

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

SHEYLA DOS SANTOS ALMEIDA

**Termodinâmica do Equilíbrio de Fases no Sistema Condensado de  
Gás Natural (C<sub>5+</sub>) - Água Produzida**

São Cristóvão - SE  
2010

SHEYLA DOS SANTOS ALMEIDA

**Termodinâmica do Equilíbrio de Fases no Sistema Condensado de  
Gás Natural (C<sub>5+</sub>) - Água Produzida**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

Coorientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

São Cristóvão - SE  
2010

SHEYLA DOS SANTOS ALMEIDA

TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES NO SISTEMA  
CONDENSADO DE GÁS NATURAL (C5+) - ÁGUA PRODUZIDA

Dissertação de Mestrado aprovada em 07 de Julho de 2010

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José Jailton Marques (UFS)

---

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva (UFS)

---

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone (UFRN)

---

Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza (UFS)

*À minha mãe Heleniza e à minha irmã Kátia.*

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus e ao nosso Senhor Jesus Cristo, pela força, amor, consolo, proteção que me foram ofertados para realização desse trabalho. Sem a ajuda divina nada disso teria sido possível. Foi ao olhar para as coisas do alto, que eu entendi o propósito de Deus para minha vida, deixando meus ouvidos bem abertos ao que Deus queria falar em meu coração e por diversas vezes e por vários momentos de angústia no meu caminhar, Deus falava comigo através dessa passagem bíblica: *“O Senhor é meu pastor e nada me faltará. Ele me faz descansar em campinas verdejantes e me leva a águas tranquilas. O eterno me dá novas forças; e me guia no caminho certo. Ainda que eu caminhe por um vale da sombra da morte, não temerei mal algum, pois o Senhor está comigo”* (Salmo, 23).

À minha família maravilhosa, à minha mãe Heleniza e à minha irmã Kátia, a Neriana, e ao meu Tio Naldo, sempre presentes em minha vida com muito amor e carinho incondicionais. Sem vocês eu não seria nada. Dedico a vocês mais essa vitória. E também ao meu cunhadinho querido do coração, Lincoln, pelos momentos de descontração.

Aos meus coleguinhas de mestrado, Susana, Gicélia, Fernanda, Mabel, Márcio, Renato e João, quero agradecer pelo companheirismo e brincadeiras durante esse tempo. Mas quero deixar aqui registrado o meu agradecimento especial, a Sú e a Gi, pois, sem elas, isso aqui não seria possível, sempre me ofertando palavras de carinho, encorajamento e amizade, sempre ouvindo minhas dúvidas, questionamentos e indagações.

Ao Prof. Nagel Costa, pela ajuda na programação em Fortran e por distribuir sempre simpatia e paciência. E ao Prof. Osvaldo Chiavone, que respondeu todos os meus questionamentos termodinâmicos que foi o alicerce para continuação do meu trabalho.

Um agradecimento mais que especial ao querido e amigo Prof. Gabriel Francisco da Silva. Sem ele nada disso seria possível. Foi ele que me proporcionou uma esperança acadêmica, em meio aos problemas que enfrentei durante a realização deste trabalho, me ofertando palavras de encorajamento; foi ele que me deu alternativas reais, viajamos bastante para encontrar soluções para este trabalho, fomos de Sergipe ao Rio Grande do Norte, a fim de encontrar as respostas.

Um agradecimento todo especial ao meu orientador Prof. Jailton Marques, que me auxiliou bastante na execução desse trabalho, corrigindo minuciosamente, e respondendo sempre as minhas dúvidas com paciência, carinho e dedicação, que são partes da personalidade dessa grande pessoa. O meu muito obrigada!

Um agradecimento super especial a João Baptista Severo Júnior, pelo apoio e ensinamentos sobre planejamento de experimentos, me auxiliando bastante e dando contribuições significativas no meu trabalho, por muitas vezes me chamando de teimosa, mas mesmo assim ele se encontra no meu coração.

A todos os meus amigos que direta ou indiretamente fizeram parte da concretização desse sonho. Em especial à minhas amigas Tatiane e Elenildes que mesmo de longe sempre estiveram torcendo por essa minha realização.

A Alessandro Henrique pela consultoria estatística demonstrando sempre paciência e carinho sobre as minhas indagações e questionamentos. Obrigada pela amizade ofertada.

A todos do Laboratório de Inovação Tecnológica - LABITEC, pelo carinho e atenção, especialmente a Karla Licona que sempre me ofertou uma sincera amizade. A todos os amigos do LTA, pelos momentos de descontração e brincadeiras, em especial a Epaminondas (EPA) que sempre me ofertou palavras de perseverança.

Quero também agradecer a todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, pela transferência dos conhecimentos e saberes. Em especial quero agradecer ao Prof. Marcelo Barros e Prof. Edilson de Jesus, pela amizade e pela força em sempre proporcionar os melhores caminhos para o aprendizado. E a Dona Bernadete, que, por todos os momentos que estive pela UFS, me ofertou abraços de carinho.

## RESUMO

A água produzida é um dos principais resíduos gerados na exploração petrolífera e seu tratamento é um desafio devido à sua composição complexa e à grande quantidade gerada. Diante das restrições impostas pela legislação ambiental quanto ao descarte, faz-se necessário criar alternativas de reuso ou tratamento com a finalidade de reduzir o teor de contaminantes e diminuir os efeitos nocivos ao meio ambiente. Apesar de já existirem algumas técnicas de tratamento desse efluente em uso, ainda há muito que se fazer para melhorar a qualidade dos processos de separação, reduzir as perdas de óleo e proteger o ambiente. A técnica de extração é um método físico de separação onde é adicionado um solvente que ajuda a promover a separação do óleo residual, que é objeto de estudo do presente trabalho. Devido à grande disponibilidade de condensado ( $C_{5+}$ ) no processamento de gás natural, optou-se por utilizá-lo como solvente para extração dos resíduos de óleos presentes na água produzida, emulsionados ou não, devido à grande afinidade química entre as frações oleosas e o solvente adicionando. Primeiramente, foi realizado um levantamento bibliográfico, a fim de encontrar um modelo preditivo para eletrólitos que não necessitasse de dados experimentais. Um programa computacional foi desenvolvido em FORTRAN, contemplando o modelo de contribuição de grupos na presença de eletrólitos, juntamente com o algoritmo de flash isotérmico. Algumas adaptações foram realizadas no modelo de Kikic *et al.* (1991), para obter melhor representatividade do sistema estudado. O sistema estudado contemplou hidrocarbonetos leves presentes no petróleo (pentano, hexano, heptano e octano) e água produzida, que possui em sua composição predominantemente o NaCl. A validação do modelo termodinâmico apresentou desvios médios quadráticos satisfatórios quando comparados a sistemas experimentais reais. Foi realizado um planejamento pseudo-experimental como meio de simular o processo e verificar a influência das variáveis estudadas no sistema proposto, tais como teor de solvente, salinidade, temperatura e BSW (*Basic Sediment and Water*). Através do modelo empírico obtido foi possível verificar a influência dos fatores sobre o teor de hidrocarbonetos residuais, representado pelo TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*). A temperatura e o teor de solvente são as variáveis que mais influenciam para o aumento do TPH, enquanto que a salinidade contribui para a diminuição do TPH do sistema. As simulações do processo de extração com solvente realizadas no presente trabalho produziram evidências de que o uso do condensado de gás natural pode ser uma alternativa viável para a recuperação de frações de óleo residuais presentes na água produzida, bem como de sistemas aquosos salinos contendo óleos, a exemplo de borras oleosas. As contribuições desse estudo motivam estudos futuros, principalmente os de natureza experimental ligados ao tema, a fim de avaliar a qualidade do modelo adaptado e dos resultados encontrados, reduzindo significativamente as perdas de óleo nas etapas de produção e processamento primário e proporcionando informações para redução dos impactos ambientais da produção de petróleo.

Palavras-chave: Água Produzida, UNIFAC, eletrólitos, condensado de gás natural.

