

# *Monografia de Graduação*

**Injeção de vapor com aditivos para  
recuperação de óleos viscosos**

**Daliane Oliveira de Araújo**

**Natal, fevereiro de 2003**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela força de vontade, empenho e dedicação que Ele me proporcionou.

Agradeço a meus pais por estarem sempre ao meu lado em todos os passos de minha vida; aos meus irmãos pelo apoio que sempre me deram e aos amigos de infância que sempre torceram pelo meu sucesso.

Aos meus professores orientadores Afonso Avelino Dantas Neto e Tereza Neuma de Castro Dantas pelo apoio e orientação no decorrer de minha Iniciação Científica.

A Túlio Ytérbio Fernandes Vale pelos ensinamentos e orientação ao longo desta pesquisa.

Aos colegas que fazem parte do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Aos amigos Luzia Sergina, Andréa Farias e William Novaes que estiveram presentes durante a minha graduação mostrando-se grandes amigos. A todos os amigos e colegas do curso de Engenharia Química.

À Agência Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro e ao Programa de Recursos Humanos da ANP / PRH-14.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos estes que fazem parte de minha vida!

## SUMÁRIO

Resumo.....	1
1.0 – Introdução.....	2
2.0 – Objetivos.....	2
3.0 – Fundamentação Teórica.....	2
3.1 – Tensoativos.....	3
3.1.2 – Classificação.....	3
3.1.2.1 – Tensoativos Iônicos.....	3
3.1.2.2 – Tensoativos não Iônicos.....	4
3.1.2.3 – Tensoativos Anfóteros.....	4
3.1.3 – Atividade de Superfície em Solução Aquosa.....	4
3.1.4 – Micelização.....	5
3.1.5 – Concentração Micelar Crítica.....	5
3.1.6 – Pontos de Krafft e Turbidez.....	6
3.1.7 – Adsorção dos Tensoativos em Interfaces.....	7
3.2 – O Petróleo.....	7
3.2.1 – Hidrocarbonetos.....	8
3.2.2 – Composição do Petróleo.....	8
3.3 – Métodos de Recuperação de Petróleo.....	9
3.3.1 – Métodos Convencionais de Recuperação.....	9
3.3.2 – Métodos Especiais de Recuperação.....	10
3.3.2.1 – Métodos Térmicos.....	10
3.3.2.2 – Métodos Miscíveis.....	11
3.3.2.3 – Métodos Químicos.....	11
3.4 – O Método da Injeção de Vapor.....	12
3.5 – Aspectos Gerais sobre Sulfonação.....	13
3.5.1 – Ácidos Sulfônicos.....	13
3.5.1.1 – Mecanismo de Sulfonação.....	13
3.5.2 – Sulfonatos.....	14
3.5.2.1 – Alquil Sulfonatos.....	15
3.5.2.2 – Alquil Aril Sulfonatos.....	15
3.5.2.3 – Sulfonatos de Petróleo.....	16
3.5.2.4 – Processo de Obtenção dos Sulfonatos de Petróleo	17

4.0 – Metodologia Experimental.....	18
4.1 – Síntese do Tensoativo.....	18
4.2 – Variáveis Estudadas.....	18
4.3 – Determinação do Índice de SO <sub>3</sub> .....	19
4.4 – Determinação da Concentração Micelar Crítica.....	19
4.5 – Determinação da Estabilidade Térmica.....	20
4.6 – Teste de Estabilidade da Espuma.....	21
5.0 – Resultados e Discussões.....	22
5.1 – Síntese dos Tensoativos.....	22
5.2 – Concentração Micelar Crítica (CMC).....	25
5.3 – Determinação da Estabilidade Térmica dos Sulfonatos.....	25
5.4 – Determinação da Estabilidade da Espuma do T2S.....	27
6.0 – Conclusão.....	28
7.0 – Cronograma de Execução das Atividades.....	29
8.0 – Referências Bibliográficas.....	29

## **ANEXO II – RELATÓRIO DE ESTÁGIO**

Resumo.....	33
-------------	----

### **CAPÍTULO I – Unidade 18**

1.0 – Objetivos.....	34
2.0 - Histórico da Empresa.....	34
3.0 - Fundamentação Teórica.....	35
3.1 – Óleo Lubrificante Básico.....	35
3.2 – Parafina.....	38
3.3 – Descrição e Esquema Simplificado da Produção de Lubrificantes e Parafinas da RLAM.....	38
3.4 – Destilação.....	40
3.5 – Desasfaltação.....	41
3.6 – Desparafinação.....	42
3.7 – Desoleificação.....	43
3.8 – Desaromatização.....	43
3.9 – Acabamento.....	45
3.9.1 – Percolação.....	45
3.9.2 – Hidroacabamento de óleo.....	46

3.9.3 – Hidrotratamento de parafina.....	46
3.9.4 – Geração de hidrogênio.....	46
3.9.5 – Entabletamento.....	47
4.0 – Definição do Problema.....	47
5.0 – Metodologia.....	47
5.1 – Levantamento de Dados.....	48
6.0 – Resultados e Discussões.....	48
6.1 – Perda de Carga.....	48
6.2 – Orifícios de Restrição.....	49
6.3 – Placas de Orifício.....	50
6.4 – Válvulas de Controle.....	56
7.0 – Referências Bibliográficas.....	60
<b>CAPÍTULO II – ETDI</b>	
1.0 – Objetivo.....	61
2.0 – Introdução.....	61
3.0 – A Poluição por Compostos Orgânicos.....	61
4.0 – Tratamentos Biológicos.....	62
4.1 – Microorganismos presentes nos Lodos Ativados.....	64
4.2 – Biodegradação.....	65
4.3 – Minerais essenciais.....	65
4.4 – Dinâmica populacional.....	66
4.5 – Constituição do floco biológico.....	66
4.6 – Inoculação.....	66
5.0 – O sistema da RLAM.....	67
5.1 – PGR – Poço geral de recalque.....	69
5.2 – Caixa dissipadora de energia.....	69
5.3 – Separador água e óleo.....	69
5.4 – Bacias de equalização.....	69
5.5 – Câmaras de mistura rápida.....	70
5.6 – Flocladores.....	70
5.7 – Flotadores.....	70
5.8 – Caixa de dosagens.....	71
5.9 – Reatores biológicos.....	71

5.10 – Tanques de degasagem.....	71
5.11 – Clarificadores.....	71
5.12 – Digestor aeróbio.....	72
5.13 – Espessadores.....	72
5.14 – Centrífugas.....	72
6.0 – Parâmetros de Controle.....	74
6.1 – Fator de carga.....	74
7.0 – Qualidade do Efluente Tratado.....	76
8.0 – Conclusões.....	78
9.0 – Bibliografia.....	78
<b>ANEXO III – HISTÓRICO ESCOLAR</b>	
Histórico Escolar.....	79
<b>ANEXO IV – PUBLICAÇÕES</b>	
Desenvolvimento de Tensoativos a partir de Óleos Residuais.....	81
Desenvolvimento de Novos Tensoativos para a Recuperação de Óleos Viscosos.....	83
Obtenção de Tensoativos a partir de Óleos Residuais Visando a sua Aplicação na Injeção de Vapor.....	85
Síntese de Novos Tensoativos para a Recuperação de Petróleo.....	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de uma molécula anfifílica.....	4
Figura 2 – (a) Micela direta e (b) Micela reversa.....	7
Figura 3 – Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.....	7
Figura 4 – Mecanismo de sulfonação de aromáticos.....	15
Figura 5 – Representação de uma olefina $\alpha$ -sulfonada.....	16
Figura 6 – Representação de um alquil aril sulfonato (a) e de um alquil sulfonato(b).....	17
Figura 7 – Esquema da fabricação industrial do alquil benzeno linear...	18
Figura 8 – Representação dos principais subprodutos da alquilação.....	18
Figura 9 – Autoclave de aço utilizada para os testes de estabilidade térmica.....	22
Figura 10 – Aparato experimental dos testes de espumabilidade.....	23
Figura 11 – A (+) blend mais leve.....	24
Figura 12 – A (-) blend mais pesado.....	24
Figura 13 – B (+) 30% de ácido.....	24
Figura 14 – B (-) 20% de ácido.....	24
Figura 15 – C (+) 6h.....	24
Figura 16 – C (-) 3h.....	24
Figura 17 – Superfície de resposta representando o índice de $SO_3$ .....	25
Figura 18 – Comportamento da concentração em relação à tensão superficial.....	26

## ANEXO II – RELATÓRIO DE ESTÁGIO

Figura i.1 – Esquema da planta de lubrificantes e parafinas da RLAM..	40
Figura i.2 – Esquema de situação de campo.....	48
Figura i.3 – Tela do Hsize com cálculos de CV para a válvula da torre E-1803.....	57
Figura i.4 – Tela do Hsize com cálculos de CV para a válvula da torre E-1804.....	57
Figura i.5 – Tela do Hsize com cálculos de CV para a válvula da torre E-1805.....	58

Figura i.6 – Tela do Hsize com cálculos de CV para a válvula da torre E-1807.....	58
Figura i.7 – Tela do Hsize com cálculos de CV para a válvula da torre E-1808.....	59
Figura i.8 – Tela do Hsize com cálculos de CV para a válvula da torre E-1809.....	59
Figura ii.1 – Dinâmica populacional biológica.....	66
Figura ii.2 – Esquema da estação de tratamento de efluentes da RLAM	73



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	8
Tabela 2 – Composição química de um petróleo típico.....	10
Tabela 3 – Índice de SO <sub>3</sub> para cada experimento do primeiro estudo....	23
Tabela 4 – Índice de SO <sub>3</sub> para cada experimento do segundo estudo...	25
Tabela 5 – Estabilidade térmica do sulfonato de petróleo sintetizado....	27
Tabela 6 – Estabilidade da espuma para o T2S a diferentes concentrações.....	28
Tabela 7 – Estabilidade de espuma para diferentes tensoativos.....	28
<b>ANEXO II – RELATÓRIO DE ESTÁGIO</b>	
Tabela i.1 – Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1803..	49
Tabela i.2 – Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1805..	49
Tabela i.3 – Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1807..	49
Tabela i.4 – Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1809..	49
Tabela i.5 – Dados dos orifícios de restrição para as linhas MT-4-18-11084 e MT-4-18-11023 respectivamente.....	50
Tabela i.6 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1803.....	51
Tabela i.7 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1804.....	52
Tabela i.8 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1805.....	53
Tabela i.9 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1807.....	54
Tabela i.10 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1808.....	55
Tabela i.11 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1809.....	56
Tabela ii.1 – Média dos parâmetros de controle em outubro/2002.....	77
Tabela ii.2 – Média dos parâmetros de controle em novembro/2002.....	77

## NOMENCLATURA

BHL – Balanço Hidrofílico Lipofílico  
CMC – Concentração Micelar Crítica  
SO<sub>3</sub> – Percentagem de SO<sub>3</sub>  
T2S – Tensoativo Sintetizado  
V<sub>NaOH</sub> – Volume de NaOH gasto na titulação  
p – massa da amostra em gramas  
DAO – Óleo desasfaltado  
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
ETDI – Estação de Tratamento de Efluentes Industriais  
FCC – Craqueamento Catalítico Fluidizado  
IV – Índice de Viscosidade  
MIBK – Metil-isobutil-cetona  
O&G – Óleos e Graxas  
PBS – Parafínico Bright Stock  
PGR – Poço Geral de Recalque  
PNL – Parafínico Neutro Leve  
PNM – Parafínico Neutro Médio  
RASf – Resíduo Asfáltico  
RV – Resíduo de Vácuo  
SAO – Separador de Água e Óleo  
SDCD – Sistema Digital de Controle Distribuído  
SST – Sólidos Solúveis Totais  
SSV – Sólidos Solúveis Voláteis

## RESUMO

Nos últimos anos, vários campos produtores de petróleo nos Estados do Rio Grande do Norte e Sergipe, portadores de óleos ditos “pesados” (viscosos) estão sendo submetidos a processos de recuperação de petróleo pelo método de injeção de vapor. Entretanto, por vezes, as operações têm sua eficiência afetada em razão de heterogeneidades dos reservatórios (variações bruscas de permeabilidade entre as camadas de rocha) que associada à alta mobilidade do vapor e segregação gravitacional, ocasionam uma má distribuição do fluido nas malhas de injeção.

A mobilidade do vapor pode ser controlada com a adição de substâncias com propriedades tensoativas, que formarão espumas na jazida, redirecionando o escoamento do vapor das regiões mais “lavadas” para as menos “lavadas” melhorando, consideravelmente, e com baixos custos, a mobilização do óleo no processo. Os estudos na obtenção de tensoativos têm recebido uma grande atenção, visto que os tensoativos comerciais empregados nesse método térmico são de custos elevados; logo, o desenvolvimento de novos tensoativos a partir de óleos residuais pode ser uma boa alternativa, pois seus processamentos são efetivamente de custo inferior.

O presente trabalho visa obter novos tensoativos utilizando derivados de petróleo, provenientes da Refinaria Duque de Caxias (REDUC). Para obtenção dos tensoativos utilizou-se o método de sulfonação direta, por ser um método economicamente viável e de fácil desenvolvimento em laboratório. Os tensoativos foram sintetizados utilizando óleo como matéria prima de  $\text{SO}_3$  e, como óleos residuais, DPNL-30 e DPBS-30, a  $45^\circ\text{C}$ , sendo extraídos com uma solução de álcool isopropílico seguido da adição de carbonato de sódio. Após a etapa de síntese, eles foram caracterizados por métodos físico-químicos de análise, e ainda índices oleoquímicos, dentre eles o índice de  $\text{SO}_3$ .

## **1.0– INTRODUÇÃO**

O método da injeção de vapor consiste em uma técnica de recuperação de petróleo na qual vapores são injetados nas jazidas com a finalidade de melhorar a mobilidade do óleo.

Embora essa técnica seja amplamente utilizada, a eficiência do fluxo volumétrico e a recuperação do óleo são significativamente reduzidos devido à gravidade e a formação de canais nas zonas mais permeáveis do reservatório. A formação de canais é o resultado do contraste de alta mobilidade entre o vapor e o óleo pesado.

A espuma gerada por injeção de tensoativos pode reduzir os canais formados pelo vapor bloqueando as regiões de alta permeabilidade do reservatório. Assim, o vapor é desviado para as zonas de menor permeabilidade, ricas em óleo, que resultam em um aumento na eficiência do fluxo volumétrico.

A primeira fase de qualquer processo na seleção de um tensoativo é o teste da estabilidade térmica sobre as condições do vapor daí a necessidade de se testar a habilidade, a estabilidade e a longevidade da espuma. Para este processo, tensoativos sulfonados entre C<sub>15</sub> e C<sub>30</sub> são amplamente utilizados. As estruturas químicas incluem: olefinas alfa sulfonadas (AOS), olefinas internas sulfonadas (IOS), alquil xilenos lineares sulfonados (LXS) e toluenos lineares sulfonados.

## **2.0– OBJETIVOS**

O presente projeto tem como objetivo estudar a preparação, caracterização e a utilização de tensoativos sintetizados a partir de óleos residuais provenientes da Refinaria Duque de Caxias – REDUC, aplicados ao método térmico de injeção de vapor para a recuperação de óleos pesados, a fim de aumentar a eficiência do processo de deslocamento do petróleo.

## **3.0– FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Tendo em vista o assunto estudado na parte experimental, foi feita uma revisão na literatura com relação aos tensoativos e suas propriedades e o petróleo e seus constituintes.

### **3.1 – Tensoativos**

Tensoativos (ou surfactantes), são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão superficial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas partes de polaridades diferentes associadas (Mittal, 1979). A representação de uma molécula anfifílica pode ser visualizada na figura 1.

**Figura 1-** Representação de uma molécula anfifílica

#### **3.1.2 – Classificação**

Os tensoativos podem ser classificados em três classes principais, de acordo com a natureza do grupo hidrofílico:

##### **3.1.2.1 - Tensoativos Iônicos**

Esta classe é caracterizada por tensoativos que apresentam carga elétrica na parte hidrófila, destacando-se em dois grupos básicos:

##### **i) Tensoativos Aniônicos**

São tensoativos que, dissociados em água originam íons carregados negativamente na superfície ativa. Constituem uma série de tensoativos de uso industrial bastante diversificado. Os principais representantes desta classe são os sabões, os aminocompostos e os compostos sulfatados, sulfonados e fosfatados.

##### **ii) Tensoativos Catiônicos**

A dissociação destes tensoativos em água origina íons carregados positivamente na superfície ativa. São os sais quaternários de amônio, cuja estrutura geral é formada por grupos alquil, aril, ou heterocíclicos associados, aliados a uma cadeia hidrófoba rodeados por um íon negativo, geralmente haleto.

### **3.1.2.2 - Tensoativos não iônicos**

Apresentam-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (Atwood e Florence, 1983). Um grande grupo de compostos que representa estes tensoativos são obtidos pela condensação de moléculas de óxido de etileno. São compatíveis com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas com o pH.

### **3.1.2.3 - Tensoativos Anfóteros**

Os tensoativos anfóteros possuem caráter iônico duplo, tendo propriedades dos tensoativos aniônicos a altos valores de pH e dos tensoativos catiônicos a baixos valores de pH. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante (Rosen, 1978). Os aminoácidos e as betaínas são as principais representantes desta classe.

### **3.1.3 - Atividade de Superfície em Solução Aquosa**

A dissolução de uma molécula anfifílica é acompanhada inicialmente de uma ruptura ou distorção das pontes de hidrogênio da água, fazendo com que as moléculas se disponham em cadeamentos estruturados. Essas moléculas atuam acumulando-se nas interfaces ar/água e óleo/água, de forma que a parte hidrófoba da molécula se orienta em direção à fase gasosa ou oleosa, enquanto a parte hidrófila se distribui na água. As novas forças de atração estabelecidas entre as moléculas são mais fracas do que as existentes entre as

duas moléculas de água, isso faz com que a tensão interfacial ou superficial diminua.

### **3.1.4 - Micelização**

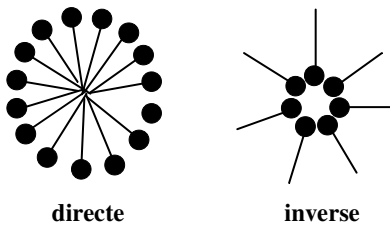
Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas. A concentração onde se inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração micelar crítica, CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante.

### **3.1.5 - Concentração Micelar Crítica**

A concentração micelar crítica – CMC – é a concentração a partir da qual ocorre o processo de micelização, a uma determinada temperatura, que é uma característica de cada tensoativo. A CMC pode ser determinada pela mudança de diversas propriedades físico-químicas das soluções quando se varia a concentração do tensoativo.

Na micelização, a quantidade de tensoativo a ser dissolvida em um dado solvente tende a um valor limite de concentração que determina a saturação na interface; a partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares denominados “micelas” (Nome *et al*, 1982).

