de petróleo bruto submetidos a agitação (Hamilton Beach HM D200 – CE) a 16000 rpm durante 10 min.

Para o preparo das emulsões com o sal foi semelhante ao processo sem o NaCl. A adição do cloreto de sódio só ocorreu após a emulsão ser preparada com água destilada, usando o procedimento acima. Logo depois a adição, a emulsão com 1,5%, em peso, foi submetida a mais 5 min de agitação a 16000 rpm.

4.4 ADIÇÃO DO TENSOATIVO

Foram utilizados três tensoativos comerciais para a quebra de emulsão. Os tensoativos escolhidos são descritos na tabela 2.

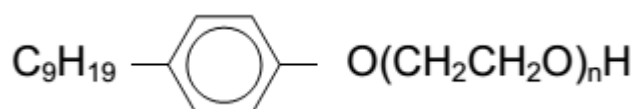
Tabela 2 – Informações dos tensoativos

Produto	Descrição Química	Aparência a 25 °C	HBL	CMC (g/L)*
Renex 18	Nonilfenol 1,8 EO	Líquido	5,3	0,0430
Renex 40	Nonilfenol 4 EO	Líquido	8,9	0,0922
Renex 60	Nonilfenol 6 EO	Líquido	10,9	0,57357

Fonte: (Adaptando de Oxiteno® YSAMBERTT et al.*, 1998)

Estes tensoativos são resultantes da reação de nonilfenol com óxido de eteno. São tensoativos não-iônicos, em que a parte hidrofílica provém da cadeia de óxido de eteno, e a parte lipofílica do nonilfenol. Essa linha de tensoativos pode ser representada de acordo com figura 6:

Figura 6 – Estrutura molecular da linha Renex (nonilfenol etoxilado)



Fonte: (Oxiteno®).

sendo **n** é o grau de etoxilação do tensoativos.

Dessa maneira, a adição do tensoativos foi feita após a adição da emulsão ao tubo cônico, e em seguida foi feita a homogeneização da solução por meio de inversões.

4.5 EFEITO DA TEMPERATURA

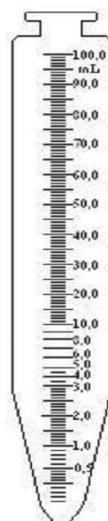
Para avaliar a influência da temperatura durante a desmulsificação foi utilizado um Banho Ultratermostático FANEM 116. Um tubo cônico graduado específico para medir a quantidade de água e sedimentos foi introduzido no banho termostático, onde foram feitas

aferições, com intervalo de 10 minutos, sobre a quantidade de óleo bruto separado. A faixa de temperatura utilizada durante o processo varia entre 25 a 70° C.

4.6 TESTE DA GARRAFA

A avaliação da quantidade de óleo separada, consequentemente da eficiência do desemulsificante, foi feita pelo teste da garrafa a partir da utilização de um tubo cônico cilíndrico graduado, indicado na figura 7, que permite medir a quantidade de óleo separado da emulsão durante o aquecimento.

Figura 7 – Tudo cônico graduado



Fonte: (ARAÚJO, 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

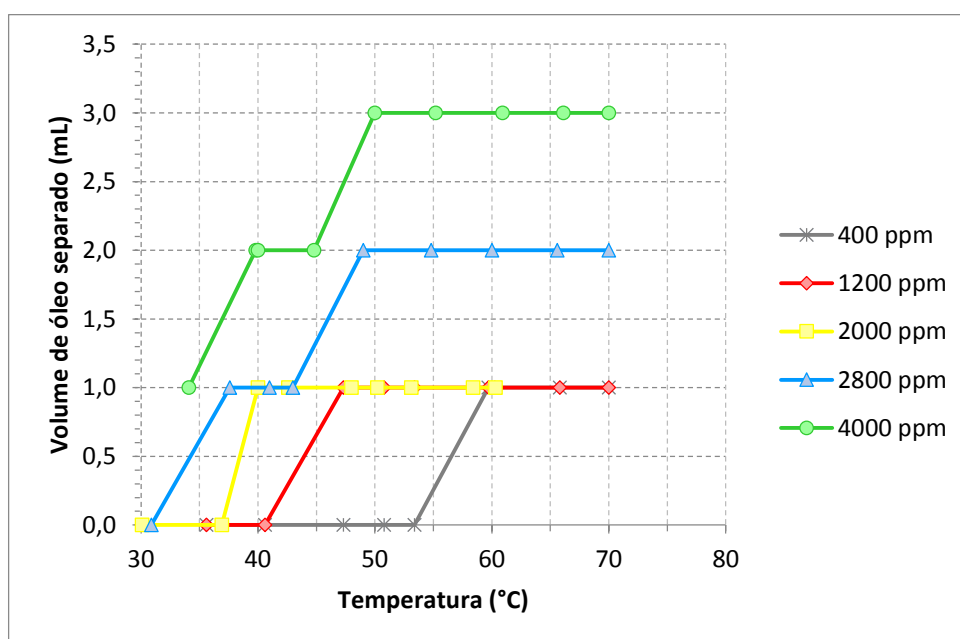
Este capítulo conterá a apresentação e discussão em torno resultados obtidos nessa pesquisa.