## ABSTRACT

Produced water is one of the main wastes generated in oil exploration and its treatment is a challenge due to its complex composition and the great amount generated. Regarding to the environmental legislation concerning to disposal, it is important to create alternatives of reuse or treatment, in order to reduce its contaminant content and decrease the hazardous effects to the environment. In spite of the fact that some techniques to treat this wastewater are already in use, other actions can be done to improve the quality of separation processes, decrease oil losses and protect the environment. Extraction is a physical separation method in which a solvent is added to perform the separation of residual oil that is the objective of this study. Due to the high availability of natural gas condensate (C<sub>5+</sub>) in gas processing plants, this product was chosen to be used as the solvent in the extraction of residual oil from produced water, emulsified or not, once there is a good chemical affinity between the oil fractions and the added solvent. At first, a bibliographic survey was carried out to find a predictive model for electrolytes without the need of experimental data. A computational program was developed in FORTRAN, taking in account the group-contribution method in the presence of electrolytes, besides isothermal flash. Some adaptations were implemented at Kikic *et al.* (1991) model to get a good agreement with the system studied. This system took in account light hydrocarbons present in oil (pentane, hexane, heptane and octane) and strong electrolytes, which is mainly represented by NaCl. The validation of thermodynamics model showed satisfactory medium quadratic deviations when compared to real experimental systems. A pseudo-experimental planning was carried out to simulate the process and verify the influence of the studied variables on the proposed system, such as solvent and salt contents, temperature and BSW (*Basic Sediment and Water*). Through the obtained empirical model it was possible to check the influence of the factors on residual hydrocarbons contents, represented by TPH (Total Petroleum Hydrocarbon). Temperature and solvent content were the variables that more contributed to increase TPH, while salinity contributed to the decrease TPH in the aqueous phase. The simulations performed showed that the use of C<sub>5+</sub> is a feasible alternative to recover residual oil fractions from produced water and oily sludges. The contributions of this work motivate future studies, mainly those that involve experiments related to this theme, regarding to evaluate the quality of the adapted model, decreasing significantly oil losses during the steps of oil production and primary processing, providing information to reduce environmental impacts of these activities.

Keywords: Produced water, UNIFAC, electrolytes, natural gas condensate.



## PUBLICAÇÕES ORIGINADAS

### **Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)**

ALMEIDA, Sheyla dos Santos, SILVA, G. P., LIMA, E. G., COSTA, N. A., MARQUES J. J., SILVA, G. F. Determination of activity coefficients of the components in a biodiesel/alcohol/glycerol mixture In: II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids, 2010, Natal. **II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, 2010.

### **Apresentação de Trabalho**

ALMEIDA, S. S., SILVA, G. P., LIMA, E. G., COSTA, N. A., MARQUES J. J., SILVA, G. F. **Determination of activity coefficients of the components in a biodiesel/alcohol/glycerol mixture**, 2010. (Conferência ou palestra, Apresentação de Trabalho, **II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**)

ALMEIDA, S. S. **Termodinâmica do equilíbrio de fases no sistema condensado de gás natural (C<sub>5+</sub>)-água produzida**, 2009. (Seminário, Apresentação de Trabalho, **Seminário de Pesquisa em Engenharia Química-II SEPEQ**)

ALMEIDA, S. S., MARQUES J.J., SILVA, G. F. **Uso do condensado de gás Natural (C<sub>5+</sub>) para incrementar a eficiência do tratamento de água produzida**, 2009. (Outra, Apresentação de Trabalho, **II Jornada Sergipana de Energia**)

ALMEIDA, S. S., MARQUES J.J., SILVA, G. F. **Utilização da técnica de extração como alternativa para o tratamento da água produzida: estudo do equilíbrio líquido-líquido**, 2009. (Outra, Apresentação de Trabalho, **5º Encontro de Pós-Graduação**).

### **Participação em eventos**

Apresentação de Poster / Paineis no(a) **II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, 2010. (Outra). Determination of activity coefficients of the components in a biodiesel/alcohol/glycerol mixture.

Apresentação Oral no(a) **II Seminário de Pesquisa em Engenharia Química-II SEPEQ**, 2009. (Seminário) **Termodinâmica do equilíbrio de fases no sistema condensado de gás natural (C<sub>5+</sub>)- água produzida**.

Apresentação de Poster / Paineis no(a) **II Jornada Sergipana de Energia**, 2009. (Outra) **Uso do condensado de gás natural (C<sub>5+</sub>) para incrementar a eficiência do tratamento da água produzida**.

Apresentação de Poster / Paineis no(a) **5º Encontro de Pós-Graduação**, 2009. (Encontro) **Utilização da técnica de extração como alternativa para o tratamento da água produzida: estudo do equilíbrio líquido-líquido**.

## Índice de Tabelas

|                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Métodos clássicos para o cálculo do coeficiente de atividade para misturas não-eletrolíticas.....                  | 24 |
| Tabela 2 - Solubilidade em água de alguns componentes do petróleo .....                                                       | 37 |
| Tabela 3 - Comparação das composições de águas (g.L <sup>-1</sup> ) .....                                                     | 39 |
| Tabela 4 - Concentração média de ânions em águas produzidas e água do mar .....                                               | 40 |
| Tabela 5 - Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas .....                      | 45 |
| Tabela 6 - TOG em várias etapas de um sistema de tratamento de água oleosas.....                                              | 45 |
| Tabela 7 - Componentes utilizados para representar o sistema em estudo.....                                                   | 48 |
| Tabela 8 - Parâmetros geométricos utilizados neste trabalho.....                                                              | 50 |
| Tabela 9 - Parâmetros de interação utilizados para o sistema estudado .....                                                   | 51 |
| Tabela 10 - Fatores que influenciam no processo de separação .....                                                            | 54 |
| Tabela 11 - Matriz de planejamento das simulações .....                                                                       | 55 |
| Tabela 12 - Resultados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água, acetona, butanol e NaCl, à temperatura de 20°C..... | 63 |
| Tabela 13 - Resultados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água, acetona, butanol e NaCl, à temperatura de 40°C..... | 63 |
| Tabela 14 - Comparação entre os valores de TPH preditos pelo programa computacional e os preditos pelo modelo empírico .....  | 65 |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - A idéia do método de contribuição de grupos segundo Gmehling (2009) .                                                 | 26 |
| Figura 2 - Atual estágio dos parâmetros de interação disponíveis para o modelo UNIFAC-Dortmund (Adaptado de Gmehling, 2009)..... | 29 |
| Figura 3 - Tipos de Emulsões. Fonte: CUNHA (2007) .....                                                                          | 41 |
| Figura 4 - Fitomicrografias de diferentes tipos de emulsões Fonte: CUNHA (2007)..                                                | 41 |
| Figura 5 - Fluxograma da Problemática da Água Produzida no Estado de Sergipe. Fonte: SANTANA (2009) .....                        | 44 |
| Figura 6 - Fluxograma para a entrada de dados no programa .....                                                                  | 51 |
| Figura 7 - Tela inicial do programa, demonstrando os principais menus.....                                                       | 58 |
| Figura 8 - Mostra a janela do menu Configuração, que dá início ao processamento dos dados pelo programa.....                     | 59 |
| Figura 9 – Janela da Escolha do tipo de sistema .....                                                                            | 59 |
| Figura 10 - Habilitação do submenus da Configuração do Sistema.....                                                              | 60 |
| Figura 11 - Janela de Entrada de dados, especificação da temperatura, dos componentes e suas respectivas quantidades.....        | 60 |
| Figura 12 - Janela sobre as informações do processo iterativo .....                                                              | 61 |
| Figura 13 - Janela que informa ao usuário que o cálculo foi finalizado.....                                                      | 61 |
| Figura 14 - Janela de saída de dados com os resultados do processo.....                                                          | 62 |
| Figura 15 - Correlação entre os resultados pseudo-experimentais e os preditos pelo modelo empírico .....                         | 67 |
| Figura 16 - TPH em função da Temperatura e salinidade mantendo-se constante o BSW e Teor de solvente .....                       | 68 |
| Figura 17 - TPH em função do BSW e temperatura mantendo-se constante a salinidade e o teor de solvente .....                     | 69 |
| Figura 18 - TPH em função da temperatura e do teor de C5+ mantendo-se constante a salinidade e o BSW.....                        | 70 |
| Figura 19 - TPH em função da Salinidade e BSW mantendo-se constante a temperatura e o teor de solvente .....                     | 71 |
| Figura 20 - TPH em função da Salinidade e Teor de C5+ mantendo-se constante a temperatura e o BSW.....                           | 72 |