Em um agregado iônico, a parte hidrofóbica da molécula tensoativa se agrupa no interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso (micela direta). O fenômeno oposto de orientação das moléculas (cabeças polares no centro e cadeias carbônicas voltadas para o meio externo) origina, por sua vez, as chamadas micelas reversas (figura 2).

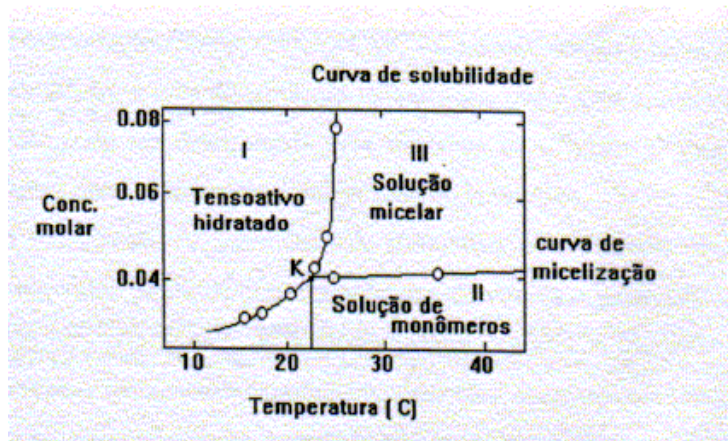


**Figura 2** – Tipos de micelas

### 3.1.6 - Pontos de Krafft e de Turbidez

O ponto de Krafft é a temperatura, a partir da qual, os tensoativos iônicos iniciam o processo de micelização, com uma curva de solubilidade apresentando um crescimento exponencial (Rouviere e Fraucompre, 1983; Krafft e Wiglow, 1985). Segundo Shinoda e colaboradores (1963), este seria o ponto de fusão do tensoativo.

Uma análise da figura 3 mostra que abaixo da temperatura de Krafft e a baixas concentrações de tensoativo, tem-se uma solução de monômeros, e em concentrações mais elevadas, o tensoativo hidratado precipita (zona I). Acima da temperatura de Krafft e a baixas concentrações de tensoativo, tem-se uma solução de monômeros (zona II) e em concentrações mais elevadas, as micelas (zona III).



**Figura 3** – Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft

Os tensoativos não iônicos, por sua vez, não apresentam o fenômeno Krafft; entretanto, são caracterizados pelos pontos de perturbação ou turbidez. Uma vez aquecidas, as soluções destes tensoativos turvam e se separam em duas fases a uma determinada temperatura e em uma determinada



concentração. Para este tipo de tensoativo, a micelização ocorre abaixo do ponto de turvação.

### 3.1.7 - Adsorção dos Tensoativos em Interfaces

As moléculas tensoativas apresentam uma tendência natural de se adsorverem a interfaces ou superfícies de separação de forma convenientemente orientadas, reduzindo a tensão interfacial ou superficial original. Este fenômeno é responsável pela maioria de suas características e propriedades.

## 3.2 – O Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (Thomas, 2001).

O petróleo é constituído, basicamente, de hidrocarbonetos, podendo encontrar-se no estado gasoso, quando suas moléculas são pequenas; ou no estado líquido, quando suas moléculas são maiores.

Cada reservatório de petróleo produz óleo com características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade de gás apreciável. Outros reservatórios podem produzir somente gás. No entanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%

Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%

A elevada percentagem de carbono e hidrogênio no petróleo mostra que este é constituído principalmente por hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos e os metais podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos.

### 3.2.1 – Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos, como o nome sugere, são compostos orgânicos constituídos de hidrogênio e carbono. Podem ser classificados em saturados, insaturados e aromáticos, de acordo com sua estrutura. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou **parafinas**, são aqueles que possuem átomos de carbono unidos apenas por ligações simples, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas. Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de **olefinas** apresentam pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre carbonos, enquanto os aromáticos, também chamados de **arenos**, apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura.

### 3.2.2 – Composição do petróleo

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os aromáticos, as resinas e os asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, dividindo-se em alcanos (parafinas lineares), isoalcanos (parafinas ramificadas) e cicloalcanos (naftenos). Os aromáticos compreendem também os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados. A Tabela 2 apresenta a composição química de um petróleo típico.

**Tabela 2** – Composição química de um petróleo típico

Parafinas Normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%

Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

### **3.3 – Métodos de Recuperação de Petróleo**

Após a exaustão da energia natural dos reservatórios, estes retêm ainda grandes quantidades de hidrocarbonetos e podem ser submetidos a processos que visam obter uma maior produção. Esses processos são chamados de Métodos de Recuperação.

Os processos cujas tecnologias são bem conhecidas e cujo grau de confiança na aplicação é bastante elevado, como é o caso da injeção de água e injeção de gás, são conhecidos como Métodos Convencionais de Recuperação; já os processos mais complexos e cujas tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas, Métodos Especiais de Recuperação.

A boa prática da engenharia recomenda que a injeção de fluidos no reservatório seja iniciada bem antes do declínio total de produção. Na prática, injeta-se água e/ou gás ainda no início da vida produtiva com a finalidade de manter a pressão do reservatório em níveis elevados, preservando as características dos fluidos e do fluxo. Ou seja, os métodos de recuperação são aplicados mesmo havendo condições de produção com recuperação primária.

#### **3.3.1 – Métodos Convencionais de Recuperação**

O Método Convencional de Recuperação visa deslocar o óleo para fora dos poros ao se injetar um fluido num reservatório, buscando-se um comportamento puramente mecânico, ou seja, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha reservatório.

Nos processos convencionais utilizam-se água e o gás natural como fluidos de injeção.

Com o declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conclui-se que a mais provável fonte de ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicação de tecnologias que aumentem o fator de recuperação dos campos já descobertos.

Assim, a aplicação dos métodos especiais de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia quando as reservas pelos métodos convencionais começam a se esgotar.

### **3.3.2 – Métodos Especiais de Recuperação**

A alta viscosidade do óleo do reservatório e as elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo são aspectos responsáveis pelas baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos.

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha nos quais o deslocamento não se processou.

No caso de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contactadas pelo fluido injetado (Thomas, 2001).

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos especiais de recuperação, que podem ser divididos em: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos.

#### **3.3.2.1 – Métodos Térmicos**

Os métodos térmicos são aplicados em reservatórios que possuem óleo de altíssima viscosidade. Este método baseia-se no fato de que o aumento da temperatura diminui a viscosidade do óleo, proporcionando uma maior recuperação de petróleo.

O aquecimento do fluido do reservatório pode ser realizado de duas maneiras. Pode-se gerar calor na superfície e transporta-lo para o interior da formação por intermédio de um fluido. Este é um tipo de método térmico conhecido como Injeção de Fluidos Aquecidos. Outra maneira é gerar calor no

interior do próprio reservatório a partir da combustão de parte do óleo ali existente. Este segundo processo é chamado Combustão *in situ*.

Na injeção de fluidos aquecidos utiliza-se a água como meio de transporte de calor da superfície para o reservatório, normalmente sob forma de vapor, mas pode também ser injetada ainda no seu estado líquido, porém a uma temperatura elevada.

A combustão *in situ* se inicia num processo de oxidação de óleo através da injeção de ar aquecido, que gera calor e intensifica o processo de oxidação até se atingir o “ponto de ignição”, onde se estabelece a combustão. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação.

### **3.3.2.2 – Métodos Miscíveis**

Os métodos miscíveis são indicados quando o fluido injetado não consegue deslocar o óleo para fora dos poros em virtude das elevadas tensões interfaciais. As tensões interfaciais surgem como consequência do contato entre dois fluidos imiscíveis.

Os métodos miscíveis se utilizam de fluidos miscíveis com o óleo do reservatório, a fim de eliminar as tensões interfaciais entre os fluidos, deslocando o óleo para fora dos poros das rochas.

Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são preferencialmente o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio.

### **3.3.2.3 – Métodos Químicos**

Podem ser considerados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. Injeção de solução de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, são alguns exemplos deste método.

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade um pouco elevada, pode-se adicionar polímeros à água de injeção, que faz com que o fluido se movimente de forma semelhante ao óleo no meio poroso. Assim, em vez do

fluido injetado escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, ele se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido.

Ao se adicionar uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade está se fazendo um deslocamento miscível com água. O tensoativo ou surfactante tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência do deslocamento.

A injeção de microemulsão é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido, já que, de maneira geral, os métodos miscíveis não têm boas eficiências em virtude das diferenças de viscosidade entre o fluido e o óleo.

Os fluidos alcalinos são injetados com a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes no óleo, produzindo dentro do reservatório certa quantidade de substâncias tensoativas.

### **3.4 – O Método da Injeção de Vapor**

O método da injeção de vapor consiste em uma técnica de recuperação de petróleo na qual vapores são injetados nas jazidas com a finalidade de melhorar a mobilidade do óleo (Castanier, 1985).

Embora essa técnica seja amplamente utilizada, a eficiência do fluxo volumétrico e recuperação de óleo são significativamente reduzidos devido à gravidade e a formação de canais nas zonas mais permeáveis do reservatório. A formação de canais é o resultado do contraste de alta mobilidade entre o vapor e o óleo pesado. A eficiência deste método consiste no controle de mobilidade, pois o controle pode ser importante para uma operação de injeção de vapor próspera (Hamida *et al*, 1990; Green *et al*, 1986).

A espuma gerada por injeção de tensoativos pode reduzir os canais formados pelo vapor bloqueando as regiões de alta permeabilidade do reservatório. Assim, o vapor é desviado para as zonas de menor permeabilidade, ricas em óleo, que resultam em um aumento na eficiência do fluxo volumétrico (Catanier, 1985).

Quando tensoativos são associados a este método, a injeção do tensoativo é precedida de uma injeção de vapor. É comum também, a co-

injeção de gases não condensáveis como o Nitrogênio, pois, esses gases contribuem efetivamente para estabilidade de formação e durabilidade da espuma, contribuindo também, desta forma, para o aumento na recuperação do petróleo (Green *et al*, 1986).

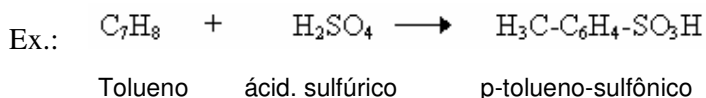
### 3.5 – Aspectos Gerais sobre Sulfonação

Para o desenvolvimento desse trabalho utilizamos uma reação de sulfonação como forma de sintetizar um tensoativo derivado de petróleo (sulfonato de petróleo), portanto, é importante um breve tópico sobre os processos de sulfonação e alguns sulfonatos.

#### 3.5.1 – Ácidos Sulfônicos

Os ácidos sulfônicos ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ) são ácidos orgânicos muito fortes, de acidez comparável a dos ácidos sulfúrico e perclórico, mas são oxidantes fracos. Devido a esse fato, os ácidos sulfônicos são usados como catalisadores ácidos (Allinger *et al*, 1978; Vogel, 1956).

Os ácidos sulfônicos aromáticos são quase sempre preparados pela sulfonação do hidrocarboneto correspondente.



A sulfonação de hidrocarbonetos aromáticos é reversível. A hidrólise é feita por aquecimento com ácidos minerais fortes, tais como o ácido sulfúrico.

##### 3.5.1.1 – Mecanismo de sulfonação

Para descrevermos uma reação de sulfonação utilizaremos a reação clássica de sulfonação de aromáticos.

Os compostos aromáticos reagem lentamente com o ácido sulfúrico a temperaturas elevadas (Vogel, 1956). Isto se deve a forte estabilização de sua base conjugada. O íon tem três oxigênios que podem exibir ressonância e estabilizar a carga. A sulfonação do benzeno é uma reação reversível; se o

ácido benzenossulfônico é aquecido em uma solução ácida, por exemplo, ocorre a reação de substituição reversa, isto é, o hidrogênio toma o lugar do grupo  $\text{SO}_3$ .

O mecanismo de reação envolve a geração inicial de trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) a partir do ácido sulfúrico. O trióxido de enxofre é um eletrólito relativamente poderoso porque o enxofre é deficiente de elétrons. O ataque ao anel aromático é feito da forma usual.

A reação prossegue mais facilmente se o ácido sulfúrico fumegante é usado em vez do ácido sulfúrico concentrado já que a concentração de  $\text{SO}_3$  é maior. Se o ácido é diluído em água ocorre solvatação e desativação do eletrólito e a reação não ocorre (Allinger et al, 1978). A Figura 4 mostra as etapas da reação discutidas anteriormente.

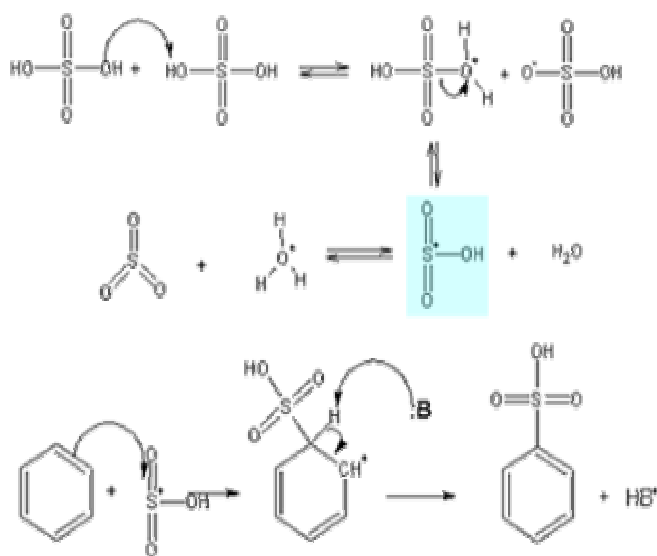


Figura 4 - Mecanismo de sulfonação de aromáticos

### 3.5.2 – Sulfonatos

Os sulfonatos são sais derivados de ácidos sulfônicos por reações de neutralização com sais inorgânicos ácidos (como o  $\text{NaHCO}_3$ ), haletos, hidróxidos, entre outros.

Como principais aplicações dos sulfonatos, sem dúvida, podemos destacar sua utilização em detergentes. Podemos ainda destacar seu uso em amaciantes de roupas, reguladores de espumas, e como aditivos na



recuperação de petróleo. As principais classes de sulfonatos são descritas a seguir.

### 3.5.2.1 – Alquil sulfonatos

Este grupo inclui uma série de substâncias químicas de diversas estruturas. Algumas são derivadas do propileno glicol e outra da glicerina., e ainda da sulfonação de álcoois.

Os alquil sulfonatos mais importantes são as olefinas  $\alpha$ -sulfonadas, que são sintetizadas a partir de olefinas lineares provenientes do craqueamento do petróleo ou da polimerização do etileno. Devido a sua estabilidade, são aplicadas na recuperação de petróleo (Roberts e Williams, 1990).A Figura 5 representa uma olefina  $\alpha$ -sulfonada.

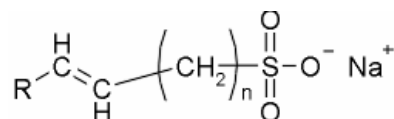
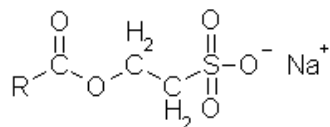


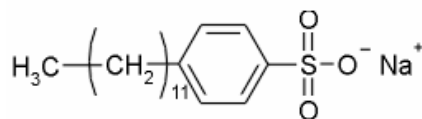
Figura 5 - Representação de uma olefina  $\alpha$ -sulfonada

### 3.5.2.2 – Alquil Aril sulfonatos

A maioria dos compostos desse grupo é derivada do ácido benzeno sulfônico. A cadeia alquil pode ser mais ou menos longa. Antigamente obtinha-se pela polimerização de olefinas gasosas, como resultado, obtinha-se cadeias ramificadas, comprometendo sua biodegradabilidade. Hoje, sintetiza-se cadeias lineares por meio da reação de Friedel-Crafts, onde posteriormente o alquilbenzeno gerado será sulfonado.



(a)



(b)

Figura 6 - Representação de um alquil aril sulfonato (a) e de um alquil sulfonato (b)

### **3.5.2.3 – Sulfonatos de petróleo**

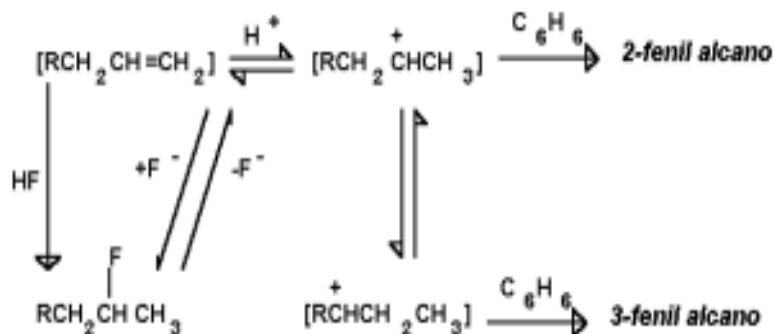
Os Alquilados pesados possuem importantes aplicações industriais, estando sulfonados ou não. Sem sofrerem a reação de sulfonação são utilizados em compressores criogênicos, na fabricação de borrachas especiais, em plastificantes, desmoldantes, entre outros. E na forma sulfonada, são utilizados como prospecção e recuperação de petróleo (Barbosa e Mezzomo, 1991).

Os alquilados pesados são sulfonados por  $\text{SO}_3$  ou por óleo, obtendo-se então os sulfonatos sintéticos de base petrolífera ( Process of sulphonation, 1938). Os sulfonatos denominados de naturais (também de base petrolífera) são obtidos como subprodutos provenientes da produção de óleos brancos, e esta variedade "sintética" tem uma funcionalidade quase idêntica a variedade "natural", embora não quimicamente idêntica. Mais recentemente, os alquilados pesados acharam aplicações próprias, não simplesmente como substitutos de sulfonatos mais antigos.

Os alquilados pesados podem ser parcialmente sulfonados porque neste caso, a sulfonação ocorre quase que invariavelmente na posição "para" e quando esta posição está bloqueada, a sulfonação não ocorre. O alquilado pesado normalmente contém 60-70% de material sulfonado. A sulfonação pode ser realizada em vários estágios e o tipo de alquilado pesado é escolhido de acordo com as características desejadas do produto final. A escolha depende do balanço específico entre as características hidrofílica e hidrofóbica exigidas para uma dada aplicação. Para emulsificação, são preferidos em geral produtos de baixo ou médio pesos moleculares (mais hidrofílicos), contudo para aplicações em sistemas oleosos dispersivos são necessários materiais de elevado peso molecular. Os sais de sódio de alquilados pesados sulfonados são utilizados como emulsificantes, agentes molhantes e aditivos para limpeza a seco.