5.1 CONCENTRAÇÃO DO TENSOATIVOS VERSUS VOLUME DE ÓLEO SEPARADO

As emulsões contidas neste tópico apresentam teor de 10% O/A e ausência significativa de eletrólitos.

O gráfico 1 mostra o volume de óleo separado da água em função do gradiente de temperatura para 5 concentrações de tensoativo Nonilfenol 1,8 EO.

Gráfico 1 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 1,8 EO.



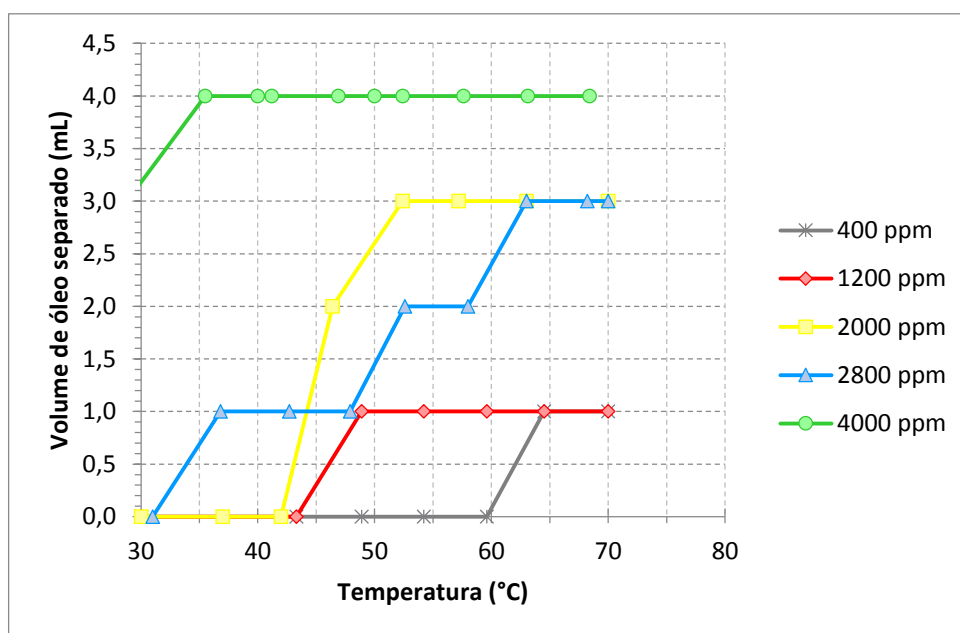
Fonte: (Autoria própria, 2015).

Analisando o gráfico 1, pode-se observar que a estabilização na separação do óleo da emulsão usando o Nonilfenol 1,8 EO ocorreu por volta de 50 °C, com exceção da concentração em 400 ppm, onde a estabilização só ocorreu em 60 °C. Como já esperado, a quebra da emulsão foi ocorrendo de acordo com o aumento da temperatura, que está de acordo com trabalhos realizados de maneira semelhante por DE SARLES et al. (2014) e DUAN et al. (2014). É perceptível que o aumento da temperatura favorece a atuação do tensoativos, visto que nas

concentrações de 4000 ppm e 2800 ppm foram encontrados os melhores resultados de quebra da emulsão, com 2 mL de óleo separado.

O gráfico 2 mostra o volume de óleo separado da água ao longo do aquecimento em 5 concentrações diferentes de Nonilfenol 4 EO.

Gráfico 2 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 4 EO.