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21 - TPH em função do Teor de C5+ e mantendo-se constante a salinidade e a temperatura .....      | 72 |
| Figura 22 - Coeficiente de distribuição do n-pentano em função da temperatura e salinidade .....         | 73 |
| Figura 23 - Coeficiente de distribuição do <i>n</i> -hexano em função da temperatura e salinidade .....  | 74 |
| Figura 24 - Coeficiente de distribuição do <i>n</i> -heptano em função da temperatura e salinidade ..... | 74 |
| Figura 25 - Coeficiente de distribuição do n-Octano em função da temperatura e salinidade .....          | 75 |
| Figura 26 - Fluxograma esquemático da etapa do processo convencional.....                                | 76 |
| Figura 27 - Fluxograma esquemático para o processo hipotético (presente estudo)....                      | 76 |

## SIMBOLOS

|             |                                                                                 |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $A_{wk}$    | Área de van der Waals                                                           |
| $A_\gamma$  | Parâmetro físico, relacionado ao trabalho necessário para aproximar duas cargas |
| $G^E$       | Energia livre de em excesso                                                     |
| $M_s$       | Massa molar do solvente                                                         |
| $Q_k$       | Parâmetro de área superficial do grupo $k$                                      |
| $R_k$       | Parâmetro de volume do grupo $k$                                                |
| $U_{mn}$    | Medida da energia de interação entre os grupos $m$ e $n$                        |
| $V_{wk}$    | Volume de van der Waals                                                         |
| $X_m$       | Fração molar do grupo $m$ na mistura                                            |
| $Z_i$       | Valência de íon                                                                 |
| $a_{mn}$    | Parâmetros de interação                                                         |
| $q_i$       | Parâmetro de área superficial da molécula $i$                                   |
| $r_i$       | Parâmetro de volume da molécula $i$                                             |
| $v_k^{(i)}$ | Número de subgrupos do tipo $k$ na molécula $i$                                 |
| $A$         | Parâmetro para modelo UNIFAC modificado por MACEDO <i>et al.</i> (1990)         |
| $b$         | Parâmetro para modelo UNIFAC modificado por MACEDO <i>et al.</i> (1990)         |
| $e$         | Carga do elétron                                                                |
| $f_i$       | Fugacidade da espécie $i$ pura                                                  |
| $I$         | Força iônica                                                                    |
| $N_{AV}$    | Número de Avogrado                                                              |
| $P$         | Pressão                                                                         |
| $R$         | Constante dos gases ideais                                                      |
| $T$         | Temperatura                                                                     |
| $x_i$       | Fração molar da espécie $i$                                                     |
| $z$         | Número de coordenação                                                           |

|              |                                               |
|--------------|-----------------------------------------------|
| $\gamma_i$   | Coeficiente de atividade da espécie $i$       |
| $\epsilon_r$ | Permissividade relativa do solvente           |
| $C_k$        | Número de componentes em um conjunto de dados |
| $N_k$        | Número de pontos em um conjunto de dados      |

#### Subscritos

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
| $i, j$    | Componentes moleculares |
| $m, n, k$ | Grupos                  |

#### Sobrescritos

|       |                            |
|-------|----------------------------|
| Com   | Combinatorial              |
| Res   | Residual                   |
| DH    | Debye-Hückel               |
| PDH   | Pitzer- Debye-Hückel       |
| I, II | Fase líquida em equilíbrio |

#### Letras Gregas

|             |                                                             |
|-------------|-------------------------------------------------------------|
| $\alpha$    | Fase $\alpha$                                               |
| $\beta$     | Fase $\beta$                                                |
| $\Gamma_k$  | Coeficiente de atividade do grupo $k$ na solução            |
| $\Theta_m$  | Fração de área superficial do grupo $m$                     |
| $\Psi_{km}$ | Parâmetro de interação energética entre os grupos $k$ e $m$ |
| $\theta_i$  | Fração de superfície da molécula $i$                        |
| $\Phi_i$    | Fração volumétrica da molécula $i$                          |
| $\rho_s$    | Densidade do solvente                                       |

## SUMÁRIO

|         |                                                                                                    |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1       | INTRODUÇÃO .....                                                                                   | 17 |
| 2       | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                                                         | 20 |
| 2.1     | Fundamentos Termodinâmicos.....                                                                    | 20 |
| 2.1.1   | Equilíbrio líquido-líquido (ELL) .....                                                             | 20 |
| 2.1.2   | Modelos termodinâmicos para o cálculo do coeficiente de atividade .....                            | 23 |
| 2.1.2.1 | Modelo UNIFAC .....                                                                                | 26 |
| 2.1.3   | Modelos termodinâmicos para o cálculo de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas..... | 31 |
| 2.2     | EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....                                                                     | 35 |
| 2.3     | PETRÓLEO: COMPOSIÇÃO E SOLUBILIDADE EM ÁGUA .....                                                  | 36 |
| 2.4     | ÁGUA PRODUZIDA.....                                                                                | 37 |
| 2.4.1   | Propriedades da Água Produzida .....                                                               | 37 |
| 2.4.2   | Situação do Campo Produtor Sergipe-Terra .....                                                     | 43 |
| 3       | METODOLOGIA .....                                                                                  | 47 |
| 3.1     | Modelo físico .....                                                                                | 47 |
| 3.2     | Modelagem Termodinâmica .....                                                                      | 48 |
| 3.2.1   | Considerações sobre o modelo utilizado.....                                                        | 48 |
| 3.3     | Programação das rotinas computacionais .....                                                       | 51 |
| 3.4     | Validação do Modelo Termodinâmico .....                                                            | 52 |
| 3.5     | Planejamento das Simulações .....                                                                  | 53 |
| 3.5.1   | Obtenção do Modelo Empírico .....                                                                  | 54 |
| 4       | RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                       | 58 |
| 4.1     | Programa Computacional.....                                                                        | 58 |
| 4.2     | Validação da Modelagem Termodinâmica .....                                                         | 62 |
| 4.3     | Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido Utilizando o Modelo .....                                   | 64 |
| 4.4     | Efeitos das variáveis sobre o TPH residual.....                                                    | 67 |
| 4.4.1   | Efeito da Temperatura e da salinidade .....                                                        | 68 |

|       |                                                                                              |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.2 | Efeito da Temperatura e do BSW .....                                                         | 68 |
| 4.4.3 | Efeito da Temperatura e do Teor de Solvente.....                                             | 69 |
| 4.4.4 | Efeito da Salinidade e do BSW .....                                                          | 70 |
| 4.4.5 | Efeito da Salinidade e do Teor de Solvente .....                                             | 71 |
| 4.5   | Eficiência da remoção dos hidrocarbonetos com a adição do C <sub>5</sub> +.....              | 73 |
| 4.6   | Comparação do processo hipotético (presente estudo) com a separação em<br>flotador API ..... | 75 |
| 5     | CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....                                                                 | 77 |
| 5.1   | Conclusões .....                                                                             | 77 |
| 5.2   | Sugestões para Estudos Posteriores .....                                                     | 78 |
| 6     | REFERÊNCIAS .....                                                                            | 80 |
|       | APÊNDICE A.....                                                                              | 85 |
|       | APÊNDICE B .....                                                                             | 87 |
|       | APÊNDICE C .....                                                                             | 93 |



## 1 INTRODUÇÃO

A água produzida é um dos principais resíduos gerados na exploração petrolífera e seu tratamento é um desafio, devido ao alto nível de complexidade em função dos seus constituintes e da quantidade de resíduo gerado. Diante das restrições impostas pela legislação ambiental quanto ao descarte, faz-se necessário criar alternativas de tratamento, com a finalidade de reduzir o teor de contaminantes e diminuir os efeitos ao meio ambiente.

Em Sergipe, a geração de água produzida é da ordem 30.000 m<sup>3</sup>/d. Apesar de já existirem algumas técnicas de tratamento desse efluente em uso, ainda há muito que se fazer para melhorar a qualidade do tratamento, reduzir as perdas de óleo e proteger o ambiente.

Em sistemas instalados em terra, empregados no tratamento das águas oleosas provenientes de indústrias e refinarias, é possível obter concentrações menores que as exigidas pela legislação empregando métodos físicos (separação por gravidade, flotação, adsorção, extração), químicos (neutralização, precipitação-coagulação, oxidação, combustão) e processos de oxidação biológica (ROSA, 2003).

A termodinâmica fornece uma boa ferramenta para o estudo de propriedades de misturas líquidas e processos de separação que envolvam equilíbrio de fases. Pode-se diminuir o custo de separação dos constituintes conhecendo-se o comportamento termodinâmico das fases envolvidas, melhorando a eficiência de processos de separação convencionais (PRAUSNITZ *et al.*, 2004).

A técnica de extração é um método físico de separação onde é adicionado um solvente, que ajuda a promover a separação dos constituintes de interesse.