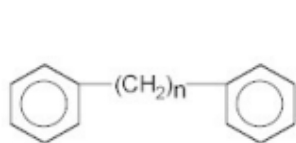
### **3.5.2.4 – Processo de Obtenção dos Sulfonatos de Petróleo**

O processo de síntese dos sulfonatos de petróleo inicia-se com a reação de alquilação do benzeno por alkenos (olefinas) superiores, principalmente na faixa compreendida entre C10 e C13, (Figura 7).



**Figura 7** - Esquema da fabricação industrial do Alquil benzeno linear

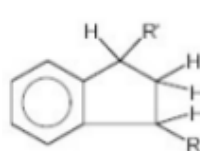
Reações paralelas a esta podem também ocorrer: dimerização da olefina, alquilação deste dímero, dialquilação do benzeno, possíveis difenilação da olefina ou da cloroparafina e ainda a cicloalquilação do benzeno. Assim, durante a reação, além da formação do produto principal, alguns subprodutos serão encontrados (Milwidsky e Holtzman, 1972). Dentre estes os difenilalcanos e os dialquilbenzenos, ou a partir da cicloalquilação, os 1,3-dialquilindanos e os 1,4-dialquiltetralinas. Estes subprodutos pesados são separados por destilação (Figura 8). No final da separação desses subprodutos, o alquil benzeno linear gerado é submetido à sulfonação direta - hidrocarboneto + ácido sulfúrico fumegante ( $H_2SO_4 / SO_3$  - óleum).



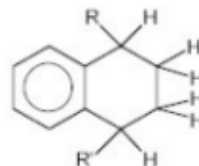
(a) difenil alceno



(b) dialquilbenzeno



(c) 1,3-dialquilindanos



(d) 1,4-dialquiltetralinas

**Figura 8** - Representação dos principais subprodutos da alquilação.

## **4.0 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1 - Síntese do Tensoativo**

Foi sintetizado um tensoativo a partir da mistura de dois óleos, o DPBS – 30 (Desparafinado Bright Stock) e o DPNL – 30 (Desparafinado Neutro Leve), com a adição de ácido sulfúrico fumegante (óleum), à temperatura de, aproximadamente, 45°C. Os percentuais de óleo e de ácido foram variados, assim como os tempos reacionais. Após a síntese, a mistura se separa em duas fases. A fase superior, é a fase que contém óleum que não reagiu; esta é neutralizada com hidróxido de sódio e desprezada. A fase inferior, é a que contém os ácidos sulfônicos de interesse; a ela foi adicionada uma solução 50% em massa de álcool isopropílico em água, em quantidade suficiente para se extraírem os ácidos sulfônicos gerados. Logo após, foi adicionado lentamente carbonato de sódio, até que houvesse novamente a separação de fases: uma orgânica e outra aquosa. O tensoativo foi, então, levado para um evaporador rotativo, a fim de se obter uma solução concentrada de sulfonato de sódio, com a evaporação da fase aquosa. Um outro estudo foi realizado, a fim de se otimizar a síntese e diminuir custos. O novo experimento utilizou apenas o óleo DPNL – 30 e ácido sulfúrico concentrado.

### **4.2 – Variáveis Estudadas**

#### **Primeiro Estudo:**

Foi feito o estudo das seguintes variáveis:

A → Percentagem de óleo mais viscoso / óleo menos viscoso:

B → Razão óleo / ácido:

C → Tempo:

## **Segundo Estudo:**

A → Percentagem de óleo / ácido:

C → Tempo:

### **4.3– Determinação do Índice de SO<sub>3</sub>**

Em 1 erlenmeyer de 250 mL, pesou-se 5g da amostra e dissolveu-se em aproximadamente 50 mL de água. Acrescentou-se à solução, 2 à 3 gotas do indicador alaranjado de metila. Em seguida, acrescentou-se 30 mL de HCl 0,1 N e deixou-se refluxando por 2 ou 3 horas, até que não fosse mais visualizada a formação de espuma ou que a amostra se apresentasse completamente hidrolisada. Finalmente, titulou-se com NaOH 0,1 N até mudança de cor do indicador.

A percentagem de SO<sub>3</sub> é calculada diretamente pela equação 1:

$$SO_3 = 8x(V_{NaOH} - 35) \frac{1}{p} \quad (1)$$

onde: V<sub>NaOH</sub> é o volume de NaOH (0,1 N) gasto e p é a massa da amostra.

### **4.4– Determinação da Concentração Micelar Crítica**

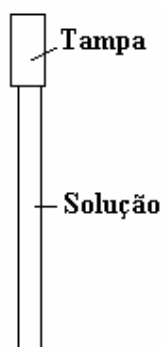
Foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL soluções em massa de tensoativo sintetizado e, a partir destas, as tensões interfaciais foram medidas em um tensiômetro (Sensadyne – Inst. Div.), observando-se mudanças bruscas no comportamento das tensões. Quando isto ocorria, acrescentavam-se gradativamente pequenas quantidades de volume e anotavam-se as respectivas concentrações e tensões. Ao fim desta etapa, com o auxílio de um software gráfico (Excell) plotou-se a tensão interfacial em função do logaritmo da concentração e mediu-se a concentração micelar crítica (CMC) na interseção das retas plotadas.

#### 4.5 – Determinação da Estabilidade Térmica

Os testes de estabilidade térmica visam avaliar a estabilidade química e portanto, funcional dos tensoativos frente à ação do binômio tempo versus temperatura. Esta investigação é particularmente importante nas aplicações em reservatórios de petróleo, onde os tempos de residência são de magnitude bastante elevada e com as temperaturas podendo atingir valores críticos (Barbosa e Mezzomo, 1991). Portanto, o teste de degradação térmica é o primeiro teste de compostos que se pretende utilizar para a recuperação de óleo em reservatórios.

- Técnica:

Foram preparadas, em balões volumétricos de 50 mL, várias soluções a 1% em massa de tensoativo em água. As soluções foram acondicionadas em cilindros de aço inoxidável e então colocadas em uma estufa a 180 °C. Observou-se a perda de matéria ativa ao decorrer de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 dias, partindo-se como parâmetro para medição de matéria ativa o índice de SO<sub>3</sub>, sendo como valor inicial de 36% . A figura 2 mostra o autoclave utilizado para esses testes.



**Figura 9** – Autoclave de aço utilizado para os testes de estabilidade térmica

#### 4.6 – Teste de Estabilidade da Espuma

Este teste é voltado para a determinação da capacidade geradora de espuma para tensoativos em soluções aquosas submetidas a condições controladas de agitação.

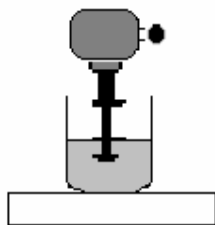
Os principais parâmetros estudados nesse teste são os seguintes:

- tempo de espumação máxima: tempo necessário para a solução de tensoativo atingir o volume máximo;
- volume máximo: volume máximo alcançado pela solução – volume inicial + volume da espuma;
- tempo de meia-vida: tempo decorrido entre a interrupção da agitação no volume máximo e a restauração de 50 % do volume original do líquido.

-Técnica:

O procedimento utilizado foi baseado no método D-3519 da ASTM (Standart Test Method for Foam in Aqueous Media), o qual mede o acréscimo de volume de líquidos de baixa viscosidade, decorrente da tendência a espumar sob altas condições de cisalhamento.

Foram preparadas várias soluções a 80 mL em diferentes concentrações em massa variando em uma faixa abaixo e acima da CMC. Estas soluções eram acondicionadas em um frasco volumétrico devidamente calibrado e então, submetidas a uma rotação de 2000 rpm, onde, observou-se com o auxílio de um cronômetro digital (Citizen) o tempo de espumação máximo, o volume máximo e o tempo de meia-vida. A Figura 3 mostra o aparato experimental adotado (Barbosa e Mezzomo, 1991).



**Figura 10** – Aparato experimental dos testes de espumabilidade

## 5.0– RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 – Síntese dos Tensoativos

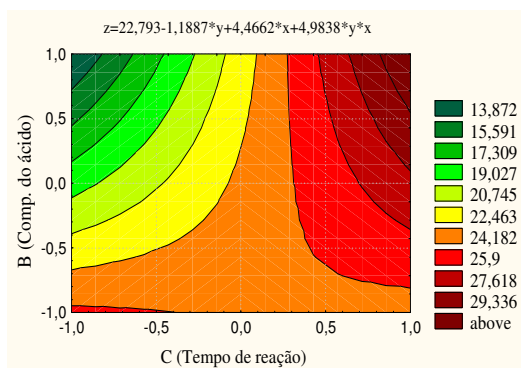
Como o planejamento experimental empregado foi o fatorial, do tipo 2<sup>n</sup>, onde n é o número de variáveis, foi necessária a realização de oito sínteses, para o primeiro estudo, onde se teve como variáveis a razão entre o óleo menos viscoso e o mais viscoso (blend), a fração mássica de ácido e o tempo reacional. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Índice de SO<sub>3</sub> para cada experimento do primeiro estudo.

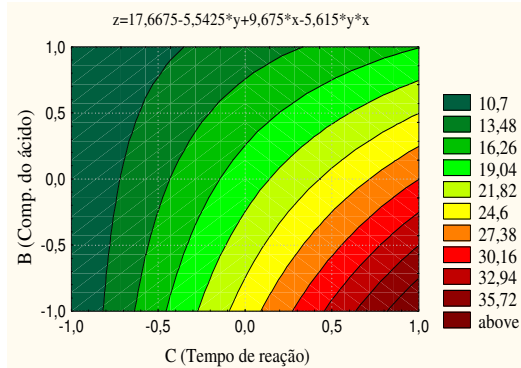
EXP.	ÓLEO MENOS VISCOSO (%)	FRAÇÃO MÁSSICA DE ÁCIDO (%)	TEMPO (H)	ISO <sub>3</sub> (%)
1	20	20	3	7,92
2	50	20	3	24,50
3	20	30	3	8,06
4	50	30	3	12,16
5	20	20	6	38,5
6	50	20	6	23,47
7	20	30	6	16,19
8	50	30	6	31,06

As superfícies de resposta obtidas nas sínteses dos tensoativos estão representadas nas figuras de 11 a 16.

- **A (Blend) constante**



**Figura 11** – A (+) blend mais leve



**Figura 12** – A (-) blend mais pesado

- **B (composição de ácido) constante**



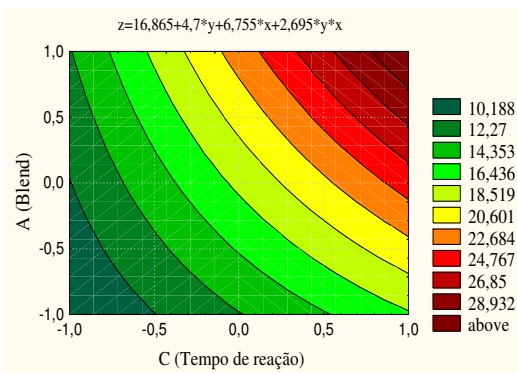


Figura 13 – B (+) 30% ácido

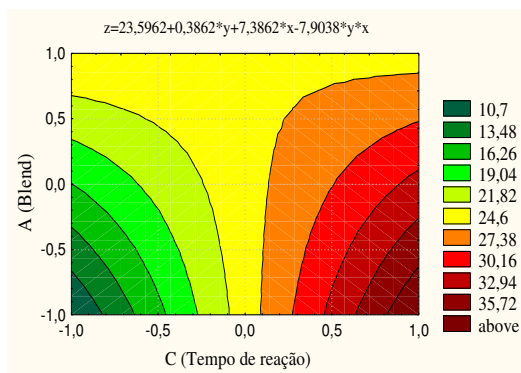


Figura 14 – B (-) 20% ácido

• **C (tempo de reação) constante**

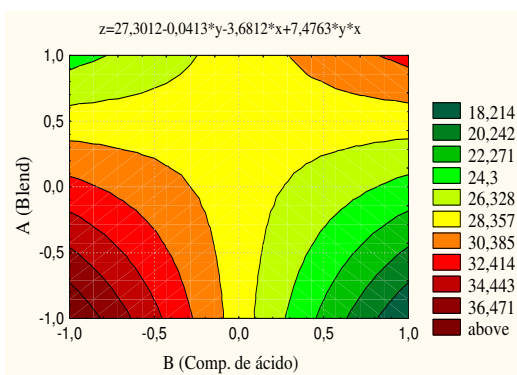


Figura 15 – C (+) 6h

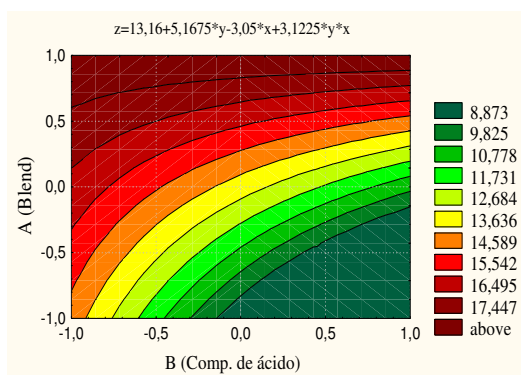


Figura 16 – C (-) 3h

Analisando as superfícies de respostas, para blend constante, observa-se as melhores condições para a obtenção do sulfonato com a diminuição da composição de ácido e o aumento no tempo reacional; para composição de ácido constante, foi observado que a diminuição do blend e o aumento do tempo favorecem a incorporação do SO<sub>3</sub>; e para o tempo de reação constante, observa-se que a diminuição do blend e da composição de ácido são as melhores condições.

Visando otimizar o rendimento dos tensoativos, partiu-se para um segundo estudo, onde as variáveis em questão foram: a fração mássica de óleo e a temperatura reacional, para isto foram necessárias a realização de quatro experimentos (Tabela 4). Os experimento foram realizados em duplicata.

**Tabela 4** – Índice de SO<sub>3</sub> para cada experimento do segundo estudo.

EXP.	FRAÇÃO MÁSSICA DE ÓLEO (%)	TEMPERATURA (°C)	ISO <sub>3</sub> (%)
1	80	45	55,55
2	80	60	35,94
3	50	45	80,96
4	50	60	63,10
1*	80	45	68,50
2*	80	60	38,30
3*	50	45	70,87
4*	50	60	51,65

A Figura 17 apresenta a superfície de resposta obtida na síntese dos tensoativos no segundo estudo para os melhores resultados.

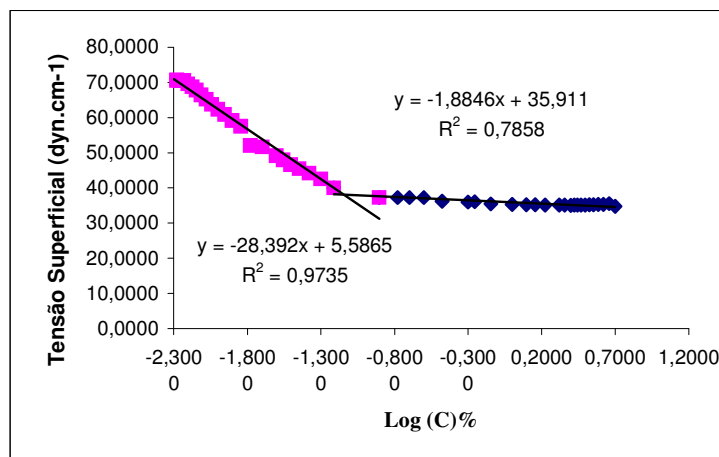
**Figura 17** - Superfície de resposta representando o índice de SO<sub>3</sub>

Com a análise dos resultados obtidos, pode-se dizer que a melhor condição para a realização da síntese no segundo estudo foi o experimento de número 3 (Tabela 4) com 50% em peso do óleo residual, 50% em peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 45°C. Isto pode ser melhor visualizado analisando a superfície de resposta (Figura 17) que nos mostra o aumento do índice de SO<sub>3</sub> relacionado com a diminuição da fração mássica de ácido assim como da temperatura.

## 5.2 – Concentração Micelar Crítica (CMC)

Para determinação da CMC, foram utilizadas a concentração de Tensoativo (g/g) e a tensão superficial como variáveis. Foram preparadas soluções de 5%; 0,5%; 0,05% e 0,005% em massa do tensoativo sintetizado e, então, observou-se o comportamento da tensão entre faixas de concentrações diferentes.

A figura 18 mostra o gráfico obtido a partir do experimento realizado do comportamento da tensão superficial em função do logaritmo da concentração. A CMC foi obtida no ponto de intersecção da extrapolação das curvas obtidas.



**Figura 18** – Comportamento da concentração em relação à tensão superficial

A partir da figura 18, determinou-se a CMC do sulfonato de petróleo através da intersecção das seqüências. Obteve-se  $CMC = 7,81 \cdot 10^{-2}\%$ .

A determinação da CMC do sulfonato de petróleo tem como objetivo identificar a concentração em que os sulfonatos começam a formar agregados e, a partir de então, identificar qual será a afinidade do tensoativo frente à fase óleo ou à fase aquosa.

### 5.3 – Determinação da Estabilidade Térmica dos Sulfonatos

Após um período de tempo de 20 dias visando determinar a perda de matéria ativa, obteve-se como perda total 26% do valor inicial de índice de  $SO_3$ .

O valor inicial de 36% em índice de  $SO_3$  para o sulfonato desenvolvido, corresponde a escala zero na Tabela 5, e o sulfonato sintetizado é o T2S.

Os demais tensoativos mostrados são amplamente aplicados pela Petrobrás para a recuperação de óleo através de injeção de vapor. Os primeiros dois tensoativos apresentados, e os demais, exceto SNP e SEA são tensoativos comerciais. SNP e SEA foram tensoativos sintetizados por Barbosa e Mezzomo em 1991 para a mesma aplicação. Todos os tensoativos analisados por Barbosa e Mezzomo foram testados nas concentrações micelares críticas em todos os parâmetros estudados.

**Tabela 5** – Estabilidade térmica do sulfonato de petróleo sintetizado

	0	3	7	15	20
Suntech IV	100%	100%	100%	100%	96%
EMCA	100%	100%	100%	97%	95%
SNP	100%	90%	88%	85%	80%
SEA	100%	15%	10%	-	-
Isofoam A	100%	11%	-	-	-
Isofoam C	100%	10%	-	-	-
Visco 912	100%	-	-	-	-
Visco 111	100%	-	-	-	-
T2S (sintetizado)	100%	92%	86%	76%	74%

Através da Tabela 5 pode-se notar que, para os dois primeiros tensoativos Suntech IV e EMCA, a estabilidade térmica é bastante acentuada, porém utilizá-los em processos de injeção de vapor torna-se inviável devido à viabilidade econômica. Dentre os desenvolvidos por Barbosa e Mezzomo (1991), SNP e SEA, e os listados na Tabela 3, descartam-se, o SEA e os

Produto	Tempo (dias)
---------	--------------

tensoativos desenvolvidos pela Petrobrás para outros fins, Isofoam A, Isofoam C, Visco 912 e Visco 111, por não apresentarem estabilidade térmica.