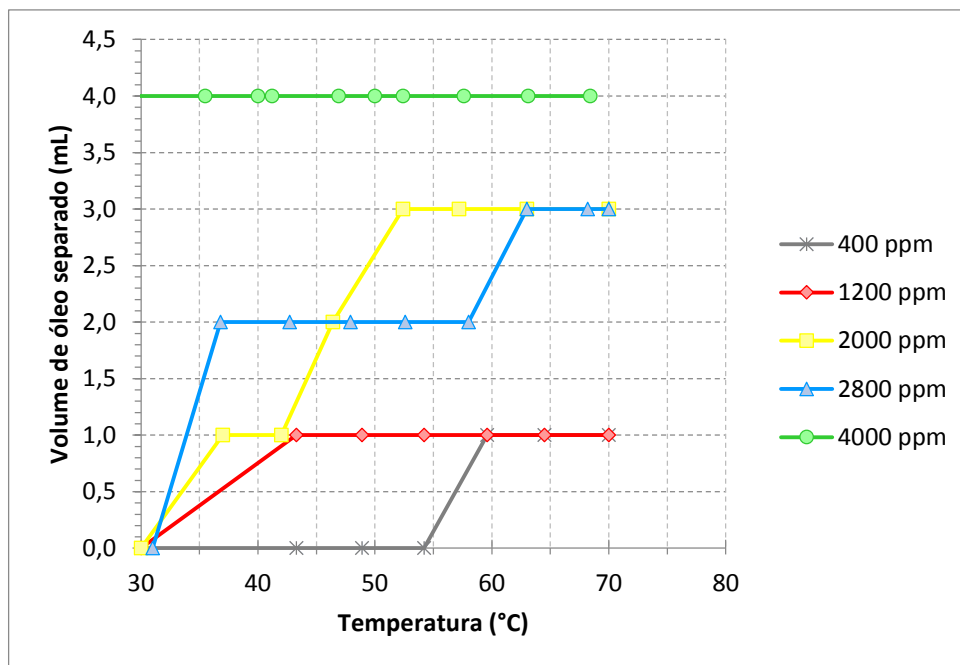
Fonte: (Autoria própria, 2015).

De acordo com o gráfico 2, nota-se que a estabilização da separação de óleo da emulsão usando o Nonilfenol 4 EO ocorreu por volta de 60 °C, com exceção da concentração em 400 ppm, onde a estabilização só ocorreu em 65 °C. Seguindo o comportamento esperado, a quebra da emulsão ocorre a medida que aumenta a temperatura. Porém, a atuação do tensoativos ao longo das variadas concentrações não ocorre seguindo um padrão nítido. As concentrações de 2000 ppm e 2800 ppm obtiveram melhores valores de quebra de emulsão, em comparação as outras concentrações, ambos com 3 mL de óleo separado. Porém, a concentração de 4000 ppm não teve um bom resultado, com apenas 1 mL de óleo separado.

Os melhores resultados podem ser explicados tendo em vista uma maior proximidade do BHL do Nonilfenol 4 EO (8,9) que o Nonilfenol 1,8 EO (5,3) da faixa de otimização de desemulsificantes, 6,8 e 8,8 (KHUTORYANSKII et al.).

O gráfico 3 mostra o volume de óleo separada da emulsão ao longo do aquecimento em 5 concentrações diferentes de Nonilfenol 6 EO.

Gráfico 3 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 6 EO.



Fonte: (Autoria própria, 2015).

A partir do Gráfico 3, nota-se que a estabilização da separação de óleo da emulsão usando o Nonilfenol 6 EO ocorreu por volta de 60 °C, com exceção da concentração de 2800 ppm, onde a estabilização só ocorreu em 63 °C. Seguindo o comportamento esperado, a quebra da emulsão ocorre a medida que aumenta a temperatura. Porém, diferente dos tensoativos anteriores, na concentração de 4000 ppm não houve separação de óleo da emulsão. Já nas concentrações de 2000 ppm e 2800 ppm houveram bons resultados, ambos com 3 mL de óleo separado.