Segundo SANTOS (1999), a escolha do solvente para extração líquido-líquido é feita pela avaliação das características do mesmo, tais como: estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água, constante dielétrica, toxicidade e custo. Entretanto, a escolha de um solvente que satisfaça a todos estes itens não é uma tarefa fácil. Assim, geralmente, esta escolha é feita em função de uma ou duas

propriedades que sejam de interesse no estudo que se pretende desenvolver, e da avaliação do comportamento do solvente dentro do sistema, para efetivar o seu uso no processo de extração líquido-líquido. Procura-se conhecer a distribuição do material a ser extraído entre as fases líquidas coexistentes. A partir desta informação, pode-se então determinar o solvente, a sua quantidade e o número de estágios requeridos para se conseguir a separação desejada e, por fim, concluir sobre a viabilidade técnico-econômica do processo.

Devido à disponibilidade no processo produtivo do condensado de gás natural ( $C_{5+}$ ), optou-se em utilizá-lo como solvente para extração dos resíduos de óleos presentes na água produzida, que geralmente contem resíduos de óleo, que podem estar emulsionados ou não. O uso de condensado de gás natural ( $C_{5+}$ ) como solvente poderá produzir bons resultados e desencadear o desenvolvimento de uma nova técnica de tratamento ou aperfeiçoar as já existentes. O estudo de melhorias na separação é condição primordial para o sucesso das alternativas de reuso ou destinação final da água produzida.

A gasolina natural consiste em hidrocarbonetos acima de 5 carbonos, como pentano, hexano e heptano, que sob condições atmosféricas normais se apresentam na forma líquida. Daí a denominação " $C_{5+}$ ". Esta fração do petróleo é normalmente recuperada nas refinarias, principalmente na forma líquida por processos de absorção ou compressão. Praticamente todo o  $C_{5+}$  produzido nas UPGNs (Unidades de Processamento de Gás Natural) é incorporado ao petróleo produzido e enviado para refino (normalmente via oleoduto ou por navio). Isto significa que o  $C_{5+}$  não processado tem um valor agregado muito pequeno, ou seja, torna-se carga de petróleo (SOUZA *et al.*, 2003).

Este trabalho teve como objetivo descrever o equilíbrio líquido-líquido (ELL) para o sistema água produzida/óleo/ $C_{5+}$ , à pressão atmosférica, utilizando a modelagem termodinâmica de forma a proporcionar a predição da eficiência da separação água-óleo e a simulação do processo de extração em batelada, verificando-se os efeitos das variáveis: salinidade, BSW, teor de  $C_{5+}$  (solvente adicionado) e temperatura sobre o equilíbrio de fases, tendo em vista a necessidade de se obter processos mais eficazes no tocante à recuperação de resíduos oleosos e ao tratamento da água produzida.

A revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 2 aborda os aspectos relacionados ao equilíbrio líquido-líquido, aos modelos para cálculo do coeficiente de atividade de soluções eletrolíticas, extração líquido-líquido, e uma revisão sobre os constituintes do petróleo e da

água produzida. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos para o desenvolvimento do estudo, enquanto que, no Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos nas simulações e as discussões. Por fim, o Capítulo 5 traz as conclusões obtidas com a realização do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros, visando ao aprimoramento do mesmo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fundamentos Termodinâmicos

#### 2.1.1 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

MODELL E REID (1983) definem equilíbrio como um termo que denota uma condição sem qualquer tendência a mudanças do ponto de vista macroscópico. Desta forma, o estado de equilíbrio termodinâmico é definido como uma condição-limite, em direção à qual todos os sistemas tendem a evoluir. Neste estado, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo.

SMITH *et al.* (2007), diz que os critérios de equilíbrio para o equilíbrio líquido-líquido, daqui em diante denominado de ELL, são os mesmos do equilíbrio líquido-vapor, doravante denominado de ELV, especificamente: uniformidade de T, P e da fugacidade  $\hat{f}_i$  de cada espécie química em ambas as fases. Para o ELL em um sistema com N espécies a T e P uniformes, considerando-se duas fases arbitrárias  $\alpha$  e  $\beta$ , pode-se escrever os critérios de equilíbrio na forma:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

Com a introdução dos coeficientes de atividade, essa equação fica:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta$$

Se cada espécie pura pode existir como líquido na temperatura do sistema,  $f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i$ , a última equação se transforma em:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (i=1,2,\dots, N) \quad (1)$$

Na Eq. (1) os coeficientes de atividade  $\gamma_i^\alpha$  e  $\gamma_i^\beta$  podem ser calculados a partir de um mesmo modelo para  $G^E/RT$ . Em um sistema líquido/líquido contendo N espécies químicas:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, T, P) \quad (2a)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, T, P) \quad (2b)$$

De acordo com as Eqs. (1) e (2), pode-se escrever N equações de equilíbrio com 2N variáveis intensivas (T, P, N-1 frações molares independentes em cada fase). Conseqüentemente, a resolução das equações de equilíbrio para o ELL requer a especificação dos valores numéricos de N variáveis intensivas. Isto está de acordo com a regra de fases, na qual  $F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + N = N$ .

Se o sistema for tratado em um caso particular mais simples do ELL binários a pressão constante ou a temperaturas reduzidas suficientemente baixas para que o efeito da pressão nos coeficientes de atividade possa ser desprezado. Com somente uma fração molar independente por fase, a Eq. (1), fornece:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta \quad (3a)$$

e

$$(1 - x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha = (1 - x_1^\beta) \gamma_2^\beta \quad (3b)$$

Onde:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, T) \quad (4a)$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, T) \quad (4b)$$

Com duas equações e três variáveis ( $x_1^\alpha$ ,  $x_1^\beta$  e T), a especificação de uma das variáveis permite a resolução das Eqs. (3a) e (3b), as quais podem ser transformadas em:

$$\ln \frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta} = \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \quad (5a)$$

$$\ln \frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta} = \ln \frac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha} \quad (5b)$$

Em condições de pressão constante, ou quando os efeitos da pressão são desprezíveis, o ELL binário é representado de forma conveniente em um diagrama de solubilidade, um gráfico de  $T$  vs  $x_1$ .

Assim, fica claro que sistemas reais exibem uma diversidade de comportamentos do ELL. A base termodinâmica para o cálculo ou a correlação do ELL é uma expressão para  $G^E/RT$  da qual os coeficientes de atividades são obtidos. A adequação de uma expressão particular é determinada por sua capacidade de acomodar as várias características.

Segundo SANDLER (1993), a energia livre de Gibbs em excesso é uma função da temperatura, da pressão e da composição do sistema. No entanto, a influência que a pressão exerce sobre a energia livre de Gibbs de misturas líquidas pode ser desconsiderada, por ter um efeito relativamente baixo sobre o volume do sistema, exceto na região crítica.

O mesmo autor relata ainda que a descrição quantitativa termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido é mais difícil que a descrição similar para o equilíbrio líquido-vapor, porque, para este último, a pressão de vapor do componente puro tem um papel dominante, ao contrário do equilíbrio líquido-líquido.

Para estimar o coeficiente de atividade no equilíbrio líquido-líquido, é necessário escolher uma expressão analítica termodinamicamente consistente, a qual relaciona o coeficiente de atividade à fração molar.

Os coeficientes de atividade  $\gamma_i$  estão relacionados com a energia livre de Gibbs em excesso (função de excesso são propriedades termodinâmicas que excedem aquelas da solução ideal nas mesmas condições de pressão, temperatura e composição) pelas seguintes relações (MORAIS, 2001):

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (nG^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (7)$$

Essas equações, em conjunto, definem o estado de equilíbrio. A partir disso, para que os cálculos de equilíbrio líquido-líquido possam ser efetuados, é necessário:

- Um modelo que forneça  $G^E$  e, conseqüentemente,  $\gamma_i$ , em função da composição e da temperatura;
- Dados de equilíbrio binário ou ternário, dependendo do modelo, para estimativa de parâmetros (SORENSEN *et. al.*, 1980).

### 2.1.2 Modelos termodinâmicos para o cálculo do coeficiente de atividade

Existem muitos trabalhos relacionados ao equilíbrio líquido-líquido. Çehreli *et al.* (2006) estudaram o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas água, 1-propanol e os solventes: acetato de metila, acetato de etila e acetato de n-propila, à temperatura de 298,2 K. A composição das fases foi determinada utilizando-se a cromatografia gasosa com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica, e os dados experimentais foram correlacionados pelos modelos UNIQUAC e UNIFAC, tendo sido apresentada uma comparação da capacidade de extração de cada solvente, de acordo com seus coeficientes de distribuição e fatores de separação.