No geral, ao comparar o sulfonato de petróleo desenvolvido nesse trabalho em relação ao SNP, nota-se que a estabilidade térmica do T2S é semelhante ao SNP e à dos produtos comerciais Suntech IV e EMCA, tensoativos aprovados para o uso na injeção de vapor. Portanto, do ponto de vista de estabilidade térmica, estes resultados apontam o T2S como possível aditivo na injeção de vapor em reservatórios de petróleo.

#### 5.4 – Determinação da Estabilidade da Espuma do T2S

Depois da estabilidade térmica, a estabilidade de uma espuma é um fator essencial para aplicação de injeção de vapor. Partindo-se desse preceito, esse estudo visa determiná-la para que se possa conhecer qual o comportamento da espuma para o T2S.

Para medir a estabilidade da espuma gerada a uma rotação de 2000 rpm para o T2S investigou-se o comportamento a diferentes concentrações e foram observadas as seguintes variáveis: tempo de espumação máximo, tempo de meia-vida e volume máximo. Utilizaram-se para isto, soluções aquosas de

tensoativos a 5%; 0,5%; CMC =  $7,81 \cdot 10^{-2}$  %; 0,05% e 0,005% em massa. A Tabela 6 apresenta as variáveis estudadas para o T2S e a Tabela 7, apresenta os resultados do estudo de Barbosa e Mezzomo (1991).

**Tabela 6** – Estabilidade da espuma para o T2S a diferentes concentrações

Concentração (g/g)	Tempo de espumação máximo (s)	Volume máximo (mL)	Tempo de meia-vida (s)
5%	39	860	253
0,5%	24	580	186
CMC= $7,81 \cdot 10^{-2}$ %	20	120	24
0,05%	2	110	7
0,005%	1	90	2

**Tabela 7** – Estabilidade de Espuma para diferentes tensoativos

Produto	Tempo de espumação máximo (s)	Volume máximo (mL)	Tempo de meia-vida (s)
Suntech IV	120	160	14
EMCA	260	170	23
SNP	540	160	12
SEA	480	220	30
Isofoam A	480	410	62
Isofoam C	360	360	43
Visco 912	180	180	104

A partir da Tabela 6 nota-se que a concentrações inferiores à CMC, a capacidade de formação de espuma é atingida rapidamente; em contrapartida, o tempo de meia-vida é muito pequeno, garantindo uma instabilidade na espuma, tornando-se inviável aplicá-la a um processo de recuperação de óleo que envolva a formação de espuma (Demiral et al, 1987; Green et al, 1991).

Ao comparar os resultados do T2S aos resultados obtidos na Tabela 7 observa-se que para todas as concentrações estudadas os tempos máximos foram bastante inferiores, e ainda, o volume máximo obtido na CMC é pouco inferior aos comerciais Suntech IV e EMCA e ao SNP sintetizado, porém, nota-se que o tempo de meia-vida do T2S na CMC é compatível aos SNP, Suntech IV e EMCA, e acima da CMC, aumenta sensivelmente.

## 6.0– CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a melhor condição de síntese dos tensoativos no primeiro estudo foi o experimento de número 5 (Tabela 3) com 20% em peso de óleo menos viscoso, 20% de óleo e 6 horas de reação, que obteve um índice de SO<sub>3</sub> igual a 38,5%. O segundo estudo foi bastante satisfatório, visto que a incorporação do SO<sub>3</sub> aos tensoativos foi mais eficiente e a melhor condição para este estudo foi o experimento de número 3 (Tabela 4) com 50% em peso do óleo menos viscoso, 50% de ácido e 45°C, que mostrou um índice de SO<sub>3</sub> igual a 80,96%.

O tensoativo sintetizado mostrou-se ainda com uma boa estabilidade térmica apresentando-se semelhante a tensoativos comerciais e a outros desenvolvidos em laboratório, amplamente usados em recuperação de petróleo por injeção de vapor, pois durante um período de 20 dias, sob uma temperatura de 180 °C, o T2S teve perda de matéria ativa total de 26%.

Para uma possível aplicação em processos de recuperação por injeção de vapor, o T2S, mostrou-se estável em concentrações a partir da CMC=7,81.10<sup>-2</sup> % em massa. O tempo de espumação máximo, o volume máximo e o tempo de meia-vida para o tensoativo nas concentrações CMC, 0,5% e 5% são, respectivamente: 20 s, 120 mL e 24 s; 24 s, 580 mL e 186 s; 39 s, 860 mL e 253 s, onde, os dados na CMC aproximam-se aos de um tensoativo não comercial desenvolvido para esse fim.

## 7.0– CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DAS ATIVIDADES

ATIVIDADES	SEMESTRES			
	1 <sup>o</sup>	2 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	4 <sup>o</sup>
Levantamento e Atualização Bibliográfica	R	R	R	R
Disciplinas Específicas e Complementares	R	R	R	R
Caracterização do óleo	R	R	R	
Síntese dos Materiais	R	R	R	
Caracterização Físico-química das amostras		R	R	
Testes de Estabilidade Térmica		R	R	
Análise e Discussão dos Resultados	R	R	R	R
Confecção da Monografia	R	R	R	R
Estágio Supervisionado				R

**R:** Atividade realizada

X: Atividade proposta

## 8.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ARAÚJO, R. S.** Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação. 217p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPCEQ, 1994.

**ATWOOD, D; FLORENCE, A .T.** Surfactants Systems. 1 ed., London: Chapman and Hall, 1983.

**BANERJEE, G.; MALHOTRA, S. N.** Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, uv, and Raman spectroscopy. Corrosion, V. 48, n. 1, p. 10-15, 1992. January.

**BAPTISTA, M. S.; TRAN, C. D.:** Electrical condutividade, near –infrared absorpition, and thermal leans spectroscopic studies of percolation of microemulsions. Jornal Phys. Chem. B., V. 101, n. 21, p. 4209-4217, 1997.

**BARD, A . J.; FAULKNER, L. R.:** Electrochemical methods fundamentals and applications. Canadá: John Wiley & Sons, Inc., 1980. 697p.

**BASSET, J. ET AL.; VOGEL:** Análise química quantitativa. 5 ed., Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogam, 1992. 712p.

**BERTHOD, A .:** Journal de Chemie Phisique, V. 80, p. 5, 1983.

**CASTANIER, L. M. AND BRIGHAM, W. E.:** Selecting Foaming Agents for Steam Injection Improvement.. Chemical Engenering Progress, Vol. 6, p.37-40, 1985.

**CASTRO DANTAS, T. N.; SOUSA, P. F.:** A new alternative in petroleum emulsion break down: microemulsions, In: FRIST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COLLOID CHEMISTRY IN OIL PRODUCTION, 1., 1995. Anais ...1995. p. 267-273.

**CORTI, M.; MINERO, C. DEGIORGIO, V.:** Jornal Chem. Phys., V. 88, p. 3309, 1984.

**DECICCO, W. R.:** Chemical Engineering, V. 3, p. 84, 1968.

**GRIFFIN, W. C.:** Journal Soc. Cosmetics Chemistry, V.5, p.249, 1954.

**GREEN, M. K.; ISAACS, E. E.:** Laboratory investigation on the use of foam forming surfactants during steam injection. Petroleum Society of CIM. Calgary, 1986, June.

- HAMIDA, F. M., DEMIRAL B. M. R., SHALLCROSS, D. C., CASTANIER, L. M. AND BRIGHAM, W. E.:** Further Characterization of Surfactants as Steamflood Additives. SPE 20065, Presented at 60<sup>th</sup> California Regional Meeting, Ventura, 1990. April.
- HUDSON, R. A. ; PETICA, B. A .** In: INTER. CONGRESS SURFACE ACTIVE SUBSTANCES, IV., 1964, Brussels. Anais... Brussels, 1964, V. 2, p. 631.
- KRAFFT, F.; WIGLOW, H.** Chem. Bericht, V. 28, p. 2566, 1985.
- LEITE, R. H. L.:** Extração de Cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões. 111p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPCEQ, 1995.
- MARQUES, Y. F. M.:** Propriedades reológicas de um sistema microemulsionado. 92p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPCEQ, 1998.
- MARTIN, A. N. P.:** Physical Pharmacy. 2 ed. Leo and Freberg, 1970.
- MCPHEE, C. A. , TEHRANI, A. D. H., AND JOLLY, R. P. S.:** Foam flooding of cores under north sea reservoir conditions. SPE / DOE 17360, Presented at the Sixth SPE / DOE Symposium of Enhanced Oil recovery, Tulsa, Oklahoma, 1988. April.
- MILWIDSKY, B.M.; HOLTZMAN, S.** Sulphonation of Castor Oil by Means of SO<sub>3</sub>. Sap/Cosmetics/ Chemical Specialties, 1972.
- MITTAL, K. L. :** Solution Chemistry of Surfactants, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979. V.1.
- MUIJS, H. M., AND KEIJZER, P. P. M., WIERSMA, R. J.:** Surfactants for mobility control in high temperature steam-foam applications. SPE / DOE 17361, Presented at the Sixth SPE / DOE Symposium of Enhanced Oil Recovery Tulsa, Oklahoma, April 1988.
- NOME, F.; NEVES, A. ; IONESCU, L. G.:** Solution behavior of surfactant: theoretical and applied aspects. New York: Ed., 1982. V. 2.
- PETHICA, B. A. .:** Trans. Faraday Soc., V. 50, p. 143, 1954.
- ROBERTS, D.W.; WILLIAMS, D.L.** Formation of Sulfones in Olefins Sulphonation. Jaocs, Vol. 67, December 1990.
- ROSEN, M. J.:** Surfactants and Interfacial Phenomena. 1 ed., New York: Interscience Publication, 1978.
- ROUVIERE, J.; FAUCOMPRE, B.:** Journal Chem. Phys. V.80, p.3, 1983.
- RUPPRECHT, H.:** Progr. Colloid and Polymer Sci., V. 65, p.29, 1978.



- SANTOS, C. T.:** Preparação e propriedades de microemulsões de cera de carnaúba. 111p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPCEQ, 1994.
- SCHOTT, H.:** Journal Pharm. Sci., V.58, p. 1521, 1969.
- SHALLCROSS, D. C., CASTANIER, L. M., AND BRIGHMAN, W. E.** Characterization of Surfactants as Steamflood Additives Proceedings. III International Symposium on Enhanced Oil Recovery, Macraibo, Venezuela, p.561-581. 1989. February
- SHAW, J. D.** Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.
- SHIAO, S. V.; CHABRA, V.; PATIST, A. ; FREE, M. L.; HUIBERS, P. D. T.:** Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications. Advances in Colloid and Interface Science, V. 74, p. 1-29, 1998. February.
- SHINODA, K.; NAKAGAWA, B. TAMAMUSHI, B; ISEMURA, T.:** Colloid surfactants, New York: Deker, 1963.
- STOLL, R. D.; GUDENAL, H. W.; LUPIK.:** Mobility control for Steam flooding with high temperature resistant additives. SPE International Symposium, Anaheim, California, 1991. February.
- THOMAS, J. E.;** Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.
- TIETANN, S.** Chem. Berichte, V.14, p.1881, 1965.
- VALE, T. Y. F.** Desenvolvimento de Tensoativos a partir de óleos residuais visando aplicação na recuperação de petróleo. 102p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DQ/PPGQ, 2002.
- VAN VOORST VADER, F.:** Trans. Faraday Soc., V.56, p.1067, 1960.
- WINSOR, P. A. .:** Hydrotropy, solubilization and related emulsification process I to VIII. Trans. Faraday Society, 1950.



## **ANEXO II**

# **RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO**  
**ACOMPANHAMENTO DAS UNIDADES DE**  
**LUBRIFICANTES E PARAFINAS E DA ESTAÇÃO DE**  
**TRATAMENTO DE EFLUENTES**  
**REFINARIA LANDULPHO ALVES – RLAM**

**Aluna: Daliane Oliveira de Araújo**

**Supervisor: Afonso Avelino Dantas Neto**

**Outubro - Dezembro/2002**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela força de vontade, empenho e dedicação que Ele me proporcionou.

Agradeço a meus pais por estarem sempre ao meu lado em todos os passos de minha vida; aos meus irmãos pelo apoio que sempre me deram e aos amigos de infância que sempre torceram pelo meu sucesso.

A minhas amigas Andréa Farias e Luzia Sergina que estiveram comigo desde o início do curso e participaram de uma experiência muito importante para minha vida, assim como Ronaldo Campelo; e aos demais amigos e colegas da universidade pelo companheirismo.

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP / PRH-14, em especial ao pesquisador visitante Romualdo Vidal que intermediou o contato das estagiárias à RLAM.

Aos meus professores orientadores Afonso Avelino e Tereza Neuma pelo apoio e orientação e a todos os professores do DEQ que transmitiram seus conhecimentos com profissionalismo.

Agradeço aos funcionários da RLAM pela receptividade e pelo engrandecimento de minha vida acadêmico-profissional; em especial a:

- Jocelino Vieira, Lucidalva, Luiza Pitangueira e Celma (RH da RLAM);
- Nilza Querino, Luíz Alberto, Geilson, Cláudio Espírito Santo, Bartolomeu e Geraldo Márcio (OT/AP da RLAM).

O meu muito obrigada a todos estes que fazem parte de minha vida!

## **RESUMO**

O curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN possui em sua grade curricular uma disciplina de caráter obrigatório denominada DEQ330 – Estágio Supervisionado. No nosso caso, sob orientação do professor Afonso Avelino Dantas Neto, foram desenvolvidas atividades de estágio na Refinaria Landulpho Alves – RLAM localizada no município de São Francisco do Conde – BA, no período de 30 de setembro a 30 de dezembro de 2002, totalizando 480 horas.

Como estagiária, pude acompanhar a U-18 (Unidade de Lubrificantes e parafinas da RLAM) desenvolvendo, ainda, um trabalho específico para reativar as linhas de refluxo de solvente das torres de recuperação de MIBK (Metil-Isobutil-Cetona) e implantar um sistema de controle nas mesmas. Foi feito também o acompanhamento das análises realizadas nas unidades U-75 e U-76 que compõe a ETDI da RLAM (Estação de Tratamento de Efluentes Industriais).

**CAPÍTULO I**  
**UNIDADE 18**

## **1.0 – OBJETIVOS**

Deseja-se instalar um sistema de controle e reativar as linhas de refluxo de metil-isobutil-cetona (MIBK) das torres E-1803, E-1804, E-1805, E-1807, E-1808 e E-1809. Para isto, é necessário calcular perda de carga, placas de orifício e válvulas de controle para as linhas de refluxo de solvente.

## **2.0 – HISTÓRICO DA EMPRESA**

Localizada às margens da Baía de Todos os Santos, no município de São Francisco do Conde, a RLAM – Refinaria Landulpho Alves – foi a primeira grande unidade de refino do Brasil. A mais antiga do sistema Petrobras e a segunda em capacidade instalada, produz hoje 38 derivados do petróleo que abastecem as regiões Norte e Nordeste do País, sendo 8% desta produção destinada ao exterior.

Ao longo de sua história, a RLAM teve papel relevante no desenvolvimento de diversas cidades no recôncavo baiano, como Candeias, São Francisco do Conde e Madre de Deus. Nos últimos anos, a RLAM tem se dedicado à implantação de mais de dez programas que beneficiam os moradores dos municípios vizinhos. O Programa de Criança, o Projeto Casa das Artes, a Cooperativa de Costureiras do Caípe e os Núcleos de Difusão de Técnicas para Atividades Pesqueiras são exemplos das ações sociais, culturais e ambientais da RLAM.

Em sua política de Gestão, a RLAM assume o compromisso com a valorização do ser humano; a segurança e o desenvolvimento sustentável; a qualidade de produtos e serviços; a crescente satisfação dos clientes e a rentabilidade, contribuindo assim para a excelência do sistema Petrobras.



### 3.0 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 – Óleo Lubrificante Básico

Os óleos lubrificantes são frações, compreendidas na faixa do gasóleo, obtidas em condições rigorosas de refinação e sujeitas a tratamentos específicos de modo a melhorar a qualidade do produto final.

A principal função de um lubrificante é a formação de uma película que impede o contato direto entre duas superfícies que se movam relativamente entre si. Para o atendimento a esta função os óleos lubrificantes básicos devem possuir determinadas características de qualidade como descrito a seguir:

- **Viscosidade** - Indica a resistência do óleo a fluir entre duas superfícies sólidas. A manutenção de um filme fluido entre elas evita o atrito impedindo o desgaste, a abrasão e facilitando o movimento das peças móveis. Esta é a principal característica para uma boa lubrificação. A depender da faixa de viscosidade os óleos básicos parafínicos são classificados em:

Spindle - Óleo de baixa viscosidade, utilizado por exemplo em máquina de costura, relógios, etc.

Neutros - Óleos com ampla faixa de viscosidade com fins automotivos em condições brandas de lubrificação.

Bright Stock - Óleo residual de viscosidade razoavelmente alta, indicado para fins automotivos e industriais em condições de trabalho mais severas.

Cilindro - Óleo residual de alta viscosidade próprio para lubrificação de engrenagens e mancais que trabalham em condições severas.

- **Índice de Viscosidade (IV)** - É um critério numérico para medir a variação da viscosidade de óleo quando submetido a diferentes temperaturas. Indica também a composição química do óleo: quanto maior o IV, maior o grau de parafinidade e menor a variação da viscosidade com a temperatura.
- **Ponto de Fulgor** - O conhecimento do ponto de fulgor permite avaliar as temperaturas de serviço que o óleo pode suportar com segurança. Óleos

com ponto de fulgor menor que 150°C não devem ser empregados para fins de lubrificação.

- **Resíduo de Carbono** - Avalia a tendência à formação do coque quando o óleo é submetido a altas temperaturas. O resíduo de carvão formado pelo óleo lubrificante em motores de combustão interna, ou em compressores, traz problemas sérios no seu uso, principalmente os ligados à abrasão e entupimentos.
- **Ponto de Fluidez** - Indica a menor temperatura que o óleo pode ser usado sem se solidificar. Principalmente em climas frios, ou em máquinas frigoríficas, havendo solidificação do óleo, haverá forte desgaste entre as peças pois o óleo não flui, provocando atritos e desgastes prematuros.
- **Corrosão** - Indica a presença de compostos de enxofre que por sua natureza provocam corrosão no motor, desgastando-o e diminuindo sua vida útil.
- **Cinzas** - Indica a quantidade de matéria inorgânica presente, como por exemplo, catalisadores do processo. Provocam atritos e desgastes entre as peças onde o óleo lubrificante está presente.
- **Índice de Neutralização** - Se o processo envolve tratamento ácido, o ensaio indica acidez remanescente na neutralização do óleo. Se o processo não envolve tratamento ácido, o ensaio indica a ocorrência de oxidação do lubrificante no decorrer do processo. Óleos parafínicos geram ácidos orgânicos quando oxidados, que, são agentes corrosivos. Óleos naftênicos produzem borras e lamas que prejudicam a ação do óleo quando em serviço.
- **Cor** - Avalia o grau de refinação do produto, sendo também, um indicador de contaminações que possam ocorrer. A cor não influi no desempenho do óleo quando em serviço.
- **Teor de Água** - A presença de água emulsiona o óleo lubrificante, levando a formação de espuma prejudicando a ação lubrificante do óleo, bem como estimulando processos de corrosão.