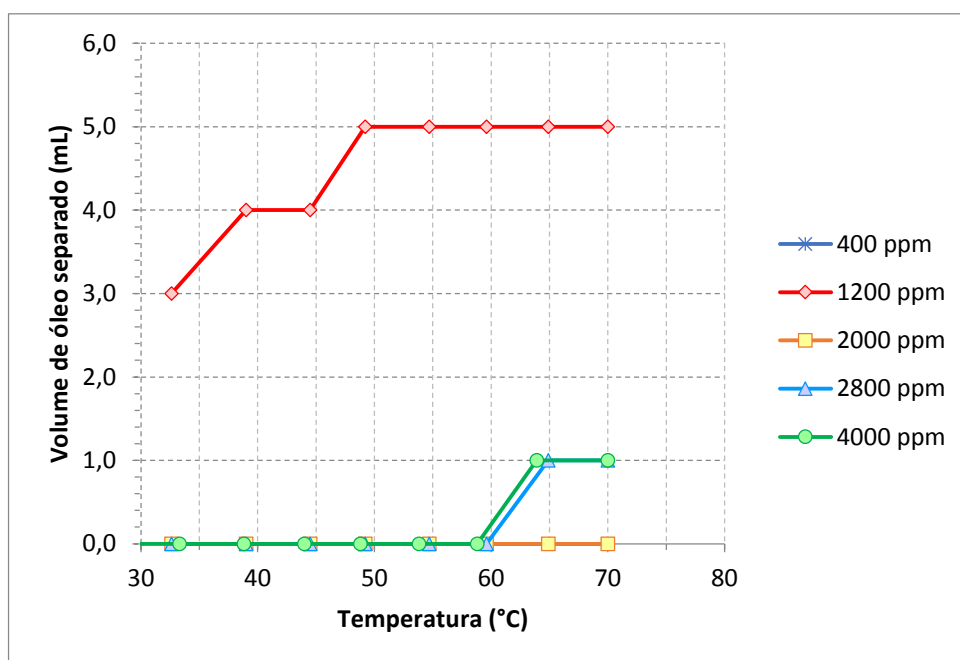
A concentração de 400 ppm, nos três tensoativos utilizados, realizou a quebra da emulsão apenas na faixa de temperatura entre 50 °C e 60 °C. Isto deve-se ao efeito da temperatura sobre a CMC dos tensoativos, onde o aumento da temperatura causa redução da CMC dos tensoativos não-iônicos, como mostra o estudo de MIRANDA (2008).

5.2 CONCENTRAÇÃO DO TENSOATIVOS VERSUS VOLUME DE ÓLEO SEPARADO, COM ADIÇÃO DE NaCl A EMULSÃO

As emulsões discutidas neste tópico apresentam teor de 10% O/A, em volume, com a adição de 1,5%, em peso, de cloreto de sódio (NaCl).

O gráfico 4 apresenta o volume de óleo separado da emulsão, com o aumento da temperatura, em cinco concentrações diferentes do tensoativos Nonilfenol 1,8 EO.

Gráfico 4 - Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 1,8 EO + 1,5% NaCl.



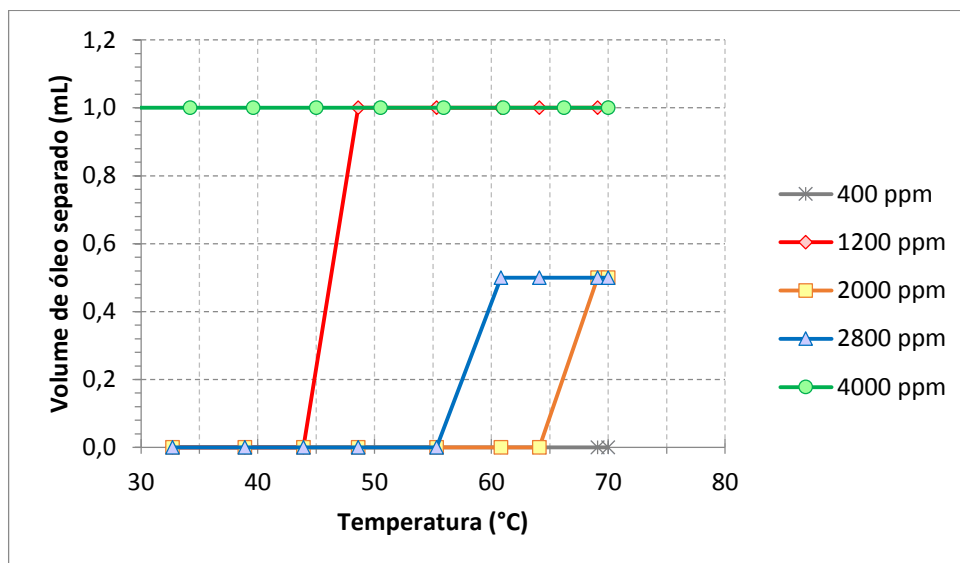
Fonte: (Autoria própria, 2015)

Observando o Gráfico 4, vemos que a adição de eletrólitos na emulsão alterou significativamente a atuação do tensoativos. A estabilidade do processo de quebra de emulsão foi prolongada para 65 °C, e todas as 5 concentrações trabalhadas tiveram o comportamento e volume de óleo separados alterados. As concentrações que anteriormente separaram 3 mL de óleo passaram a separar apenas 1 mL. Porém, houve um aumento no volume de óleo separado da amostra com a concentração de 1200 ppm, que aumentou para 2 mL.

Este comportamento, provavelmente, está associado a presença dos íons Na^+ e Cl^- , que ocasionaram um processo de coagulação da emulsão, e interferindo também com a parte polar da molécula do tensoativos, diminuindo na solubilização e estabilização da gotícula de óleo dificultando a coalescência.