AYNUR SENOL (2006) realizou um trabalho de modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido do sistema água/ácido carboxílico/clorofórmio, (os ácidos carboxílicos utilizados nesse trabalho foram o ácido acético, ácido pirúvico, e ácido valérico) e descreve o mesmo procedimento utilizado nos outros trabalhos para a obtenção dos dados de equilíbrio, tendo também utilizado a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama para a quantificação dos componentes nas fases.

ARCE *et al.* (2004) apresentaram os dados experimentais do ELL para os sistemas água/terc-butil-éter/metanol e água/terc-butil-éter/etanol, nas temperaturas de 298,15 K; 308,15 K e 318,15 K. Os dados experimentais foram correlacionados usando-se os modelos NRTL e UNIQUAC.

GHANADZADEH *et al.* (2009) apresentaram dados experimentais do ELL para os sistema (água/1-propanol/éter di-isopropílico (DIPE)) nas temperaturas de 298,2 K, 308,2 K, 313,2 K e pressão atmosférica. Foi verificada a influência da temperatura nas características do equilíbrio e no fator de separação. Os dados experimentais foram correlacionados de acordo com o modelo UNIFAC.

Diversos trabalhos sobre modelos termodinâmicos para o cálculo do coeficiente de atividade em misturas não-eletrolíticas a partir da energia livre de Gibbs estão disponíveis na literatura e os mais clássicos estão listados na Tabela 1.

Os desenvolvimentos teóricos modernos da termodinâmica molecular do comportamento de soluções líquidas estão baseados no conceito de composição local. Este conceito fundamenta-se na idéia de que, no interior de uma solução líquida as composições locais, diferentemente da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2007).

**Tabela 1 - Métodos clássicos para o cálculo do coeficiente de atividade para misturas não-eletrolíticas**

| Modelo           | Ano  | Características                                                     | Propriedades dos componentes puros                                    | Restrição                                                   |
|------------------|------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Margules         | 1895 | Expansão polinomial de $G^E$                                        | $P^{sat}$ , 3 parâmetros de interações binárias                       | Não extrapolar para outras temperaturas                     |
| Redlich & Kister | 1948 | Forma mais popular da equação de Margules                           | $P^{sat}$ , parâmetros de interações binárias                         | Não extrapolar para outras temperaturas                     |
| Van Laar         | 1910 | Expansão da $G^E$ desconsiderando termos de terceira e quarta ordem | $P^{sat}$ , 2 parâmetros de interações binárias                       | Componentes similares quimicamente                          |
| Solução Regular  | 1970 | Cálculo de $G^E$ considerando forças intermoleculares de atração    | $P^{sat}$ , volume molar do líquido e solubilidade                    | Não recomendado para soluções polares ou CFCs               |
| Flory-Huggins    | 1942 | Extensão da solução regular para moléculas que diferem em tamanho   | $P^{sat}$ , volume molar líquido, solubilidade                        | Soluções de compostos similares diferindo apenas no tamanho |
| Wilson           | 1964 | Primeiro modelo a usar o método de composição local                 | $P^{sat}$ , volume molar líquido, 2 parâmetros de interações binárias | Indicado para misturas polares; não indicado para ELL       |

Continua na próxima página.



**Tabela 1 - Métodos clássicos para o cálculo do coeficiente de atividade para misturas não-eletrolíticas (continuação)**

| Modelo                                                      | Ano  | Características                                                                                                                                                         | Propriedades dos componentes puros                                              | Restrição                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| NTRL (Non-Random Two-Liquids)                               | 1968 | Expansão do conceito de composição local para equilíbrio líquido-líquido                                                                                                | $P^{sat}$ , 3 parâmetros de interações binárias                                 | Usado para misturas altamente não ideais ou não polares e sistemas com miscibilidade parcial |
| UNIQUAC ( <i>Universal quasi-chemical</i> )                 | 1975 | Baseados em princípios estatísticos e mecânicos; divide as interações em combinatorial (parâmetros de forma e tamanho das moléculas e residual (da entalpia em excesso) | $P^{sat}$ , volume e área de Van der Waals, 2 parâmetros de interações binárias | Misturas não eletrolíticas polares ou não polares e sistemas parcialmente miscíveis          |
| UNIFAC ( <i>Universal Functional Activity Coefficient</i> ) | 1975 | Utiliza método de contribuição de grupos e considera os mesmos tipos de interações do modelo UNIQUAC                                                                    | $P^{sat}$ , volume e área de Van der Waals, 2 parâmetros de interações binárias | P inferior a 10 atm; T inferior a 300°F, abaixo do ponto crítico                             |

Fonte: SCHUHLI (2007).

O conceito de contribuição de grupo introduzido por Langmuir (1925) considera que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais, como demonstra a Figura 1.

Desta maneira, o primeiro método de contribuição de grupos com desenvolvimento sistemático posto em prática foi o modelo ASOG (*Analytical Solutions of Groups*), desenvolvido por Derr e Deal (1969). Este modelo retoma a idéia de Flory-Huggins, em dividir a energia livre de Gibbs em duas contribuições: uma entrópica e outra entálpica.

Os métodos de contribuição de grupos calculam o valor do coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , em geral, a partir de uma contribuição combinatorial, devida às diferenças de tamanho e de forma entre as moléculas, e de outra residual - que representam as interações energéticas entre os diversos grupos.

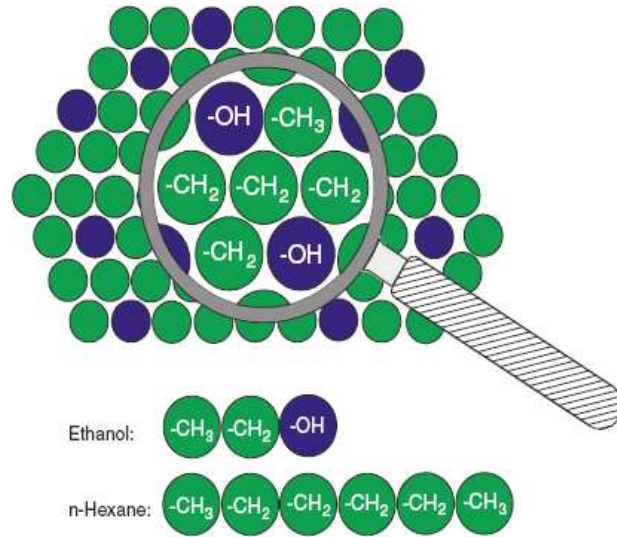


Figura 1 - A idéia do método de contribuição de grupos segundo Gmehling (2009)

### 2.1.2.1 Modelo UNIFAC

O método UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group activity*), idealizado a partir dos trabalhos de FREDENSLUND *et al.* (1975) e FREDENSLUND *et al.* (1977), tem como idéia básica a combinação do conceito da solução por grupos para a parte residual, com o modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) (Abrams e Praunitz, 1975) aplicado à parte combinatorial, incluindo uma correção do tipo Staverman-Guggenheim (GUGGNHEIM, 1952) na forma original de Flory-Huggins. O modelo representa o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (8)$$

sendo o termo combinatorial dado por:

$$\ln \gamma_i^{com} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_i \quad (9)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (10)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (11)$$

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (12)$$

onde  $z$  é o número de coordenação, geralmente adotado como igual a 10;  $\Phi_i$  e  $\theta_i$  são, respectivamente, fração de volume e fração de superfície da molécula  $i$ ; os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  são calculados como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos, de acordo com:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (13)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (14)$$

Estes parâmetros são calculados a partir da área superficial e dos volumes dos grupos de van der Waals, dados por BONDY (1968):

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (15)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (16)$$

Os fatores de normalização 15,17 e  $2,5 \times 10^9$  foram determinados por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975), correspondendo ao volume e a área superficial externa de uma unidade de  $\text{CH}_2$  em polietileno.

A parte residual é dada pelo conceito de soluções por grupos:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (17)$$

sendo os coeficientes de atividade residuais dados por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (18)$$

onde  $\Theta_m$  é fração de área do grupo  $m$ , calculada por :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (19)$$

sendo  $X_m$  a fração molar do grupo m na mistura expressa por:

$$X_m = \frac{\sum_i^M v_m^{(i)} x_i}{\sum_i^M \sum_j^N v_j^{(i)} x_i} \quad (20)$$

e  $\Psi_{mn}$  são parâmetros de interação energética entre os grupos m e n, dados por:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ -\frac{U_{mn} - U_{nm}}{RT} \right] = \exp \left( -\frac{a_{mn}}{RT} \right) \quad (21)$$

onde  $U_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre os grupos m e n.