Conforme a base do Petróleo que origina os óleos básicos, pode-se ter lubrificantes de características parafínicas ou naftênicas. Petróleos de características aromáticos não são indicados para a produção de lubrificantes, face a má performance destes óleos.

Óleos de origem parafínica normalmente são de excelente qualidade. Possuem um alto índice de viscosidade, embora tenham um alto ponto de fluidez e um baixo poder de solvência, quando comparados com óleos naftênicos. São óleos indicados principalmente para a formulação de lubrificantes para motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos, para engrenagem, enfim, óleos para trabalhos em condições severas.

Os óleos básicos são normalmente aditivados e na maioria das vezes misturados para serem utilizados nos serviços aos quais são destinados. Tal aditivação visa melhorar algumas características tais como:

- Ação antiferrugem e anticorrosiva.
- Ação neutralizadora.
- Ação detergente e dispersora.
- Ação antidesgaste e antiespumante.
- Resistência a extremas pressões.

Os óleos básicos após aditivação são chamados de óleos acabados e o sucesso da aditivação depende das características dos básicos.

A RLAM produz o Óleo Lubrificante Básico Parafínico em função da característica do petróleo que processa. São produzidos três tipos deste óleo, que são classificados em neutros (ampla faixa de viscosidade) e bright stock (viscosidade elevada). Assim tem-se o PNL30 (parafínico neutro leve), o PNM55 e o PNM80 (parafínico neutro médio) e o PBS30 (parafínico bright stock), onde os números seguidos às letras referem-se à faixa de viscosidade em centistokes (cSt).

### **3.2 – Parafina**

As parafinas são hidrocarbonetos saturados lineares ou ramificados com mais de dezoito átomos de carbono e, sólidos à temperatura ambiente. As propriedades físicas das parafinas estão ligadas ao seu peso molecular e à sua estrutura molecular. Podem ser classificadas de acordo com o tipo de cristal em: macrocristalina (cristais na forma de pratos) e microcristalina (cristais em forma de agulha).

As parafinas macrocristalinas possuem baixo peso molecular, de 18 a 36 átomos de carbono aproximadamente. Conforme o próprio nome sugere, os cristais das parafinas macrocristalinas, são maiores, isto devido principalmente a seus cristais possuírem estruturas simétricas, facilitando o crescimento.

As parafinas microcristalinas, por serem provenientes de cargas residuais (Resíduo de Vácuo), possuem alto peso molecular, cerca de 36 a 60 átomos de carbono. Seus cristais são menores devido à complexidade das moléculas que os formam.

As parafinas possuem diversas aplicações na indústria. As principais indústrias consumidoras de parafina são as de papel, cera, vela, fósforo, cosmético, alimento, agricultura e borracha.

A RLAM produz parafina macro (macrocristalina) e pode produzir também parafina micro (microcristalina), que têm a denominação diferenciada pela faixa do ponto de fusão e teor de óleo presente. As parafinas GRAU ALIMENTÍCIO, são aquelas aprovadas no teste da "Food and Drug Administration"- FDA, e portanto podem ser utilizadas em alimentos, cosméticos e medicamentos.

### **3.3 – Descrição e Esquema Simplificado da Produção de Lubrificantes e Parafinas da RLAM:**

Os óleos lubrificantes são produzidos na RLAM a partir do processamento do petróleo baiano.

O petróleo baiano é destilado na U-9, onde são realizados os cortes para produção de lubrificantes e parafinas. Os destilados são desparafinados na U-18, onde o óleo é separado das parafinas. O resíduo de vácuo da U-9 é

desasfaltado na U-11 e depois é desparafinado. Os produtos da U-18 são os óleos desparafinados e as parafinas oleosas.

A partir daí, os óleos são desaromatizados na U-12 e hidroacabados na U-23. Estes óleos são armazenados nos tanques de óleos hidrogenados, e depois transferidos para os tanques do GEMADRE / COPES I para acerto da viscosidade. O GEMADRE / COPES I é contratado pela RLAM para realizar a mistura do PNL-30 com PNM-80 para a produção do PNM-55. O PNL-30 e o PBS-30 são transferidos para o GEMADRE / COPES I após finalização da produção na RLAM, atuando o Terminal como armazenador desses óleos . Para todos os casos, os óleos são certificados no GEMADRE pela RLAM, antes da entrega para cabotagem.

As parafinas oriundas da U-18 devem então ser desoleificadas, para ajuste da quantidade de óleo remanescente. As parafinas oleosas podem ser desoleificadas nas Unidades 13 ou 18, gerando as parafinas desoleificadas . As parafinas desoleificadas do tipo macrocristalinas (MACRO) , são então acabadas na unidade de hidrotreatamento (U-24). As parafinas desoleificadas do tipo microcristalinas (MICRO) são igualmente acabadas na U-24 sendo porém previamente semi-percoladas na Unidade de percolação (U-16). As parafinas são então armazenadas nos tanques de parafina acabada ou então entabletadas na U-28 para armazenamento em lotes. Desta forma são produzidas as parafinas 140/145 (MACRO) e 170/190 (MICRO). Caso estas parafinas sejam para fins alimentícios, elas são submetidas ao teste de determinação de policíclicos aromáticos e recebem a denominação FG.

A Figura i.1 apresenta o esquema geral da produção dos lubrificantes e parafinas da RLAM.

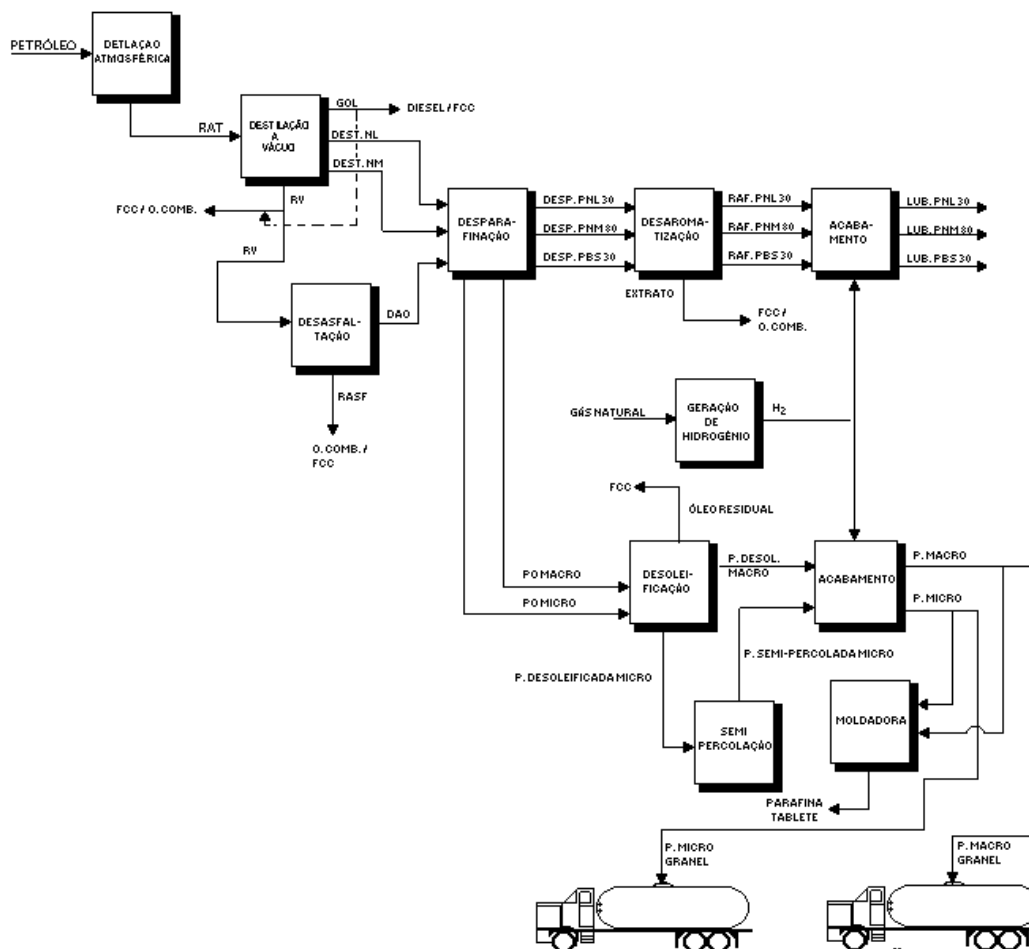


Figura i.1 – Esquema da planta de lubrificantes e parafinas da RLAM.

### 3.4 – Destilação

O principal papel da destilação, é fracionar a matéria-prima separando-a em cortes de acordo com as faixas de ponto de ebulição. Deste modo assegura-se a faixa de viscosidade e ponto de fulgor adequado a cada corte. O acerto da viscosidade de cada corte é feito através do controle de vazão dos mesmos. As frações leves são retiradas por retificação com vapor d' água, nas torres de retificação para ajuste do ponto de fulgor.

Na unidade de destilação (U-9) o resíduo da destilação atmosférica é separado em cortes denominados DESTILADO NEUTRO LEVE, DESTILADO NEUTRO MÉDIO e RESÍDUO DE VÁCUO (RV). A retirada mais leve da torre é

desviada para a Unidade de Craqueamento Catalítico (FCC) da planta de combustíveis.

Os destilados são armazenados em tanques para posterior desparafinação na U-18. O resíduo de vácuo é desasfaltado na U-11 e posteriormente desparafinado na U-18.

### **3.5 – Desasfaltação**

A desasfaltação é um processo de extração com solvente que visa recuperar as frações lubrificantes contidas no resíduo de vácuo.

A destilação a vácuo retira do petróleo boa parte das frações lubrificantes (de baixa e média viscosidade), porém não consegue recuperar os cortes mais pesados.

Frações lubrificantes de alta viscosidade, de grande valor comercial, encontram-se presentes no resíduo da destilação a vácuo, em conjunto com resinas e betume asfáltico. As condições necessárias para a recuperação dos lubrificantes deste resíduo por meio da destilação tornam o processo antieconômico. Deveriam ser usadas pressões extremamente baixas, bem próximas do vácuo absoluto, o que seria por si só uma impossibilidade. Além disso, a temperatura de aquecimento da carga deveria ser superior a 400°C, o que provocaria craqueamento nos destilados, fazendo com que o rendimento do processo fosse muito baixo.

Descobriu-se, contudo, que hidrocarbonetos de baixo peso molecular (PM) solubilizam as cadeias parafínicas e isoparafínicas contidas no resíduo de vácuo, ao mesmo tempo que precipitam as resinas e o material betuminoso (asfaltenos).

Dentre os hidrocarbonetos de baixo PM, o propano apresenta uma excelente solvência, aliada a uma boa seletividade, sendo por isto empregado nos processos de desasfaltação. A principal característica controlada nesta etapa é o Resíduo de Carbono (RCR). A solubilidade dos compostos de petróleo em propano diminui com o aumento do peso molecular, do ponto de ebulição e da aromaticidade.

Após a extração se tem ainda, a seção de Recuperação de Solvente, onde se especifica o teor remanescente de solvente nos produtos.

A Unidade de desasfaltação (U-11) processa o Resíduo de Vácuo da U-9, produzindo o óleo desasfaltado (DAO). Este DAO é armazenado para posterior desparafinação. O solvente recuperado volta ao processo e o Resíduo Asfáltico (RASf), subproduto do processo, é aproveitado como óleo combustível ou carga para a Unidade de Craqueamento Catalítico (FCC), da planta de combustíveis.

### **3.6 - Desparafinação**

A desparafinação tem por objetivo a remoção de parafinas lineares ou pouco ramificadas, de alto peso molecular, para que se possa garantir o escoamento adequado do óleo durante a sua utilização. O processo de desparafinação é utilizado porque as parafinas presentes no óleo possuem pontos de ebulição muito próximos dos pontos de ebulição destes óleos, o que inviabiliza a separação por destilação.

O processo consiste basicamente na diluição da carga a ser desparafinada com o solvente, seguindo-se ao resfriamento da mistura, onde ocorre a cristalização das parafinas. Conforme o tipo de óleo que esteja sendo tratado, a forma de cristalização das parafinas pode diferir. Os óleos Destilados produzem cristais grandes de parafina (macro-cristalinas) e os óleos residuais (DAO), produzem cristais pequenos de parafina (micro-cristalinas). Estas parafinas são separadas da fração oleosa através de filtração. A principal característica de controle desta etapa é o ponto de fluidez dos óleos. O óleo e a parafina seguem então para as seções de recuperação de solvente.

A Unidade de desparafinação da RLAM, U-18, utiliza o Metil-isobutilcetona (MIBK) como solvente e processa os Destilados Neutro Leve, Neutro Médio e o DAO. Deste modo, são produzidos óleos desparafinado e parafina oleosa, que são então armazenados para posterior processamento. O óleo vai para a etapa de desaromatização e a parafina oleosa para a etapa de desoleificação.

O óleo desparafinado Neutro Leve, é produzido a partir do Destilado Neutro Leve; o óleo desparafinado Neutro Médio é produzido a partir do



Destilado Neutro Médio e o óleo desparafinado Bright Stock é produzido a partir do DAO. Os óleos desparafinados são primeiramente armazenados em tanques de prova, para depois serem transferidos para os tanques finais de desparafinado.

A parafina oleosa MACRO é produzida a partir dos Destilados Neutro Leve e Médio enquanto que a parafina oleosa MICRO é produzida a partir do DAO.

### **3.7 – Desoleificação**

O processo de desoleificação, é semelhante ao da desparafinação pois as parafinas oleosas provenientes da desparafinação, são diluídas com solvente e depois resfriadas, e de novo os cristais formados são separados do óleo residual através de filtração. Tanto o óleo residual como a parafina, seguem então para as seções de recuperação de solvente.

As unidades de desoleificação ajustam o teor de óleo remanescente nas parafinas oleosas.

Na RLAM, a desoleificação da parafina oleosa macro, pode ser feita na U-18 ou na U-13, conforme for mais conveniente.

A U-13 usa propano como solvente no processo, e o PLEXOL, como auxiliar do sistema de filtração. A U-18 desoleifica a parafina oleosa Micro produzindo a parafina desoleificada Micro. A U-18 também pode processar parafina oleosa Macro para produção da parafina desoleificada Macro, usando, da mesma forma que na desparafinação, o MIBK como solvente.

As parafinas desoleificadas recebem, no armazenamento, a adição de agente antioxidante (BHT), e são posteriormente processadas na etapa de Acabamento, sendo que a parafina desoleificada Micro será antes semipercolada.

### **3.8 – Desaromatização**

Depois do processamento nas unidades de destilação a vácuo e desasfaltação a propano, todos os cortes básicos lubrificantes já foram gerados. Os produzidos no fracionamento a vácuo são conhecidos como óleos

destilados (Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio e Neutro Pesado), enquanto os provenientes da desasfaltação a propano são conhecidos como óleos residuais (Bright-stock e Cylinder-stock). Nos dois processos anteriormente vistos foi enquadrada apenas a faixa de viscosidade de cada corte básico.

Com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades físicas, os lubrificantes básicos devem ser submetidos a processos de tratamento, onde a qualidade de cada corte é sensivelmente melhorada.

Uma das características de grande importância nos lubrificantes é a variação da viscosidade com a temperatura. Sabe-se que, a temperatura e a viscosidade são grandezas inversamente proporcionais; logo, quando uma aumenta, a outra diminui e vice-versa. Em sistemas de lubrificação é conveniente que a viscosidade do lubrificante seja a mais constante possível. É altamente indesejável que o óleo, com as variações de temperatura, modifique suas propriedades.

Para se avaliar o modo como a viscosidade varia com a temperatura foi criado um número, denominado de Índice de Viscosidade, que traduz esta variação. Quanto maior o IV, menor será a variação com a temperatura e melhor será a qualidade do óleo sob este aspecto.

Em pesquisas realizadas sobre o Índice de Viscosidade, descobriu-se que os diversos tipos de hidrocarbonetos não reagem da mesma maneira à esta propriedade. Dentre os hidrocarbonetos presentes nos óleos, os que apresentam as menores variações com a temperatura são as parafinas. Em contrapartida, os que apresentam menores IV são os aromáticos, principalmente os polinucleados.

Desta forma, para que o IV de um determinado corte seja elevado, faz-se necessário a retirada dos compostos aromáticos presentes no óleo lubrificante.

Foram desenvolvidos processos de desaromatização, todos por intermédio de extrações, onde solventes de características aromáticas foram testados. Os que melhores resultados apresentaram foram o fenol e o furfural, ambos possuindo boa solvência e seletividade.

A desaromatização visa extrair os compostos aromáticos, indesejáveis ao óleo por apresentarem baixo Índice de Viscosidade e instabilidade à oxidação. São também removidos, em grande parte, compostos instáveis

(nitrogenados, di e poli-aromáticos) que conferem ao óleo deficiência na estabilidade à oxidação.

A U-12 é uma Unidade de extração, cujo solvente é o Fenol e que se utiliza de extratores centrífugos para realizar a extração dos óleos. A Unidade possui ainda as seções de recuperação de solvente. Processa os óleos desparafinados, produzindo os óleos desaromatizados, que são os Refinados PNL30 , PNM80 e PBS30. Produz também, como subproduto, o Extrato Aromático, que pode ser aproveitado como carga para a Unidade de Craqueamento Catalítico (FCC). Os óleos são armazenados primeiramente em tanques de prova, e depois transferidos para os tanques finais de Refinado, para posterior processamento na etapa de Acabamento.

### **3.9 – Acabamento**

#### **3.9.1 – Percolação**

A percolação é um processo de adsorção usado para retirar compostos indesejáveis.

Na RLAM a Unidade de percolação é a U-16, que possui quatro leitos de bauxita e ainda um forno para regeneração da mesma. A bauxita adsorve basicamente compostos que provocam o escurecimento do produto. Então a característica de controle na U-16 é a cor.

A U-16 pode processar a parafina desoleificada Micro numa operação denominada SEMIPERCOLAÇÃO, produzindo a parafina semipercolada Micro. Esta parafina é armazenada para posterior hidrogenação, podendo ainda, voltar ou não a ser percolada após esta etapa de hidrogenação.

O processo de Semipercolação visa aumentar o tempo de campanha da Unidade de Hidrotratamento de Parafinas, U-24.

A Unidade 16 também pode processar parafina desoleificada Macro numa operação de acabamento chamada PERCOLAÇÃO, produzindo a PARAFINA que será então, armazenada para venda.