O gráfico 5 apresenta os resultados obtidos com o uso do Nonilfenol 4 EO, em 5 concentrações diferentes.

Gráfico 5 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 4 EO + 1,5% NaCl



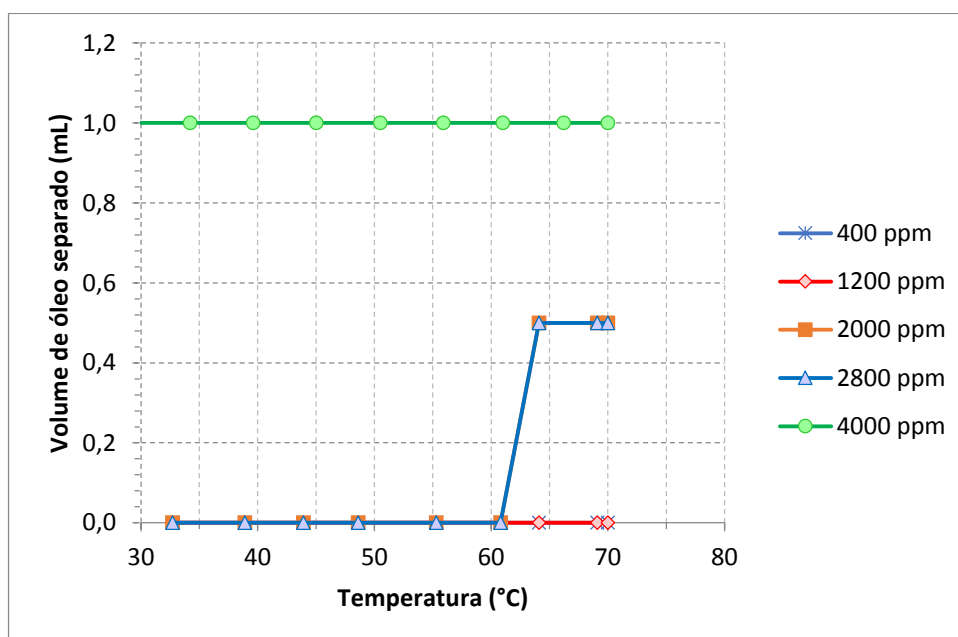
Fonte: (Autoria própria, 2015)

De forma semelhante ao Nonilfenol 1,8 EO, o Nonilfenol 4 EO também apresentou comportamento significativamente diferenciado com a adição de eletrólitos a emulsão. O seu ponto de estabilização de quebra de emulsão foi estendido para 65 °C, novamente, a concentração de 1200 ppm mostrou resultados diferenciados das outras concentrações, mostrando uma separação de óleo com estabilização acontecendo em apenas uma etapa. Outras concentrações como 2800 e 2000 ppm apresentaram pequena quantidade de separação de óleo.

De acordo com Di Bernardo et al. (apud SCHONS, 2008) sais simples, como o cloreto de sódio (NaCl), são considerados eletrólitos indiferentes e não possuem características de hidrólise ou adsorção, levando a um aumento da densidade de cargas na camada difusa, comprimindo-a e ocorrendo a coagulação. Dessa forma, espelhando-se SCHONS (2008), foram realizados experimentos para estudar o efeito da adição de NaCl sobre o processo de desemulsificação, visto que a água produzida apresenta sais dissolvidos e em sua maior relevância tem-se o NaCl.

O gráfico 6 apresenta os resultados obtidos com o uso do Nonilfenol 6 EO, em 5 concentrações diferentes.

Gráfico 6 – Volume de óleo separado da água em função da temperatura para o Nonilfenol 6 EO + 1,5% NaCl.



Fonte: (Autoria própria, 2015)

Analisando o Gráfico 6, é visto que o desempenho do Nonilfenol 6 EO também foi modificado com adição de NaCl a emulsão. Seu ponto de estabilização de quebra de emulsão também foi prologando, se estabelecendo em 65 °C. Para este tensoativo, apenas duas concentrações apresentaram separação de óleo da emulsão, que foram 2000 ppm e 2800 ppm, e assim mesmo foi uma pequena quebra de emulsão.

Esses resultados obtidos com a adição de cloreto de sódio a solução, podem ser explicados, pois a adição dos eletrólitos a solução reduz a solubilidade dos tensoativos não-iônicos na solução. Como também a diferença de densidade entre a fase interna e a fase contínua é aumentada, favorecendo assim a desestabilização das emulsões através dos processos *creaming* e da coagulação (DALTIM, 2011).