O parâmetro de interação de grupo  $a_{mn}$ , reflete a energia de interação entre os subgrupos m e n, sendo importante salientar que  $a_{mn} \neq a_{nm}$ , e estes parâmetros originalmente são independentes da temperatura. Os subgrupos similares estão relacionados a um grupo principal. Todos os subgrupos que pertencem ao mesmo grupo principal são considerados idênticos em relação às interações entre grupos. Consequentemente os parâmetros que caracterizam as interações entre os grupos são identificados através de pares dos grupos principais.

Conforme Fredenslund et al. (1977), a abordagem do modelo UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade apresenta três grandes vantagens quando comparados a outros métodos:

- O modelo UNIFAC é considerado flexível, pois apresenta bases sólidas para o cálculo de tamanho e da forma dos subgrupos;
- Simplicidade, pois os parâmetros de interação UNIFAC são originalmente independentes da temperatura;
- Possui uma ampla aplicabilidade, já que os parâmetros UNIFAC se encontram disponíveis na literatura, para um considerável número de subgrupos.

Como citado em Santos (1999), a existência do banco de dados tem sido fundamental no desenvolvimento qualitativo e quantitativo do UNIFAC. O Banco de Dados de Dortmund

(DDB), no biênio 1976 - 1977, já incluíam dados de equilíbrio líquido-vapor suficientes para que uma ampla revisão dos parâmetros originais do UNIFAC fosse feita (FREDENSLUND *et al.* 1977a, 1977b). A constante ampliação do DDB permitiu que os parâmetros UNIFAC fossem estendidos e revisados, como fizeram Gmehling e colaboradores (SKJØLD-JORGENSEN *et al.*, 1979; GMEHLING *et al.*, 1982; MACEDO *et al.*, 1983, TIEGS *et al.*, 1987; HANSEN *et al.*, 1991; GMEHLING *et al.*, 2004).

Os parâmetros de interação entre os grupos do banco de dados de Dortmund têm sido revisto e ampliado desde a sua primeira publicação em 1975. Conforme publicado recentemente por Gmehling (2009), atualmente estão disponíveis 83 grupos funcionais para predição do equilíbrio líquido-vapor, como pode ser observado na Figura 2.

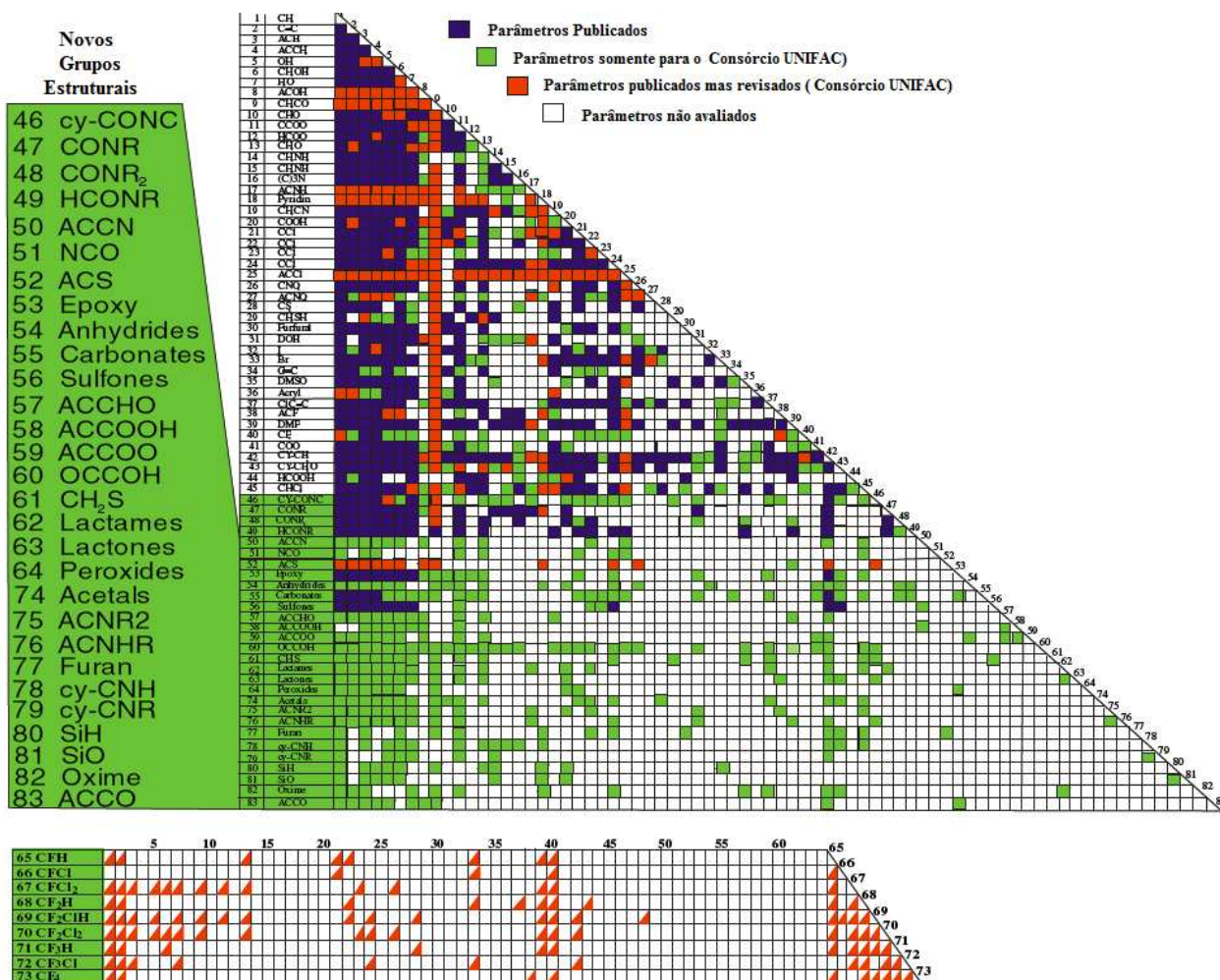


Figura 2 - Atual estágio dos parâmetros de interação disponíveis para o modelo UNIFAC-Dortmund (Adaptado de Gmehling, 2009)

O modelo UNIFAC, apesar de ser um modelo largamente utilizado em modelagem e predição de propriedades termodinâmicas, apresenta certas limitações no seu uso, e que tem provocado diversas modificações. Algumas destas limitações são:

- Por se tratar de um modelo baseado em contribuição de grupo, o UNIFAC é incapaz de distinguir entre alguns isômeros;
- A abordagem assimétrica limita seu uso a aplicações abaixo da faixa de 10 a 15 atm de pressão;
- O intervalo de temperatura está limitado à faixa aproximada 275-425 K;
- Gases não condensáveis e componentes supercríticos não estão incluídos;
- Efeitos de proximidade não são levados em consideração;
- Os parâmetros para o equilíbrio líquido-líquido são diferentes dos parâmetros para o equilíbrio líquido-vapor;
- Polímeros não estão incluídos;
- Eletrólitos não estão incluídos.

LOHMANN *et al.* (2001), citam que o modelo UNIFAC não obtém boas correlações para frações molares abaixo de 0,02 (soluções diluídas) e para sistemas com moléculas muito diferentes em tamanho e forma, oferecendo bons resultados somente para o composto mais volátil.

HOOPER *et al.* (1988) incluíram a dependência dos parâmetros de interações binárias com a temperatura na modelagem UNIFAC para líquido-líquido, estendendo o limite de aplicabilidade do modelo até 250°C.

Segundo SANTOS (1999), FREDENSLUND e RASMUNSEN (1985) e FREDENSLUND e RASMUNSEN (1986) planejaram uma unificação do modelo UNIFAC para o cálculo de coeficiente de atividade em quaisquer sistemas, contendo quaisquer componentes, não condensáveis, polímeros ou sais. No entanto, esta unificação não se verificou, criando-se no seu lugar uma série de modelos satélites, em muitos casos derivados do UNIFAC, para cada uma destas aplicações específicas. Estes modelos são chamados de satélites, já que o UNIFAC pode ser visto como um modelo central, em torno do qual “gravitam” estes modelos específicos.