### **3.9.2– Hidroacabamento de óleo**

O hidroacabamento é a etapa final do processamento do óleo básico. Nesta etapa o óleo é hidroacabado numa reação catalítica, sob pressão e temperatura adequadas e em presença de hidrogênio. Tem por finalidade remover os compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados que conferem ao óleo corrosividade, instabilidade de cor e oxidação.

A principal característica de controle desta etapa é a cor.

Na RLAM a Unidade de hidroacabamento é a U-23, que possui as etapas de pré-aquecimento, reação e separação de hidrogênio. O hidrogênio necessário é proveniente da Unidade de Geração de Hidrogênio (U-25).

A U-23 processa os óleos Refinados PNL30, PNM80 e PBS30, produzindo os óleos hidrogenados PNL30, PNM80 e PBS30.

### **3.9.3– Hidrotratamento de parafina**

O hidrotratamento difere do hidroacabamento apenas na severidade do processo. Também no hidrotratamento de parafina a característica principal de controle é a cor do produto.

Na RLAM a Unidade de hidrotratamento é a U-24, e o hidrogênio necessário ao processo, também é proveniente da Unidade de Geração de Hidrogênio (U-25).

A U-24 processa a parafina desoleificada Macro e a parafina Semipercolada Micro. As parafinas produzidas são armazenadas, sendo que a parafina Micro pode ser ainda mais uma vez percolada na U-16, conforme conveniência.

### **3.9.4– Geração de Hidrogênio**

O processo de geração de hidrogênio é através de reforma catalítica com vapor d'água. A reforma com vapor consiste na reestruturação de moléculas de hidrocarboneto em presença de vapor d'água e catalisador,

produzindo deste modo o Hidrogênio ( $H_2$ ). A característica principal de controle desta etapa é a pureza de Hidrogênio no gás produzido.

A geração de hidrogênio na RLAM, é feita na U-25 que produz o Hidrogênio para as Unidades 23, 24 e também para a U-31, da planta de combustíveis, a partir de Gás Natural ou Propano.

### **3.9.5– Entabletamento**

O entabletamento de parafina é um processo no qual a parafina granel (líquida) é resfriada e moldada em forma de tabletes. Na RLAM o entabletamento é feito na U-28 que possui duas moldadoras com sistema de refrigeração à Freon.

## **4.0 – DEFINIÇÃO DO PROBLEMA**

A U-18 utiliza MIBK como solvente; logo, é necessário um sistema de recuperação deste. As torres E-1803, E-1804, E-1805, E-1807, E-1808 e E-1809 são torres de recuperação de solvente do óleo e da parafina. As linhas de refluxo de solvente destas torres não estavam sendo utilizadas, com isso, há uma grande contaminação do solvente com óleo e parafina, que são arrastados pelos vapores do MIBK; além disso, há perda de solvente para os produtos óleo e parafina. O projeto sugere que apenas 50 ppm de MIBK esteja presente no óleo e na parafina; no entanto, atualmente, a perda de solvente foi detectada em um valor mínimo de 250 ppm.

Deparando-se com esta situação, foi proposto que se reativasse as linhas de refluxo de solvente e, ainda, que fosse instalado malhas de controle em cada uma das linhas.

## **5.0 – METODOLOGIA**

Para realização dos cálculos, utilizou-se como ferramentas os seguintes programas:

- Pcarga – para cálculo de perda de carga
- Medvaz – para cálculo de orifícios de restrição
- Flowcalc – para cálculo de placas de orifício
- Hsize – para cálculo de válvulas de controle

### **5.1 – Levantamento de Dados**

Primeiramente, foi feito um levantamento de dados necessários para a realização dos cálculos. A Figura i.2 ilustra um esquema do arranjo das torres. Os isométricos (em anexo) das linhas desde a saída das bombas (J-1803 A/B) até a entrada de cada uma das torres foram consultados para os cálculos de perda de carga.

Figura i.2 – Esquema de situação de campo

## **6.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **6.1 – Perda de Carga**

As tabelas de i.1 a i.4 mostram os valores de perda de carga calculados para cada campanha a diversas condições de temperatura e vazão.

Tabela i.1 - Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1803

Tabela i.2 - Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1805

Tabela i.3 - Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1807

Tabela i.4 - Cálculo da perda de carga na linha de refluxo da E-1809

Com as perdas de carga em cada torre, partiu-se para o cálculo das válvulas de controle; no entanto, como a queda de pressão foi bastante acentuada (cerca de 14 Kgf/cm<sup>2</sup>), as válvulas deram problema de cavitação. Foi proposto, então, que se colocasse um orifício de restrição para diminuir

esta diferença de pressão. Não foi possível calcular as perdas de carga para as torres E-1804 e E-1808 por falta de isométricos, mas, como a perda de carga foi semelhante nas demais linhas, fez-se uma estimativa para elas.

## **6.2 – Orifícios de Restrição**

Com a colocação dos orifícios de restrição, conseguiu-se uma redução de pressão de 10 Kgf/cm<sup>2</sup> na linha MT-4-18-11084 e de 3 Kgf/cm<sup>2</sup> na linha MT-4-18-11023. As Tabelas i.5a e i.5b mostram os dados dos orifícios de restrição calculados.

Tabelas i.5a e i.5b – Dados dos orifícios de restrição para as linhas MT-4-18-11084 e MT-4-18-11023 respectivamente.

(a)

(b)

## **6.3 – Placas de Orifício**

As Tabelas de i.6 a i.11 trazem informações sobre as placas de orifício necessárias a cada torre.

Tabela i.6 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1803.

Tabela i.7 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1804.

Tabela i.8 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1805.

Tabela i.9 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1807.

Tabela i.10 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1808.

Tabela i.11 – Dados da placa de orifício referente à torre E-1809.

#### **6.4 – Válvulas de Controle**

As Figuras de i.3 a i.8 ilustram telas do programa HSIZE de cálculo de válvulas de controle necessárias a cada torre.

Figura i.3 – Tela do HSIZE com cálculos de CV para a válvula da torre E-1803.



Figura i.4 – Tela do HSIZE com cálculos de CV para a válvula da torre E-1804.

Figura i.5 – Tela do HSIZE com cálculos de CV para a válvula da torre E-1805.

Figura i.6 – Tela do HSIZE com cálculos de CV para a válvula da torre E-1807.

GRUPO HITER	ESPECIFICACAO E CALCULO DE VALVULAS		26/12/02 Versao: 2.67 PORTUGUES		
CALCULO PARA LIQUIDOS					
VALVULA => GLOBO		==> 00085-01	FLUXO => ABRE	KC: 0.77 FL: 0.90	
ANALISES					
F	MODELO...:	00085-01	ONDICOES DE FLUXO <=====		
	CLASSE PR.:	150	BUL.ENT.:	2.00 POL TUBUL.SDA.: 2.00 POL	
P	DIAMETRO.:	1.00	HEDULE.:	40 SCHEDULE.:	
	CARAC.VAZ.:	LV	BS	ESPE.S.TUB.:	
VAZ	ORIFICIO.:	K0011.8	NORMAL	MINIMA	OUTRA
PRE	CV SEL.:	11.80	1.31	0.65	0.00 M3/H
PRE	DIAM.ORIF.:	1.3125	6.17	6.23	0.00 KGF/CM2
DIF			0.30	0.30	0.00 KGF/CM2
TEM			5.87	5.93	KGF/CM2
PRES			51.70	51.70	Graus C
			0.0217	0.0217	KGF/CM2 ABS
DENS.REL. ->	0.7731		0.7731	0.7731	
VISCOSID. ->	0.437		0.437	0.437	CP
FLUXO ->	CAVIT.TOTAL	CAVIT.TOTAL	CAVIT.TOTAL	CAVIT.TOTAL	
CV CALC. ->	0.9001	0.5991	0.2960	0.0000	
% ABERT. ->	7.63	5.08	2.51	0.00	
VEL.ENTR. ->	64.39	43.04	21.35	0.00	M/MIN
M O D O		<F1> <ENTER> RECOMECA	<F2> TABELA CV's	HP FELIQ	

Figura i.7 – Tela do HSIZE com cálculos de CV para a válvula da torre E-1808.



# CAPÍTULO II

## ETDI

## **1.0– OBJETIVO**

Este relatório tem o objetivo de analisar o efluente da ETDI (Estação de Tratamento de Efluentes Industriais) da RLAM, para avaliar as condições as quais o mesmo é lançado na Baía de Todos os Santos, bem como, as condições nas quais o efluente entra nos reatores biológicos.

## **2.0– INTRODUÇÃO**

A unidade de tratamento de efluentes da RLAM foi estabelecida dentro dos mais modernos conceitos de automação e eficiência por um grupo multifuncional. Investimentos significativos foram feitos na área de pesquisa, envolvendo CENPES e CETSAM/SENAI, em razão da particularidade do efluente da refinaria, com elevado teor de salinidade.

A automação foi concebida de modo a permitir a operação da unidade quase sem intervenção humana nas variáveis de processo, sendo todo o controle exercido por um moderno Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD).

## **3.0– A POLUIÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS**

A matéria orgânica tem participação fundamental no meio ambiente aquático natural: serve como fonte de alimentação a microorganismos e animais inferiores, sendo suprida por fontes “naturais”, decomposição de folhas, galhos, excrementos e animais.

Se uma comunidade se estabelece ao redor desse meio aquático natural, cujos esgotos e efluentes industriais são lançados neste rio, a matéria orgânica que constitui estes esgotos e efluentes servirá de alimento para os peixes e organismos menores. A medida que a matéria orgânica aumenta, o meio começa a sofrer desequilíbrio, pois os microorganismos que se desenvolvem quando há excesso de alimento se proliferam de forma muito rápida, sendo que a população de peixes não aumenta na mesma proporção.

O desequilíbrio torna-se maior a medida que o consumo de oxigênio no ambiente aumenta, e a reposição através da superfície líquida (que é muito

lenta) ou através da fotossíntese de vegetais verdes microscópicos (micro algas, por exemplo) não é suficiente.

Devemos lembrar, também, que o efluente lançado turva a água, dificultando a penetração da luz, indispensável à realização da fotossíntese.

Em resumo, pode-se dizer que quanto maior o volume de esgotos ou efluentes lançados em um determinado corpo receptor, maior será o consumo de oxigênio; isto é, quanto maior for a concentração de matéria orgânica, maior será a proliferação de bactérias, maior a taxa de respiração e, conseqüentemente, maior a demanda de oxigênio. O resultado disso é a redução das concentrações de oxigênio a um nível incompatível com as necessidades respiratórias dos peixes, o que pode causar sua morte ou migração.

Portanto, o lançamento de esgotos de uma cidade ou de despejos industriais orgânicos em um corpo receptor provoca a deterioração do mesmo, devido à queda do nível de oxigênio dissolvido. Se diminuirmos o lançamento deste excesso de matéria orgânica através do tratamento dos esgotos e efluentes lançados, o rio, com o tempo irá se auto-depurar, podendo ser novamente atingido o equilíbrio do ecossistema.

#### **4.0 – TRATAMENTOS BIOLÓGICOS**

O tratamento biológico ou biotratamento de águas residuárias e resíduos sólidos emprega a ação conjunta de diferentes espécies de microorganismos em reatores biológicos, que operados sob determinadas condições resulta na estabilização da matéria orgânica poluente.

Os sistemas biológicos de tratamentos de efluentes líquidos devem atender alguns aspectos importantes:

- Remoção da matéria orgânica, portanto, redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) do resíduo a ser tratado;
- Degradação de compostos químicos orgânicos de difícil degradação;
- Fornecimento de um efluente em condições que não afetem o equilíbrio do sistema receptor final.

Os processos biológicos de tratamento de efluentes incorporam uma variedade de espécies microbianas e, portanto, uma versatilidade metabólica bastante grande. Por exemplo, alguns processos apresentam espécies bacterianas capazes de degradar compostos complexos e artificialmente sintetizados, ao mesmo tempo que outros possuem bactérias que apenas degradam moléculas orgânicas simples, como o ácido acético, produzindo um poderoso combustível, o gás metano.

A composição da água residuária pode selecionar os grupos microbianos nos processos de tratamento, além da disponibilidade ou não de oxigênio no sistema. As características peculiares a cada efluente possibilitam o desenvolvimento de diferentes organismos heterótrofos no meio, em sua maioria bactérias entéricas. Outros compostos orgânicos mais complexos podem estar presentes no esgoto sanitário em pequenas concentrações, o que resultaria na seleção de tipos microbianos aptos à degradação de tais moléculas orgânicas. Do mesmo modo, a presença de nitrogênio sob a forma amoniacal poderia facilitar o crescimento de bactérias nitrificantes e, o seu produto metabólico, o nitrato, certamente favoreceria o aparecimento de bactérias denitrificantes.

Os processos biológicos de tratamento estão intrinsecamente relacionados ao metabolismo microbiano. Em outras palavras, os reatores biológicos que operam sob condições de aeração, possibilitam o desenvolvimento de microorganismos aeróbios, que através da respiração aeróbia oxidam as moléculas orgânicas.

Os sistemas biológicos de tratamento desenvolvidos são operados sob condições aeróbias ou anaeróbias, dependendo da natureza dos resíduos orgânicos a serem degradados, da dimensão dos reatores, além de outros requerimentos específicos. Além disso, nos processos biológicos que ocorrem dentro dos sistemas é possível observar mais de um metabolismo microbiano ativo, como pode ser observado nos Lodos Ativados, pela existência da respiração aeróbia e nitrificação por diferentes espécies bacterianas.

Atualmente, têm sido realizadas várias pesquisas para otimizar os processos biológicos na remoção de nutrientes dos esgotos, como nitrogênio e fósforo, bem como da toxicidade provocada por poluentes industriais. Neste último caso, o uso de reatores biológicos com microorganismos selecionados e

especializados na degradação de compostos halogenados vem se tornando realidade.

O sistema biológico mais comumente utilizado como exemplo dos processos aeróbios é o conhecido por Lodos Ativados. No entanto, sua descrição microbiana é bastante semelhante para outros sistemas, como os filtros biológicos, as lagoas aeradas ou os valos de oxidação.

O processo aeróbio que se desenvolve nos sistemas de Lodos Ativados é usualmente empregado no tratamento secundário de esgotos.

#### **4.1 – Microorganismos presentes nos Lodos Ativados**

Os microorganismos aeróbios no sistema de Lodos Ativados promovem a seguinte reação:

Matéria orgânica + O<sub>2</sub> + Nutrientes (CO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> + Células + outros produtos)

A característica principal da massa celular produzida é a formação de aglomerados bacterianos, que possibilitam a separação das células floculadas do meio líquido no tanque de aeração. A floculação bacteriana é consequência direta da operação do bioreator, que promove condições de estresse nutricional, conduzindo à menor atividade de parte das células do sistema, ou induzindo o metabolismo endógeno celular. A baixa atividade das bactérias favorece a floculação no reator, bem como a auto-oxidação das células, o que em certo grau auxilia na diminuição da massa células. As bactérias responsáveis pelo processo biológico e presentes no floco pertencem a diferentes gêneros e em sua grande maioria são heterótrofas.

Nos reatores biológicos aeróbios são encontrados protozoários e micrometazoários, indicados como clarificadores do meio. As bactérias constituem a base nutricional dos protozoários, e estes, em conjunto com as próprias bactérias, são consumidos pelos micrometazoários.

Os tipos microbianos presentes nos Lodos Ativados são encontrados naturalmente nos ecossistemas aquáticos, e se estabelecem no bioreator através das condições de operação, como características e quantidades da

matéria orgânica presente na água residuária, agitação, disponibilidade de oxigênio dissolvido e interações microbianas.

#### **4.2– Biodegradação**

A biodegradação, ou oxidação biológica da matéria orgânica deve-se, principalmente, às bactérias.

As bactérias utilizam a matéria orgânica (substrato) presente no esgoto como fonte de energia para o seu crescimento e reprodução. A degradação da matéria orgânica e a formação do floco biológico ocorrem em quatro estágios distintos:

- i) Físico-Químico-Biológico
  - Contato iodo/substrato
  - Bioadsorvimento e biofloculação
- ii) Quebra catalítica extra-celular
  - Enzimas hidrolíticas
- iii) oxidação aeróbica e síntese de novas células
- iv) oxidação do material inerte e celular
  - Oxidação aeróbica
  - Oxidação do material inerte e celular

#### **4.3– Minerais essenciais**

Com exceção dos nitratos e fosfatos, a maioria dos minerais que intervêm na formação das biomassas ativas está geralmente presente nos despejos. Para compensar deficiências de substrato e nutrientes dos esgotos



industriais, os despejos sanitários são adicionados à carga dos reatores biológicos, complementado-se com a injeção de algum nutriente.

DBO : N : P = 150 : 5 : 1 mínimo

DBO : N : P = 90 : 5 : 1 máximo

DBO : N : P = 100 : 5 : 1 usual

#### **4.4– Dinâmica populacional**

Figura ii.1– Dinâmica populacional biológica

#### **4.5– Constituição do floco biológico**

O floco biológico é constituído de uma matriz de polissacarídeos, sendo que a sua rigidez estrutural deve-se à presença de bactérias filamentosas. Há também bactérias formadoras de flocos, protozoários e rotíferos, além da presença de partículas coloidais aderidas.

#### **4.6– Inoculação**

Inúmeras técnicas podem ser empregadas para inocular ou reinocular um sistema de reatores biológicos; a mais usual é a obtenção de uma semente, geralmente de um sistema com características de processo semelhantes. Quanto maior a similaridade entre os efluentes brutos, do fornecedor e do receptor, mais rápida será a entrada em regime do sistema inoculado. Uma das maiores dificuldades reside em obter um inóculo com tamanha similaridade, além dos custos, nem sempre baixos, de transporte e as licenças que devem ser obtidas dos órgãos ambientais para o transporte.

Outra alternativa, bem mais demorada, é a inoculação natural, ou a utilização de esgoto sanitário.

Para uma reinoculação, no caso de perda da biota de um reator biológico, como na RLAM, por exemplo, basta recalcar lodo biológico do outro reator, ou mesmo gravitá-lo, ou então desviar parte do reciclo do sistema, ou ainda utilizar lodo do sistema de digestão aeróbia. Os resultados devem ocorrer

rapidamente, por não existir necessidade de qualquer aclimação por parte dos microorganismos.

## **5.0 – O SISTEMA DA RLAM**

As características apresentadas pelos esgotos, em relação aos sólidos totais presentes e a presença de outros componentes diversos determinam quais os equipamentos a serem instalados num sistema destinado a tratar determinado tipo de efluentes.

A RLAM, em virtude da composição de seu efluente, exigiu a instalação de uma grande diversidade de equipamentos em série.

Sabe-se que a remoção das impurezas contidas no esgoto se dá em ordem seqüencial, em razão, principalmente, do diâmetro das partículas contaminantes. Inicia-se sempre pela remoção de sólidos grosseiros, sólidos sedimentáveis (areia), óleo, sólidos coloidais e, finalmente, sólidos dissolvidos.