No caso de nonilfenol 1,8 EO, que possui baixa solubilidade em água, devido a seu BHL, promove um equilíbrio direcionado para as emulsões A/O, o que promove a desestabilização da emulsão O/A. Já o nonilfenol 4 EO, com seu BHL calculado em 8,9, atua como um agente umectante, promove um desbalanceamento do ângulo formado entre as macromoléculas de óleo e água, permitindo que as macromoléculas sejam umectadas pela água ou pelo óleo da emulsão e abandonem a interface.

5.3 CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVOS VERSUS EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO

As emulsões preparadas continham teor de 10%, em volume, de O/A, em 80 mL emulsão coletados para o teste da garrafa. A quantidade máxima de óleo presente nas emulsões era de 8 mL, assim foi possível realizar a construção de uma tabela que relaciona a eficiência da extração do óleo das emulsões com a concentração do tensoativos em cada ensaio experimental.

O cálculo da eficiência de extração foi realizado utilizando a equação 4.

$$\xi = \frac{\text{volume de óleo separado}}{\text{volume total de óleo}} \times 100 \quad (4)$$

A partir da equação 4 foi construída a Tabela 3.

Tabela 3 – Eficiência de extração versus Concentração dos Tensoativos.

	CONCENTRAÇÃO				
TENSOATIVO	400 ppm	1200 ppm	2000 ppm	2800 ppm	4000 ppm
Nonilfenol 1,8 EO	12,5%	12,5%	12,5%	25%	37,5%
Nonilfenol 4 EO	12,5%	12,5%	37,5%	37,5%	50%
Nonilfenol 6 EO	12,5%	12,5%	37,5%	37,5%	50%
Nonilfenol 1,8 EO + 1,5% NaCl	0%	25%	0%	12,5%	12,5%
Nonilfenol 4 EO + 1,5% NaCl	0%	12,5%	6,25%	6,25%	12,5%
Nonilfenol 6 EO + 1,5% NaCl	0%	0%	6,25%	6,25%	12,5%

Fonte: (Autoria própria, 2015)

Analisando a tabela 3, vemos que os melhores resultados para separação de emulsão sem a adição do NaCl, são encontrados nas concentrações mais altas de tensoativos. A concentração de 4000 ppm, realizou a quebra de 50% da quantidade de óleo separado da emulsão para o Nonilfenol 4 EO e Nonilfenol 6 EO.

Algumas concentrações apresentaram 0% de eficiência devido a quantidade mínima de óleo separada, pois não foi possível realizar uma medição do volume de óleo.

Apesar da adição de NaCl não ter melhorado, num quadro geral, o desempenho dos tensoativos na realização da quebra da emulsão, após um período de descanso, as emulsões com

a presença de eletrólitos tiveram uma desemulsificação quase completa, enquanto que as amostras sem eletrólitos, ainda apresentaram grandes suspensões de óleo.

6 CONCLUSÃO

Com este trabalho, concluímos que mesmo com um BHL não adequado para a desemulsificação, os tensoativos utilizados apresentaram um desempenho razoável para o processo de quebra de emulsão. Como também, a presença de eletrólitos desfavorece o desempenho dos tensoativos utilizados, porém, algumas concentrações realizam a quebra da emulsão. Apesar de reduzir o desempenho, a presença de eletrólitos diminui a turbidez aparente das amostras coletadas para descanso. Concentrações acima da CMC não apresentam resultados significativos para a quebra de emulsão visto que há formação de micelas e estas favorecem a estabilidade da gotícula do óleo na água.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M. M. S. de. **Estudo de quebra de emulsões de petróleo utilizando microemulsões e célula de desidratação eletrostática**. 2004. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte. 2004.

DAAOU, M.; BENDEDOUCH, D. Water pH surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. **Jornou of Saudi Chemical Society**. Irã, p. 333-337, 1 jul. 2011.

DALTIN, Decil. **Tensoativos**: Química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011.

SARLES, V. N. G. de; SALDANHA, M. C. G. G.; DOLINSKY, M. C. B.; SIMÕES, A. L. C. Avaliação da eficiência da separação da água do óleo com produtos químicos de base polimérica. **Revista de Engenharia da Universidade Católica de Petrópolis**, v. 8, n. 2, p. 56-67, 2014.

DUAN, M.; MA, Y.; FANG, S.; SHI, P.; ZHANG, J.; JING, B.; Treatment of wastewater produced from polymer flooding using polyoxyalkylated polyethyleneimine. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 160-167, 2014

EVDOKIMOV, Igor N.; LOSEV, Aleksandr P.. Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**. Moscou, Russia, p. 24-30, 15 fev. 2014.

FERREIRA, F. D.; HONORATO, N. (Org.). **Manual do operador de produção de petróleo e gás**. Campinas, Sp: Komedi, 2011.