### **2.1.3 Modelos termodinâmicos para o cálculo de coeficiente de atividade para soluções eletrolíticas**

Muitos processos naturais e industriais exigem informações sobre equilíbrio de fases de soluções contendo eletrólitos. Alguns exemplos são: o particionamento em sistemas bioquímicos; precipitação e processos de cristalização em sistemas de energia geotérmica ou lamas de perfuração; a dessalinização da água; o controle da poluição; os efeitos *salting-in* e *salting-out* na extração e na destilação; a produção de gás natural de aquíferos de alta pressão, onde o gás natural está em equilíbrio com salmouras; o processamento de alimentos e a produção de fertilizantes.

O estudo do equilíbrio de fases em sistemas eletrolíticos é extremamente importante tanto do ponto de vista científico quanto industrial. Uma análise criteriosa deve ser realizada, de modo a se conhecer todas as forças presentes entre as espécies químicas envolvidas no sistema. Quando se trata de misturas aquosas eletrolíticas formando duas fases, isso torna o estudo mais complexo, devido às forças físicas, químicas e eletrostáticas entre as moléculas e as espécies iônicas envolvidas no sistema.

Como observado por Arrhenius em 1887 (LEWIS e RANDALL, 1961), a diferença fundamental que distingue eletrólitos de não-eletrólitos, é que aqueles se dissociam formando cátions e ânions, ou seja, partículas eletricamente carregadas. A presença de sais dissociados em soluções faz com que algumas propriedades físico-químicas sejam alteradas, a exemplo da condutividade elétrica, do abaixamento da pressão de vapor, da mudança ou da eliminação do ponto azeotrópico e maior pressão osmótica em relação à que seria esperada se os sais não estivessem dissociados.

As propriedades termodinâmicas de um sistema eletrolítico são determinadas pelas interações entre espécies dos tipos: solvente-solvente, íon-solvente e íon-íon. As interações entre íons e as que envolvem íons e dipolo são conhecidas como forças eletrostáticas coulombianas de longo alcance. A dispersão, a indução, e as interações entre as espécies solvente-solvente e íon-solvente são, por natureza, de curto-alcance. Portanto, as propriedades termodinâmicas das soluções eletrolíticas são influenciadas pelas duas modalidades de interações citadas (PRAUSNITZ *et al.*, 1999)

Os efeitos “*salting-in*” e “*salting-out*” são decorrentes da presença de sais e afetam a solubilidade de compostos não eletrolíticos em água. O efeito “*salting-in*” é evidenciado quando a solubilidade do composto não-eletrolítico aumenta em uma solução salina, em relação à sua solubilidade em água pura. Além de aumentar a solubilidade do componente não-eletrolítico, o efeito “*salting-in*” é observado em outras propriedades macroscópicas do sistema, tais como diminuição da pressão de vapor do componente não-eletrolítico e diminuição do coeficiente de atividade do componente não-eletrolítico. De maneira oposta, diz-se que um sal tem efeito “*salting-out*” sobre um composto não eletrolítico quando a solubilidade deste diminui na solução salina, em relação à sua solubilidade em água pura (OP. CIT)

OLAYA *et al.* (1996, 1997 e 1999) apud SANTOS (1999) realizaram estudos para determinar o efeito da adição de sais a sistemas ternários em ELL, onde constataram que a adição de cloreto de sódio melhora a extração de etanol (soluto) da água (solvente) usando 1-pentanol (segundo solvente), e que a adição do cloreto de potássio aumenta a extração de etanol do sistema água/etanol/1-butanol. Em todos os casos estudados esta melhoria é resultado do efeito salino que modificou o equilíbrio de fases dos sistemas ternários. O efeito “*salting-out*” aumentou o coeficiente de distribuição para a extração do soluto com agente extrator e a seletividade deste extrator pelo soluto.

Em soluções eletrolíticas, os íons interagem fortemente uns com os outros e com o solvente através de suas cargas elétricas. Assim, podem ocorrer desvios da idealidade, mesmo em baixas concentrações. Como os íons não são voláteis à pressão atmosférica e temperatura ambiente, uma abordagem diferente é necessária, a fim de formular uma lei que limita o comportamento termodinâmico das soluções eletrolíticas.

A teoria proposta em 1923 por Debye e Hückel, conforme TESTER E MODELL (1997), demonstrou um ponto fundamental rigoroso para diversos modelos de soluções contendo eletrólitos. A hipótese fundamental da teoria é que a não idealidade de soluções de eletrólitos pode ser separada em contribuições que podem ser independentemente calculadas. Essa hipótese permite que o modelo trate das interações coulombianas de longo alcance, que são diferentes das forças de dispersão de London, que ocorrem entre as espécies neutras. Essas interações de longo alcance levam a desvios do comportamento ideal, inclusive em soluções diluídas.



A expressão para o termo de longo alcance de Debye e Hückel - expressão que se mostra correta para soluções cuja força iônica seja inferior a 0,01 mol.kg<sup>-1</sup>, é escrita na forma:

$$\frac{G^{E,LR}}{n_s RT} = -\frac{4}{3} \left( \frac{M_s}{1000} \right) A_\gamma I^{3/2} \quad (22)$$

em que  $M_s$  é a massa molar do solvente;  $n_s$  é a quantidade de matéria do solvente e  $I$  é a força iônica - definida em termos de concentração, expressa em quantidade de soluto por quilograma de solvente, representada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2 \quad (23)$$

onde  $m_i$  é a molalidade do íon  $i$  e  $Z_i$  é a sua valência. O termo  $A_\gamma$  é o parâmetro físico dado por:

$$A_\gamma = \frac{1}{3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r RT} \right)^{3/2} \quad (24)$$

em que  $e$  é a carga do elétron;  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo;  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa do solvente;  $N_{AV}$  é o número de Avogadro e  $\rho_s$  é a densidade do solvente.  $A_\gamma$  é o parâmetro físico que é relacionado ao trabalho necessário para aproximar duas cargas. As unidades de  $A_\gamma$  é no SI são kg<sup>1/2</sup>.mol<sup>-1/2</sup>. Vários autores utilizam a extensão do modelo de Debye e Hückel proposto por Pitzer para representar a contribuição de longo alcance (interações íon-íon). Já a interação de curto alcance é calculada como um modelo simétrico, baseado no estado de referência de solvente puro hipotético, homogeneamente misturado com eletrólitos completamente dissociados. O modelo é então normalizado por coeficiente de atividade em diluição infinita, para a obtenção de um modelo assimétrico. Essa expressão é combinada à equação de Debye-Hückel de Pitzer para se obter o modelo de energia de Gibbs em excesso:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^{E,PDH}}{RT} + \frac{G^{E,SR}}{RT} \quad (25)$$

O coeficiente de atividade é expresso por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{PDH} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (26)$$

Separadamente, a equação de Debye - Hückel usada para representar a contribuição de longo alcance, escreve-se:

$$\frac{G^{E,PDH}}{RT} = - \left( \sum_k x_k \right) \left( \frac{1}{M_s} \right)^{1/2} \left( \frac{4 A_\gamma I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) \quad (27)$$

Derivando-se a expressão acima chega-se à seguinte equação para o coeficiente de atividade:

$$\ln \gamma_i^{PDH} = - \left( \frac{1}{M_s} \right)^{1/2} A_\gamma \left\{ \left( \frac{2Z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho \sqrt{I_x}) + \frac{(Z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2})}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right\} \quad (28)$$

No trabalho de KIKIC *et al.* (1991) foi incorporado um termo de interação de longo alcance ao cálculo do coeficiente de atividade através do modelo UNIFAC tradicional (FREDESLUND *et al.*, 1977). Essa interação de longo alcance é representada pela teoria de Debye-Hückel. Sendo assim, o coeficiente de atividade do solvente é dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DB} + \ln \gamma_i^{UNIFAC} \quad (29)$$

A modelagem UNIFAC tradicional representa as interações de curto alcance, enquanto a teoria de Debye-Hückel representa as interações de longo alcance.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{DB} + \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (30)$$

O trabalho de MACEDO *et al.* (1990), na modelagem do termo de longo alcance, contempla uma modificação do termo original de Debye-Hückel para considerar a presença de múltiplos solventes, como mostra a Equação 31.

$$\ln(\gamma_i^{PH}) = \frac{2AM_i d_s}{b^3 d_i} \left[ 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (31)$$

A densidade da mistura é dada pela Equação 32 e os parâmetros A e b são dados, respectivamente, pelas Eqs. 33 e 34:

$$d_s = \frac{\sum_i x'_i M_i}{\sum_i \frac{x'_i M_i}{d_i}} \quad (32)$$

$$A = 1,327757 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{d_s}{(\varepsilon T)^3}} \quad (33)$$

$$b = 6,359696 \sqrt{\frac{d_s}{\varepsilon T}} \quad (34)$$

## 2.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

De acordo com AQUINO (2000), extração líquido-líquido é um dos processos de separação mais importantes tanto para a indústria quanto para fins analíticos. A extração líquido-líquido é realizada através de três operações fundamentais:

- 1) A fase aquosa e a fase orgânica, sendo pouco miscíveis, devem ser dispersas em proporções definidas;
- 2) As fases devem entrar em contato mútuo da forma mais eficiente possível, para que possa haver a extração da maior parte do soluto (ou analito);
- 3) As fases devem ser fisicamente separadas para recuperação do soluto (ou detecção adequada do analito).