A RLAM possui um sistema de tratamento de efluentes líquidos, constituído pelas seguintes unidades:

### **UNIDADE 73: Tratamento Preliminar**

Esta unidade tem como função regularizar as vazões das diversas correntes de efluentes, eliminando a contribuição de águas pluviais limpas, de forma a evitar o aumento da vazão do efluente para os tratamentos primário e secundário, sendo constituída pelos sistemas relacionados abaixo:

- segregação e coleta;
- desarenação;
- gradeamento;
- acúmulo;
- transporte.

### **UNIDADE 75: Tratamento Primário**

Esta unidade é responsável pela remoção de óleo e de sólidos suspensos presentes no efluente, preparando a carga para a unidade de tratamento secundário. A unidade 75 é constituída pelos seguintes sistemas:

- separação de água e óleo;
- equalização;
- coagulação e floculação;
- flotação;
- recuperação de óleo.

### **UNIDADE 76: Tratamento Secundário**

Nesta unidade ocorre a remoção da matéria orgânica contida no efluente e o condicionamento dos sólidos gerados nas diversas etapas do processo, para posterior tratamento na Unidade de Biodegradação de Borrás Oleosas (Unidade 78), Incineração (Unidade 79) e/ou acondicionamento na Central de Resíduos Sólidos (Unidade 77). O tratamento secundário é composto pelos seguintes sistemas:

- degradação biológica aeróbica;
- decantação;
- digestão aeróbica;
- espessamento de borras e lodos;
- centrifugação de borras e lodos.

#### **5.1 – PGR – Poço Geral de Recalque**

No sistema da RLAM, a união de todos os efluentes captados se dá no poço geral de recalque – PGR – um dos equipamentos mais críticos de todo o sistema.

#### **5.2 – Caixa Dissipadora de Energia**

Do PGR o efluente é recalcado para o Parque Bela Vista. A energia cinética absorvida pelo efluente durante o bombeamento é dissipada na Caixa Dissipadora de Energia.

### **5.3– Separador Água e Óleo**

Da caixa dissipadora de energia, por gravidade, o efluente escoar para o Separador de Água e Óleo (SAO), o primeiro equipamento do gênero projetado para operar ocluso e inertizado com nitrogênio do Brasil. No separador ocorre a separação de fases por diferença de peso específico. Assim, temos na superfície a presença de óleo, que é recuperado e enviado a tanques de armazenamento para posterior processamento. Na fase intermediária, água, que deixa o sistema para seguir sendo processada. No fundo, temos a sedimentação de sólidos, com diâmetro inferior a 0,2 mm (argila, silte, etc...). Este depósito de fundo é removido por bombas e enviado para um espessador a gravidade, destinado a produtos com presença de óleo. A finalidade do espessamento é aumentar a concentração de sólidos, visando a redução do volume, com a consequente minimização dos custos de transporte e disposição final.

### **5.4– Bacias de Equalização**

A água efluente do SAO, ainda contendo sólidos mais finos e coloidais, além das gotículas de óleo com diâmetro inferior a 150 micras e óleo dissolvido, é encaminhada a uma bacia de equalização. Sua finalidade é equalizar e misturar o esgoto, conferindo-lhe características químicas (como pH) e vazão do esgoto. As bacias de equalização são dotadas de misturadores mecânicos instalados com a finalidade de manter uma mistura homogênea em todo o seu inventário.

### **5.5– Câmaras de Mistura Rápida**

Da bacia de equalização, o efluente é encaminhado para a câmara de mistura rápida. A mistura rápida é promovida por um misturador mecânico de alta rotação. Nesta câmara é mensurado o pH e são adicionados os agentes

químicos necessários (ácido sulfúrico ou hidróxido de cálcio para ajuste do pH ao nível ótimo para a coagulação, e sulfato de alumínio como coagulante. Sua ação é de neutralizar as cargas elétricas negativas da matéria coloidal presente no esgoto, promovendo assim a desestabilização desses colóides.

### **5.6– Floculadores**

Da câmara de mistura rápida, o efluente vai para os tanques de floculação, dotados de misturadores de baixa velocidade. Sua função é propiciar a ocorrência de choques construtivos entre os coágulos formados na etapa anterior, promovendo o crescimento dos flocos.

### **5.7– Flotadores**

O esgoto proveniente dos floculadores chega aos flotadores a ar dissolvido. Esses equipamentos têm a finalidade de remover o óleo remanescente oriundo do SAO e os flocos formados na etapa anterior. Seu princípio de funcionamento é bastante simples; uma fração equivalente a 50% da vazão de carga do esgoto é captada na sua saída e enviada a vasos de saturação (lei da solubilidade dos gases). O líquido saturado com ar é encaminhado à entrada dos flotadores. Em válvulas mangote, a pressão é bruscamente reduzida, com isso, o ar perde sua solubilidade e sai do seio do líquido em forma de microbolhas, com diâmetro da ordem de 0,1 mm. Essas microbolhas aderem os flocos formados anteriormente durante o trajeto que fazem, do fundo ao topo dos flotadores, os quais têm a tendência de sedimentar. Esta união gás-sólido (ar-floco) apresenta peso específico menor do que o da água e, por isso, flota.

O material flotado é recolhido na superfície por pás escumadeiras, movimentadas por uma ponte rolante e encaminhado a uma calha de coleta de escumas. A espuma coletada pelas calhas, por conter menos de 1% de óleo, é encaminhada ao espessador oleoso, juntando-se ao material recebido do SAO.

### **5.8– Caixa de Dosagens**

Da saída dos flotores o esgoto encaminha-se à caixa de dosagens (CX-7502), onde são adicionados os nutrientes necessários às reações biológicas e o hidróxido de cálcio para o ajuste do pH dos reatores.

### **5.9 – Reatores Biológicos**

Nos reatores biológicos ocorre a oxidação da matéria orgânica com a transformação de substâncias orgânicas em inorgânicas, como sulfatos, nitratos, fosfatos, gás carbônico, água, etc... Este processo exige níveis adequados de aeração, fornecimento de minerais essenciais (P e N), qualidade e tempo de contato adequados.

#### **5.10 – Tanques de Degasagem**

Ao sair dos reatores biológicos e antes de ser enviada aos clarificadores, a mistura passa pelos tanques de degasagem, que tem a finalidade de remover da mistura o excesso de ar que poderia dificultar a sedimentação do lodo biológico nos clarificadores, pelas razões explicadas para o processo de flotação. Os tanques são providos de mistura lenta mecanizada.

#### **5.11 – Clarificadores**

Nos clarificadores ocorre a separação entre o lodo biológico, que será recirculado aos reatores e o efluente final tratado, em condições de ser descartado ao corpo receptor.

#### **5.12 – Digestor Aeróbio**

Existem dois tipos de digestão aplicáveis a lodos: aeróbia e anaeróbia. A digestão aeróbia é basicamente a adição de oxigênio ao lodo biológico retirado do sistema, sendo o oxigênio consumido pelos microorganismos enquanto a DBO é reduzida a dióxido de carbono, água e biomassa inerte. O digestor aeróbio tem a finalidade de receber o excesso do lodo biológico que é extraído

dos reatores e promover a sua mineralização. O grau de mineralização, entretanto, não ultrapassa os 70%.

### **5.13 – Espessadores**

O adensamento é aplicado para a remoção da maior quantidade possível de água antes do desaguamento final de um lodo. Ele é usualmente obtido pela flotação dos sólidos no topo do líquido ou pela sedimentação dos sólidos por ação da gravidade. Outros métodos de adensamento muito empregados são a centrifugação e as prensas de correia. Esses métodos oferecem um baixo custo na redução do volume de um lodo para as etapas seguintes do processo. No processo de adensamento por flotação injeta-se ar sob pressão no lodo. As micro bolhas resultantes da despressurização aderem às partículas sólidas do lodo, fazendo-o flotar à superfície de um tanque aberto. O lodo forma uma camada na superfície do tanque, que é removida por um mecanismo escumador. Esse processo aumenta a concentração de sólidos do lodo ativado de 0,5-1,0% para 3-6%.

Na RLAM existem dois adensadores à gravidade, projetados para processar distintamente borras oleosas e lodo biológico.

### **5.14 – Centrífugas**

Os decantadores horizontais são centrífugas muito eficientes para o desaguamento contínuo em processos com alto teor de sólidos, em que a desidração dos sólidos é requerida. Este tipo de centrífugas pode operar com uma extensa faixa de tamanho de partículas, desde alguns micra até 5 mm., com vazões superiores a 3 m<sup>3</sup>/minuto. O custo dessas máquinas é um pouco elevado, principalmente quando as características do material a ser desaguado exigem o revestimento das partes com metais extremamente duros (como o carbeto de tungstênio).

Na RLAM estão instaladas duas centrífugas, tipo decantadores horizontais, uma para processar borras oleosas e outra para lodo biológico.

O esquema da Estação de Tratamento de Efluentes da RLAM pode ser visualizado na Figura ii.2.

Figura ii.2 – Esquema da Estação de Tratamento de Efluentes da RLAM.

Nomenclatura da Figura 2:

1. Poço Geral de Recaque
2. Separador de Água e Óleo
3. Bacias de Equalização
4. Câmaras de Mistura Rápida
5. Floculadores
6. Flotadores
7. Caixa de Dosagens
8. Reatores Biológicos
9. Clarificadores
10. Reciclo de Lodo
11. Baía de Todos os Santos

## **6.0 – PARÂMETROS DE CONTROLE**

Para uma boa operação de um sistema de reatores biológicos a lodos ativados é necessário que se conheça alguns parâmetros de controle, como pH, fator de carga, sedimentabilidade, relação reciclo/carga e índice densimétrico do lodo.

### **6.1 – Fator de carga**

É a relação entre a massa de DBO que entra no sistema e a massa de microorganismos existente nos reatores biológicos no tempo de 24 horas.

### **Análises Realizadas na RLAM**

- Amônia

O teor de amônia é determinado no medidor de amônia por íon seletivo.



- Fenol

Acidifica-se 300 ml da amostra com solução de HCl 1:1 até alcançar pH<2. Destila-se a solução e acrescenta-se ao destilado, reagente de fenol em um funil de separação; depois, adiciona-se solução buffer (pH ±10) e, em seguida, 30 ml de clorofórmio. Recolhe-se 25 ml da solução decantada e leva ao espectrofotômetro, método P470,  $\lambda=460$ .

Obs.: Muita atenção com esta análise, pois a reação libera gás.

- O&G – Óleos e Graxas

Filtra-se 300 ml da amostra, e o papel filtro é colocado para refluxar com hexano por 4 horas. Para se obter o teor de O&G, utiliza-se a fórmula:

$$O \& G = \frac{P_2 - P_1}{V * 10^6} \quad \text{eq. 1}$$

onde,  $P_1$  é o peso do cadinho com o papel de filtro;

$P_2$  é o peso do cadinho com o papel de filtro e a amostra seca e

$V$  é o volume de filtrado.

- SST – Sólidos Totais

Filtra-se 10 ml da amostra, leva-se o papel filtro para secar na estufa a 105°C, transfere-se o papel para o dessecador até esfriar e pesa-se em uma balança analítica.

- SSV – Sólidos Voláteis

Depois de pesado, o papel filtro utilizado no teste de SST, é levado para um forno mufla a 500°C para evaporação dos sólidos voláteis por 1 hora. Pesa-se o papel.

- Sulfetos altos

Prepara-se uma solução com 2 ml de HCl, 10 ml de solução de iodo, 10 ml da amostra e 3 gotas de indicador de amido e titula-se com tiosulfato de sódio. A solução passa da coloração castanha para amarelada.

O resultado do teste é dado pela seguinte fórmula:

$$\text{Sulfetos} = \frac{(V \text{ gasto na titulação da amostra} - V \text{ gasto na titulação do branco}) * PM}{(H_2S)}$$

- Sulfetos

O teor de sulfetos é determinado no espectrofotômetro, através do método P690, com comprimento de onda  $\lambda=665$ , no tempo de 5 minutos.

- Sulfitos

Toma-se 50 ml da amostra e adiciona-se 1 ml de indicador de amido, 1 ml de solução de HCl 1:1 e 2 ml de solução sulfocrômica. Titura a mistura com iodeto-iodato de potássio 0,02 N até coloração castanho claro. O resultado obtido na bureta é multiplicado por 2,5.

- Nitrato

O teor de nitrato também é determinado no espectrofotômetro, pelo método P355, com  $\lambda=500$ , no tempo de 5 minutos.

- Nitrito

Espectrofotômetro, método P373,  $\lambda=585$ , tempo de 5 minutos.

- DQO – Demanda Química de Oxigênio

Espectrofotômetro, método P435,  $\lambda=620$ .

- Fosfato

Espectrofotômetro, método P480,  $\lambda=430$ , tempo de 3 minutos.

- Cianeto

Espectrofotômetro, método P160,  $\lambda=612$ .

## 7.0– QUALIDADE DO EFLUENTE TRATADO

As Tabelas ii.1 e ii.2 mostram o resumo dos parâmetros de controle com os valores médios dos resultados obtidos nos meses de Outubro e Novembro de 2002, respectivamente.

Tabela ii.1 – Média dos parâmetros de controle em outubro/2002.

<b>Parâmetros de controle</b>	<b>Efluente tratado PONTO 8</b>	<b>Legislação Resolução N°1332 (CRA)</b>
pH	7,5	6,0 a 8,0
Temperatura (°C)	-	40
Material flutuante	Ausente	Ausente
O&G (mg/l)	3,2	20,00
DQO (mg/l)	63	90,00
Amônia (mg/l)	8,46	5,00
Nitrito (mg/l)	7,39	10,00
Nitrato (mg/l)	9,00	10,00
Sulfetos (mg/l)	0,095	1,000
Sulfitos (mg/l)	0,563	1,000
Fosfatos (mg/l)	4,9	Anotar
Cianetos (mg/l)	0,09	0,20
Fenóis (mg/l)	0,131	0,500
SST (mg/l)	110	Anotar
SSV (mg/l)	91	Anotar

Tabela ii.2 – Média dos parâmetros de controle em novembro/2002.

<b>Parâmetros de controle</b>	<b>Efluente tratado PONTO 8</b>	<b>Legislação Resolução N°1332 (CRA)</b>
pH	7,4	6,0 a 8,0
Temperatura (°C)	-	40
Material flutuante	Ausente	Ausente
O&G (mg/l)	1,3	20,00
DQO (mg/l)	60	90,00
Amônia (mg/l)	3,73	5,00
Nitrito (mg/l)	6,61	10,00
Nitrato (mg/l)	8,2	10,00
Sulfetos (mg/l)	0,153	1,000
Sulfitos (mg/l)	0,500	1,000
Fosfatos (mg/l)	9,0	Anotar
Cianetos (mg/l)	0,083	0,20
Fenóis (mg/l)	0,129	0,500
SST (mg/l)	86	Anotar
SSV (mg/l)	67	Anotar

Os valores de legislação mostrados nas Tabelas acima foram obtidos da Resolução Nº1332, que autoriza a emissão da Licença de Operação da RLAM. Como se pode observar, no mês de outubro apenas a amônia não atendeu às exigências do Órgão Ambiental do Estado.

O teor de amônia apresentou um valor médio acima do limite legal (8,466 ppm), apesar de ter ultrapassado o limite em apenas quatro dias, os valores foram bastante elevados atingindo 81 ppm, quando a legislação exige que não se ultrapasse os 5 ppm.

## **8.0– CONCLUSÕES**

A disciplina Estágio Supervisionado é de suma importância para todo aluno do curso de Engenharia Química, pois é na indústria que o aluno põe seus conhecimentos, adquiridos ao longo do curso, em prática, passando a ter uma nova visão da Engenharia Química. Percebeu-se, durante o estágio, deficiências na grade curricular e em algumas disciplinas, no que diz respeito, por exemplo, a alguns equipamentos e instrumentos, como bombas, placas de orifício e válvulas de controle.

## **9.0– BIBLIOGRAFIA**

Econsult S/C. Ltda. Apostila complementar: Curso de Tratamento Biológico de Efluentes Salinos da Refinaria Landulpho Alves, 2000.

Econsult S/C. Ltda. Conheça o Novo Sistema de Tratamento de Efluentes RLAM, 1998.

Von Sperling, M. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – v.4*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte; 1997.