GOMES, D. A. A.; NÓBREGA, G. A. S.; PEGADO, R. M.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; CASTRO DANTAS, T. N. Formulação de gel de fraturamento utilizando tensoativos não-iônicos. **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ)**, Campinas, 2005.

HOLMBERG, K; JONSSON, B; KRONBERG, B. LINDMAN, B. **Surfactants and**

polymers in aqueous solution. 2 ed. John Wiley & Sons; West Sussex, 2007.

IIDA, P. H.; SCHEER, A. P.; WEINSCHUTZ, R. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. In: **4º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS.** Campinas - Sp: Abpg, 2007. v. 4, p. 21 – 24.

KHUTORYANSKIL, F. M.; LEVCHENKO, N.do; NIKOLAEVA, N. M.; MAKAL'SKAYA, E. N. Efficiency of demulsifiers of diproksamin type in relation to HLB. **Petroleum and Gas Processing**, [s.1.], 6, 50-51, 1981.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MIRANDA, J. A. de. **Avaliação dos agregados ("Clusters") da amilopectina em solução aquosa.** 2008. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, USP, Ribeirão Preto, 2008.

OLIVEIRA, R.C.G. Novo Conceito de Dessalgação de Petróleo Para Centrais de Tratamento, **Bol. Téc. Petrobrás**, Rio de Janeiro, 43(2), p.111-119, Abr/Jun, 2000.

OLIVEIRA, R. C. G.; CARVALHO, C. H. M. **Tratamento eletrostático do petróleo blend de Cabiúnas utilizando unidade-piloto.** Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPILOT, março de 1996 (5º Relatório Parcial).

SCHONS, E. M. **DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES VISANDO A REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEO EM ÁGUA.** 2008. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

SCRIVEN, L. E. **Micellization solubilization and microemulsions.** New York: Plenum Press, 1977. V. 2.

SILVA, P. K. L. da. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativo de origem vegetal.** 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de

Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

TORAL, M. T. **Físico-Química de superficies y sistemas dispersos**. Bilbao, Urmo Esparteo, 1973.

YSAMBERTT, F; VEJAR. F.; PAREDES, J.; SALAGER, J-L. The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) of ethoxylated alkylphenol surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 137, n. 1, p. 189-196, 1998.

ANEXOS

RESOLUÇÃO CONAMA no 39379, de 8 de agosto de 2007**Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73****Correlações**

- Complementa a Resolução CONAMA no 357/05 (art. 43, § 4o)

Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6º, inciso II e 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e o que consta do Processo nº 02000.000344/2004-86, e

Considerando a Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000, que dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional;

Considerando que o art. 17, § 1º da Lei 9.966, de 2000, estabelece que no descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas aplica-se a regulamentação ambiental específica;

Considerando a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de descarte de efluentes, e dá outras providências;

Considerando que o art. 43, § 4º da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece que o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural será objeto de resolução específica;

Considerando que o meio marinho e seus organismos vivos são de importância vital para a humanidade, sendo do interesse de todos assegurar a manutenção da qualidade e da quantidade de seus recursos;

Considerando que a capacidade de suporte do mar não é ilimitada;

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas;

Considerando que o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde e do meio ambiente ecologicamente equilibrado, levando em conta os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigidos para um determinado corpo de água;

Considerando que o petróleo e o gás natural são responsáveis por parcela significativa da matriz energética brasileira e que deverão permanecer com demanda crescente nos próximos anos;

Considerando que cerca de 80% do petróleo nacional são produzidos através de plataformas marítimas localizadas ao longo da costa brasileira; e

Considerando as particularidades e limitações técnicas e tecnológicas de que se revestem a produção de petróleo e gás natural em plataformas e o tratamento de seus efluentes, resolve:

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, estabelece padrão de descarte de óleos e graxas, define parâmetros de monitoramento, e dá outras providências.

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

I - ÁGUA DE PROCESSO OU DE PRODUÇÃO OU ÁGUA PRODUZIDA: é a água normalmente produzida junto com o petróleo, doravante denominada “água produzida”;

II - ÁREA ECOLOGICAMENTE SENSÍVEL: regiões das águas marítimas ou interiores, definidas por ato do Poder Público, onde a prevenção, o controle da poluição e a manutenção do equilíbrio ecológico exigem medidas especiais para a proteção e a preservação do meio ambiente;

III - CONDIÇÕES DE DESCARTE: condições e padrões de lançamento da água produzida no mar;

IV - DESCARTE CONTÍNUO: lançamento no mar da água produzida durante um processo ou uma atividade desenvolvida, de maneira permanente ou intermitente;

V - ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS: ensaios realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos sobre diversos organismos aquáticos;

VI - MONITORAMENTO: medição ou verificação periódica de parâmetros de qualidade da água produzida, visando o acompanhamento da qualidade da água no corpo receptor;

VII - PADRÃO DE EMISSÃO: valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade da água produzida descartada nas plataformas;

VIII - PLATAFORMA: instalação ou estrutura, fixa ou móvel, localizada em águas sob jurisdição nacional, destinada à atividade direta ou indiretamente relacionada com a pesquisa e a lavra de recursos minerais oriundos do leito das águas interiores ou de sua subsuperfície, ou do mar, da plataforma continental ou de seu subsolo; e

IX - ZONA DE MISTURA: região do corpo receptor onde ocorre a diluição inicial do efluente.

Art. 3º As águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, enquanto não houver enquadramento específico, serão consideradas Águas Salinas de Classe 1, conforme definição constante da Resolução CONAMA no 357, de 17 de março de 2005.

Art. 4º A água produzida somente poderá ser lançada, direta ou indiretamente, no mar desde que obedeça às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e não acarrete ao mar, no entorno do ponto de lançamento, características diversas da classe de enquadramento para a área definida, com exceção da zona de mistura.

Parágrafo único. Para efeito desta Resolução, a zona de mistura está limitada a um raio de 500 m do ponto de descarte.

Art. 5º O descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

§ 1º A indústria petrolífera deverá apresentar ao Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, no prazo de um ano, proposta de metas de redução do teor de óleos e graxas no descarte de água produzida.

§ 2º Caso a média mensal prevista no caput deste artigo seja excedida, o órgão ambiental licenciador deverá ser comunicado imediatamente após a constatação, devendo ser apresentado um relatório identificando a não conformidade em até 30 dias.

§ 3º Sempre que for constatado que o valor máximo diário determinado no caput do artigo foi excedido, deverá haver comunicação imediata ao órgão ambiental.

Art. 6º A concentração de óleos e graxas a que se refere o art. 5º desta Resolução deverá ser determinada pelo método gravimétrico.

§ 1º O órgão ambiental poderá aceitar outras metodologias de análise, desde que apresentem correlação estatisticamente significativa com o método gravimétrico.

§ 2º A média mensal deverá ser determinada a partir de amostras diárias, compostas por quatro coletas em horários padronizados, podendo as análises serem realizadas posteriormente, respeitado o prazo de validade das amostras.

Art. 7º O órgão ambiental competente poderá autorizar o descarte de água produzida acima das condições e padrões estabelecidos nesta Resolução em condições de contingências operacionais temporárias, mediante aprovação de programa e cronograma elaborados pelo empreendedor para solução destas condições.

Art. 8º Para plataformas situadas a menos de doze milhas náuticas da costa, a possibilidade de descarte de água produzida e suas condições serão definidas pelo órgão ambiental competente, baseado em estudo de dispersão apresentado pelo empreendedor, sendo preferencialmente vazão zero.

Art. 9º É vedado o descarte de água produzida em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação e a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis.

Art. 10. As empresas operadoras de plataformas realizarão monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

I - compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;

II - radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;

III - compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP através de perfil cromatográfico;

IV - toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e

V - parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Parágrafo único. Por ocasião do monitoramento de que trata o caput deste artigo, deverá ser feito, concomitantemente, amostragem para determinação do teor de óleos e graxas.

Art. 11. Os métodos de coleta e de análise são os especificados em normas técnicas cientificamente reconhecidas.

Art. 12. As empresas operadoras de plataformas deverão apresentar ao órgão ambiental competente, até o dia 31 de março de cada ano, relatório referente ao ano civil anterior, dos monitoramentos realizados e metodologias adotadas em cumprimento aos arts. 5º e 10.

Parágrafo único. A critério do órgão ambiental competente, o relatório referido no caput poderá conter as informações de uma ou mais plataformas.

Art. 13. Os relatórios dos empreendedores, referenciados no art. 12, serão mantidos e divulgados pelo órgão federal licenciador na rede mundial de computadores - Internet.

Art. 14. Os padrões de lançamento dos compostos e radioisótopos mencionados no art. 10 serão objeto de resolução específica a ser encaminhada ao Plenário do CONAMA no prazo de um ano a contar da publicação desta Resolução.

Art. 15. O não cumprimento do disposto nesta Resolução sujeitará os infratores às sanções previstas pela legislação vigente.

Art. 16. Esta Resolução entrará em vigor na data de sua publicação.

MARINA SILVA – Presidente do Conselho

Este texto não substitui o publicado no DOU, de 9 de agosto de 2007