**ANEXO III**  
**HISTÓRICO ESCOLAR**

## Histórico Escolar

Matrícula: **199825959**

Nome: **DALIANE OLIVEIRA DE ARAUJO**

Curso: **ENGENHARIA QUIMICA - NATAL - FORMACAO -- M/T/N**

Curriculo: **03**

Status: **A**

IRA: **8.0041**

Reconhecimento do Curso: **DECRETO Nº 82.170**

Data do Decreto: **24/08/1978**

D.O.U.: **25/08/1978**

Ano Semestre Inicial: **19981**

Prazo para conclusão: **20062**

Forma de Ingresso: **VESTIBULAR**

Perfil Inicial: **0**

Semestre Atual: **10**

Trancamentos de Curso: **Nenhum**

Prorrogações: **0** semestres

Ano Semestre Saída:

Participou do ENC:

Tipo Saída:

Data da Colação de Grau:

### Disciplinas e Créditos:

Ano/Sem	Disciplina	CH	Tu	Status	Freq.	Nota	Resultado
19981	DCA0302 LABORATORIO DE UTILIZACAO DE MICROCOMPUTADORES	30	06	CONCLUIDO	93.33	9.5	A
19981	DEQ0301 INTRODUCAO A ENGENHARIA QUIMICA	45	02	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
19981	DIM0320 ALGORITMO E PROGRAMACAO DE COMPUTADORES	60	02	CONCLUIDO	100.0	7.0	A
19981	FIS0311 MECANICA CLASSICA	90	06	CONCLUIDO	100.0	7.6	A
19981	MAT0311 MATEMATICA PARA ENGENHARIA I	90	01	CONCLUIDO	100.0	8.3	A
19981	QUI0310 QUIMICA GERAL	60	01	CONCLUIDO	98.33	9.2	A
19981	QUI0312 QUIMICA EXPERIMENTAL	45	05	CONCLUIDO	97.78	7.5	A
19982	ARQ0030 EXPRESSAO GRAFICA	60	02	CONCLUIDO	90.0	9.7	A
19982	CIV0302 MECANICA TECNICA	60	02	CONCLUIDO	100.0	9.3	A
19982	* DEF0001 EDUCACAO FISICA I	30	53	CONCLUIDO	96.67	7.9	A
19982	DIM0321 LINGUAGENS DE PROGRAMACAO	60	06	CONCLUIDO	100.0	7.2	A
19982	FIS0312 ELETRICIDADE E MAGNETISMO	60	02	CONCLUIDO	100.0	7.6	A
19982	FIS0315 FISICA EXPERIMENTAL I	45	01	CONCLUIDO	100.0	7.5	A
19982	MAT0312 MATEMATICA PARA ENGENHARIA II	90	04	CONCLUIDO	100.0	7.0	A
19982	QUI0320 ESTRUTURA ATOMICA E LIGACAO QUIMICA	60	02	CONCLUIDO	93.33	7.0	A
19991	DEQ0307 TERMODINAMICA FUNDAMENTAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	6.4	A
19991	EST0313 ESTATISTICA APLICADA A ENGENHARIA QUIMICA	75	01	CONCLUIDO	100.0	8.5	A
19991	MAT0313 ALGEBRA LINEAR APLICADA	90	04	CONCLUIDO	97.78	6.6	A
19991	MAT0314 MATEMATICA PARA ENGENHARIA III	90	02	CONCLUIDO	97.78	6.4	A
19991	QUI0321 QUIMICA INORGANICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.3	A
19991	QUI0322 QUIMICA INORGANICA EXPERIMENTAL	30	01	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
19991	QUI0350 QUIMICA ANALITICA I	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.3	A
19992	DCA0304 METODOS COMPUTACIONAIS EM ENGENHARIA	60	02	TRANCADO			
19992	DEQ0302 FENOMENOS DE TRANSPORTE I	60	01	CONCLUIDO	86.67	7.4	A
19992	DEQ0317 PRINCIPIOS DOS PROCESSOS QUIMICOS	60	01	CONCLUIDO	93.33	9.6	A
19992	ECO0311 ECONOMIA PARA ENGENHARIA	60	04	CONCLUIDO	100.0	7.1	A
19992	QUI0323 QUIMICA DOS ELEMENTOS	30	01	CONCLUIDO	96.67	7.0	A
19992	QUI0330 FUNDAMENTOS DE FISICO-QUIMICA	90	01	CONCLUIDO	95.56	8.8	A
19992	QUI0351 QUIMICA ANALITICA II	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.2	A
20001	DEQ0303 FENOMENOS DE TRANSPORTE II	60	01	CONCLUIDO	96.67	7.5	A
20001	DEQ0308 TERMODINAMICA DO EQUILIBRIO	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.4	A
20001	DEQ0310 TERMODINAMICA EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	86.67	8.2	A
20001	QUI0331 CINETICA QUIMICA	90	01	CONCLUIDO	100.0	7.7	A
20001	QUI0332 FISICO-QUIMICA EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	5.5	A

20001	QUI0340	ORGANICA I	60	01	CONCLUIDO	91.67	7.7	A
20001	QUI0341	ORGANICA EXPERIMENTAL I	30	01	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
20002	DCA0304	METODOS COMPUTACIONAIS EM ENGENHARIA	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.7	A
20002	DEQ0304	FENOMENOS DE TRANSPORTE III	60	01	CONCLUIDO	93.33	5.7	A
20002	DEQ0311	OPERACOES UNITARIAS I	60	01	CONCLUIDO	100.0	9.1	A
20002	DEQ0322	PLANEJAMENTO E PROJETO DE INDUSTRIAS QUIMICAS	60	01	CONCLUIDO	98.33	7.3	A
20002	ELE0390	ELETROTECNICA BASICA	60	01	CONCLUIDO	83.33	7.1	A
20002	QUI0342	ORGANICA II	60	01	TRANCADO			
20002	QUI0343	ORGANICA EXPERIMENTAL II	30	01	CONCLUIDO	100.0	8.6	A
20004	DPT0208	GESTAO DE MATERIAIS	45	01	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
20011	CIV0306	RESISTENCIA DOS MATERIAIS I	60	01	CONCLUIDO	100.0	6.7	A
20011	DEQ0305	FENOMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.5	A
20011	DEQ0312	OPERACOES UNITARIAS II	60	01	CONCLUIDO	93.33	7.0	A
20011	DEQ0315	CALCULO DE REATORES I	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.5	A
20011	DEQ0318	MODELAGEM E SIMULACAO DE PROCESSOS QUIMICOS	60	01	CONCLUIDO	93.33	7.7	A
20011	DEQ0326	ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.0	A
20011	DPT0209	PLANEJAMENTO E CONTROLE DA PRODUCAO	45	01	CONCLUIDO	93.33	9.2	A
20011	QUI0342	ORGANICA II	60	01	CONCLUIDO	100.0	9.6	A
20012	DEQ0309	TERMODINAMICA DE PROCESSOS	60	01	CONCLUIDO	100.0	9.4	A
20012	DEQ0314	OPERACOES UNITARIAS - EXPERIMENTAL	60	02	CONCLUIDO	100.0	7.4	A
20012	DEQ0316	CALCULO DE REATORES II	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.8	A
20012	DEQ0319	INSTRUMENTACAO E CONTROLE DE PROCESSOS	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.4	A
20012	DEQ0323	PROJETO DE PROCESSOS NA INDUSTRIA QUIMICA	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.9	A
20012	DEQ0324	CIENCIA DOS MATERIAIS	60	01	CONCLUIDO	90.0	8.3	A
20012	DEQ0327	MICROBIOLOGIA E ENZIMOLOGIA INDUSTRIAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.4	A
20012	* DEQ0370	REFINO DE PETROLEO E PETROQUIMICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
20012	* DEQ0377	SISTEMAS DE COMBUSTAO A GAS NATURAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.7	A
20012	QUI0344	POLIMEROS	45	01	CONCLUIDO	100.0	7.3	A
20013	DEQ0313	OPERACOES UNITARIAS III	60	01	CONCLUIDO	100.0	10.0	A
20021	DEQ0328	ENGENHARIA BIOQUIMICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.6	A
20021	* DEQ0372	ENGENHARIA DE PROCESSOS	60	01	CONCLUIDO	76.67	9.6	A
20021	* DEQ0375	SEMINARIOS DE PETROLEO E GAS NATURAL	60	01	CONCLUIDO	96.67	7.7	A
20021	* DEQ0376	INTRODUCAO A ENGENHARIA DE PETROLEO	60	01	CONCLUIDO	100.0	9.0	A
20021	* DEQ0481	QUALIDADE E SEGURANCA NA INDUSTRIA QUIMICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	9.0	A
20021	FIS0313	ONDAS E FISICA MODERNA	60	03	CONCLUIDO	100.0	9.4	A
20021	FIS0316	FISICA EXPERIMENTAL II	45	05	CONCLUIDO	100.0	9.1	A
20022	DEQ0330	ESTAGIO SUPERVISIONADO	360	05	CONCLUIDO	100.0	10.0	A

Legenda:  
 \* Discip. Equivalente/Complementar    # Disciplina Extra-Curricular    @ Atividade Obrigatória    § Atividade Complementar

**Exigências para integralização curricular:**

	Obrigatórias			Complementares		Total	
	Disciplina		Atividade	Disciplina/Atividade		CR	CH
	CR	CH	CH	CH	CH		
Exigido	254	4050	0	300		254	4350
Integralizados	242	3630	0	390		242	4020
Pendentes	12	420	0	0		12	420

**Atividades (disciplinas e atividades) obrigatórias pendentes: 0**

Disciplina	Ch

**Observações:**

**ANEXO IV**  
**PUBLICAÇÕES**



Natal, 25 a 28 de Novembro de 2001

Título: DESENVOLVIMENTO DE TENSOATIVOS A PARTIR DE ÓLEOS RESIDUAIS

Autores: Túlio Ytérbio Fernandes Vale (PG)<sup>1</sup>, Tereza Neuma de Castro Dantas (PQ)<sup>2</sup>, Afonso Avelino Dantas Neto (PQ)<sup>3</sup>, Daliane Oliveira de Araújo (IC)<sup>4</sup>

Instituições: ANP-PRH 30<sup>1</sup>  
UFRN/DQ<sup>2</sup>  
UFRN/DEQ/PPGEQ<sup>3</sup>  
ANP-PRH 14<sup>4</sup>  
[tereza@linus.quimica.ufrn.br](mailto:tereza@linus.quimica.ufrn.br)

Durante os últimos anos, um dos métodos de recuperação de óleos que vem sendo utilizado com frequência, nos campos de Sergipe e do Rio Grande do Norte, é o de injeção de vapor. Sabendo-se que a eficiência desse método térmico às vezes torna-se limitada, pretende-se utilizar em conjunto a esse método tensoativos, com estruturas sulfonadas contendo de C<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>, visando um aumento considerável na eficiência de recuperação, pois, sabe-se que com o auxílio de substâncias com propriedades tensoativas, a mobilidade do vapor pode ser controlada, bem como, redirecionar o escoamento do vapor das regiões mais “lavadas” para as menos “lavadas”. Considerando-se ainda que os tensoativos comerciais empregados nesse método térmico são de custos elevados, o desenvolvimento de novos tensoativos a partir de óleos residuais pode ser uma boa alternativa, pois seus processamentos são efetivamente de custo inferior. O presente trabalho visa obter novos tensoativos utilizando solventes derivados de petróleo, provenientes da REDUC. Para obtenção dos tensoativos utilizou-se o método de sulfonação direta, por ser um método economicamente viável e de fácil desenvolvimento em laboratório. Os tensoativos foram sintetizados utilizando óleo como matéria prima de SO<sub>3</sub> e como óleos residuais, DPNL-30 e DPBS-30, a 45°C, onde em seguida, foram extraídos com uma solução de álcool isopropílico seguido da adição de carbonato de sódio. Após a etapa de síntese, eles foram caracterizados por métodos físico-químicos de análise, e ainda, índices oleoquímicos, dentre eles o índice de SO<sub>3</sub>. Na busca de uma melhor reprodutibilidade dos experimentos, partiu-se para o desenvolvimento de uma metodologia de síntese desses materiais, na qual, utilizou-se o planejamento experimental do tipo 2<sup>n</sup> fatorial. Depois de sínteses previamente realizadas, decidiu-se estudar as seguintes variáveis: tempo de reação, razão mássica óleo/ácido e blend respectivamente: 3 a 6 h; 20% à 30% de ácido; e 50% à 80% em massa do menos fluido (DPBS-30). Os rendimentos dos experimentos, obtidos em duplicatas, foram determinados em relação ao índice de SO<sub>3</sub> e a modelagem empregada foi realizada no Estatística. Após análise de todos os diagramas de superfície gerados viu-se que o ponto com valores mínimos para razão mássica óleo/ácido e blend e valor máximo para o tempo foi a melhor condição para a realização da sulfonação da mistura dos óleos onde o rendimento obtido foi de 38,50%. Os dados obtidos no desenvolvimento dessas reações mostraram que tanto a metodologia de síntese empregada quanto o planejamento experimental foram eficazes para a realização da sulfonação desses óleos residuais, empregando-se uma fácil e econômica metodologia experimental.

CNPq/CTPETRO



Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Sociedade Brasileira de Química - Regional RN



Natal, 25 a 28 de novembro de 2001

# Certificado

*Certificamos que foi apresentado no 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás o trabalho, Desenvolvimento de Tensativos a Partir de Óleos Residuais*

*de autoria de: Túlio Yérbio Fernandes Vale, Tereza Neuima de Castro Dantas, Afonso Avelino Dantas Neto e Daliane Oliveira de Araújo*

Natal (RN), 25 de novembro de 2001

*Djalma*  
Djalma Ribeiro da Silva  
Diretor do COCET - UFRN

*Mônica Gante*  
Mônica Gante Lima da Silva  
Secretaria Regional RN

*Tereza*  
Tereza Neuima de Castro Dantas  
Presidente da Comissão Organizadora



**AUTENTICAÇÃO**  
CERTIFICADO QUE ESTA É  
REPRODUÇÃO FIEL DO ORIGINAL  
QUE ME FOI APRESENTADO  
QUAL AUTENTICO. DOU FE  
NATAL RN 17 FEV 2002

Tabelião Público

## **Desenvolvimento de Novos Tensoativos para a Recuperação de Óleos Viscosos**

Autor(es): Daliane Oliveira De Araújo <sup>1</sup>, Túlio Ytérbio Fernandes Vale, Afonso Avelino Dantas Neto, Eduardo Lins De Barros Neto  
Orientador(a): Tereza Neuma De Castro Dantas

Durante os últimos anos, um dos métodos de recuperação de óleos que vem sendo utilizado, com frequência, nos campos é o de injeção de vapor. Sabendo-se que a ciência desse método térmico às vezes torna-se limitada, pretende-se utilizar em conjunto a esse método o uso de tensoativos. Considerando-se ainda que os tensoativos comerciais empregados nesse método térmico são de custos elevados, o desenvolvimento de novos tensoativos a partir de óleos residuais pode ser empregado pois seus processamentos são efetivamente de um custo inferior. O presente trabalho, visa obter novos tensoativos utilizando solventes derivados de petróleo, provenientes da REDUC, aplicando-se o método da sulfonação direta. Na busca de uma melhor reprodutibilidade dos experimentos, partiu-se para um desenvolvimento de uma metodologia de síntese desse material, na qual utilizou-se o planejamento experimental do tipo fatorial  $2^n$ , tendo como variáveis estudadas: tempo de reação, razão mássica óleo/ácido e temperatura. Os rendimentos dos experimentos obtidos em duplicatas foram determinados em relação ao índice de  $SO_3$  e a modelagem empregada foi realizada no Estatística®. Os dados obtidos no desenvolvimento dessas reações mostraram que tanto a metodologia de síntese empregada quanto o planejamento experimental foram eficazes para a realização da sulfonação desses óleos residuais, empregando-se uma fácil e econômica metodologia experimental.

Palavras-chave: Tensoativos, Síntese, Recuperação de óleo

<sup>1</sup> Aluno(a) PIBIC Local




**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

## **CERTIFICADO**

*Certificamos a apresentação do trabalho científico intitulado: "E10458) DESENVOLVIMENTO DE NOVOS TENSORATIVOS PARA A RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS VISCOZOS", sob a forma de Comunicação Oral, da autoria de DALIANE OLIVEIRA DE ARAÚJO, TEREZA A NEUMA DE CASTRO DANTAS, TULLIO ATTERBIO FERNANDES VALE, ATONSO AVELINO DANTAS NETO, EDUARDO LINS DE BARROS NETO durante o XII Congresso de Iniciação Científica da UFRN, realizado no período de 19 a 23 de novembro de 2001.*

*Natal, 23 de novembro de 2001.*

  
ÂNGELO ROMCALLI OLIVEIRA GUERRA  
Diretor do Departamento de Pesquisa

## **OBTENÇÃO DE TENSOATIVOS A PARTIR DE ÓLEOS RESIDUAIS VISANDO A SUA APLICAÇÃO NA INJEÇÃO DE VAPOR**

D. O. Araújo<sup>1</sup>, T. N. C. Dantas<sup>2</sup>, A. A. Dantas Neto<sup>1</sup>, T. Y. F. Vale<sup>2</sup>

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Campus Universitário – CEP: 59072-970 – Natal – RN – Brasil  
Telefone: (0-xx-84)215-3770 – Fax: (0-xx-84)215-3770 – Email: dallys@zipmail.com.br

2- Departamento de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Campus Universitário – CEP: 59078-970 – Natal – RN – Brasil  
Telefone: (0-xx-84) 215-3828– Fax: (0-xx-84) 215-3770

### **RESUMO**

Nos últimos anos, vários campos petrolíferos, portadores de óleos viscosos estão sendo submetidos a processos de recuperação de petróleo pelo método térmico de injeção de vapor. Entretanto, por vezes, as operações têm sua eficiência afetada em razão de heterogeneidades dos reservatórios que associada à alta mobilidade do vapor e segregação gravitacional, ocasionam uma má distribuição do fluido nas malhas de injeção. A mobilidade do vapor pode ser controlada com a adição de substâncias com propriedades tensoativas, que formarão espumas na jazida, redirecionando o escoamento do vapor das regiões mais “lavadas” para as menos “lavadas” melhorando, consideravelmente, e com baixos custos, a mobilização do óleo no processo. Os estudos na obtenção de tensoativos têm recebido grande atenção, visto que os tensoativos comerciais empregados nesse método térmico são de custos elevados; logo, o desenvolvimento de novos tensoativos a partir de óleos residuais pode ser uma boa alternativa, pois seus processamentos são efetivamente de custo inferior. O presente trabalho visa obter novos tensoativos utilizando solventes derivados de petróleo, provenientes da REDUC. Para obtenção dos tensoativos utilizou-se o método de sulfonação direta, por ser um método economicamente viável e de fácil desenvolvimento em laboratório. Após a etapa de síntese, os produtos obtidos foram caracterizados por índice de  $SO_3$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Síntese; tensoativo; óleo residual.

### **ABSTRACT**

In the last years, some petroliferous fields, carrying of viscous oils are being submitted the processes of backup of oil for the thermal method of steam injection. However, for times, the operations have its efficiency affected in ratio of heterogeneous of the reservoirs that associated to the high mobility of the steam and gravitational segregation, cause an bad distribution of the fluid in the injection meshes. The mobility of the steam can be burst with the substance addition with surfactants properties, that will form foam in the natural deposit, redirecting the draining of the steam of the regions more “washed” for little “washed”, improving, sufficient, and with low costs, the mobilization of the oil in the process. The studies in the attainment of surfactants have received great attention, since the used commercial surfactants in this thermal method are of high costs; soon, the development of new surfactants from vestigial oils can be a good alternative, therefore its processings are effectively of inferior cost. The present work aims at to get new surfactants using solvent derived from oil, proceeding from the REDUC. For attainment of the surfactants the method of direct sulfonation

was used, for being a economically viable method and of easy development in laboratory. After the stage of synthesis, the gotten products had been characterized by SO<sub>3</sub> index.



**II Workshop de Avaliação Anual dos PRH's-ANP da UFRN Natal, 23 a 25 de outubro de 2002**

**SÍNTESE DE NOVOS TENSOATIVOS PARA A RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO**

**Autores: Daliane Oliveira de Araújo (graduação), Tereza Neuma de Castro Dantas (orientadora) e Afonso Avelino Dantas Neto (co-orientadora)**

**PRH-14 Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural**

**RESUMO**

O método térmico de injeção de vapor vem sendo amplamente utilizado em campos petrolíferos, nos últimos anos, para recuperação de petróleo. No entanto, a eficiência deste método pode ser afetada, principalmente, em virtude da alta viscosidade do óleo dos reservatórios e das elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo. A adição de substâncias tensoativas aos fluidos de injeção, tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre o fluido e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento. Os tensoativos comerciais que vêm sendo utilizados junto a este método são de custos bastante elevados, logo, a síntese de novos tensoativos utilizando óleos residuais pode ser uma boa alternativa. O presente trabalho visa obter tensoativos a partir de óleos residuais provenientes da REDUC pelo método de sulfonação direta, por ser um método economicamente viável e de fácil desenvolvimento em laboratório. Os produtos foram caracterizados por índice de SO<sub>3</sub> e a partir do melhor resultado foram realizados testes de estabilidade térmica e testes de estabilidade da espuma.