Numa dada temperatura, a razão da concentração da substância de interesse no solvente adicionado,  $x_{i1}$ , pela concentração do mesmo no segundo solvente,  $x_{i2}$ , resulta em uma constante. Esta razão de concentrações para a distribuição de um soluto entre dois solventes é chamado de coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição (K) para uma substância entre dois solventes e é dado pela equação 35:

$$K = \frac{x_{i1}}{x_{i2}} \quad (35)$$

O valor de K é um dos principais parâmetros utilizados para se estabelecer a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser manipulada em um processo de extração. O coeficiente de distribuição para o soluto deve preferencialmente ser grande, de modo que uma

baixa razão solvente/alimentação possa ser utilizada, e um número pequeno de estágios seja suficiente para se obter a separação desejada (PERRY *et al.*, 1999).

O valor do coeficiente de distribuição deve ser sempre maior que 1, pois, deste modo, a fração do componente *i* a ser extraído será maior na fase orgânica, ou seja na fase rica no solvente adicionado, do que na fase aquosa - fase em que se deseja a menor quantidade possível de soluto. Portanto, quanto maior for o valor do coeficiente de distribuição, maior é a migração do soluto para a fase orgânica.

## **2.3 PETRÓLEO: COMPOSIÇÃO E SOLUBILIDADE EM ÁGUA**

O Petróleo tem uma composição elementar média de 85% de carbono, 13% de hidrogênio e 2% de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Tem origem na decomposição de matéria orgânica (plâncton), causada pela ação de bactérias em meios com baixo teor de oxigênio, no qual, devido ao acúmulo no fundo dos oceanos, mares e lagos e pela movimentação da crosta terrestre, deu origem a uma substância oleosa denominada petróleo (UNEP, 1991).

Os hidrocarbonetos do petróleo compreendem as classes dos *n*-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos. Em média, os óleos crus apresentam cerca de 30% de alcanos, 50% de cicloalcanos e 15% de aromáticos. Dentre os compostos aromáticos, a maioria é formada por monoaromáticos: benzeno, tolueno e outros alquilbenzenos (UNEP, 1991).

Os compostos cíclicos presentes no petróleo estão restritos a anéis de 5 e 6 átomos de carbono (PETERS *et.al.*, 2005). O petróleo pode conter uma série extensa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos que possuem anéis aromáticos com ou sem ramificações saturadas que configuram uma classe importante de compostos orgânicos presentes na composição do petróleo, apesar de sua baixa concentração com relação aos outros hidrocarbonetos. A maioria dos HPAs presentes no óleo são de baixa massa molar (contendo 2 e 3 anéis aromáticos com ou sem ramificações saturadas), que são moderadamente tóxicos (UNEP, 1991).

Petróleo e água são praticamente imiscíveis em condições normais, o que facilita seu processo de separação. Porém, em decorrência das condições existentes durante a formação e migração do petróleo e, em virtude do longo tempo de confinamento, frações de hidrocarbonetos podem se solubilizar na água.

O grau de dissolução irá depender da composição do óleo, da temperatura, e de processos físicos que permitam a dispersão do óleo em água. Além disso, os microrganismos presentes na água podem consumir os hidrocarbonetos mais leves gerando óleos biodegradados, mais pesados e com menor grau API (PETERS *et.al.*, 2005).

Em temperaturas próximas à ambiente, em torno de 25°C, a solubilidade do petróleo em água é baixa, inferior a 30 mg L<sup>-1</sup> (BROOKMAN *et al.*, 1985). A solubilidade decresce rapidamente com o aumento do tamanho da molécula. Por exemplo, A solubilidade máxima do benzeno em água é de 1700 mg L<sup>-1</sup>, enquanto a do tolueno é 530 mg L<sup>-1</sup>. Já para os compostos policíclicos aromáticos como o naftaleno, a solubilidade cai para 30 mg L<sup>-1</sup>. A Tabela 2 ilustra a solubilidade de alguns compostos comumente encontrados em petróleos.

| <b>Tabela 2 - Solubilidade em água de alguns componentes do petróleo</b> |                          |                                    |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Compostos                                                                |                          | Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> ) |
| Ácidos                                                                   | acéticos                 | Totalmente miscível                |
|                                                                          | propiónico               | Totalmente miscível                |
| Fenol                                                                    |                          | > 80.000                           |
| 2, metil fenol                                                           |                          | 25.000                             |
| BTEx                                                                     | Benzeno                  | 1700                               |
|                                                                          | Tolueno                  | 530                                |
|                                                                          | Etilbenzeno              | 170                                |
|                                                                          | para-Xileno              | 150                                |
| HPA                                                                      | Naftaleno                | 30                                 |
|                                                                          | 1-Metil naftaleno        | 28                                 |
|                                                                          | 1,3-Dimetil naftaleno    | 8                                  |
|                                                                          | 1,3,6-Trimetil naftaleno | 2                                  |
|                                                                          | Fenantreno               | 1                                  |
|                                                                          | Fluoreno                 | 2                                  |
|                                                                          | Dibenzotiofeno           | 1,1                                |
|                                                                          | Criseno                  | 0,002                              |

Fonte: MACKEY et al. (1992); NEFF (2002); MERCK INDEX (1983) apud (GABARDO, 2007).

## 2.4 ÁGUA PRODUZIDA

### 2.4.1 Propriedades da Água Produzida

A quantidade de produtos industrializados que são produzidos diretamente a partir do petróleo e seus derivados tem tido uma forte presença na influência no consumo da sociedade

do mundo atual. No entanto, a preocupação da população e dos órgãos ambientais com os impactos da atividade petrolífera no meio ambiente e na qualidade de vida vem crescendo cada vez mais. Nesse contexto, a prevenção à poluição apresenta oportunidades de tornar os processos produtivos das empresas de petróleo mais eficientes e menos prejudiciais ao meio ambiente, além de propiciar a redução nos custos de produção.

Um dos principais problemas associados à atividade de extração de petróleo é a chamada “água produzida” (AP), que é o efluente resultante dos processos de separação nas estações coletoras e de tratamento existentes nos campos de produção de petróleo. Para tanto, um dos pontos cruciais a serem atacados é o manejo e disposição da água produzida. A maior parte do volume gerado durante a extração de óleo e gás é constituída de água produzida, que é levada à superfície numa emulsão junto com o óleo e o gás (CAMPOS *et al.*, 2005).

Esta água é conhecida como água conata ou água da formação e transforma-se na água produzida quando o reservatório é explorado e estes líquidos são trazidos à superfície. A água produzida também pode ser fruto da produção de gás natural (VEIL *et al.*, 2004). Além da água de formação, a água produzida pode vir da água injetada na formação através dos poços de injeção, a fim de alcançar, por aumento de pressão e diminuição de viscosidade, uma maior recuperação de óleo (recuperação secundária); água oriunda da condensação de gás injetado, com o mesmo propósito anterior; e de água proveniente de vários tratamentos químicos empregados nos poços durante a perfuração e a produção (WIEDEMAN, [s.d]).

As propriedades químicas, físicas e biológicas da água produzida dependem de dois fatores: A formação geológica e a localização geográfica do reservatório. Esses dois fatores ditam o tipo e a concentração de espécies inorgânicas e de outros componentes da água produzida, assim como determinam as características aceitáveis de qualidade da água para reinjeção (BARDER, 2006).

A água de formação, tendo estado em contato com a formação geológica por milhões de anos, traz em si uma enorme variedade de sais inorgânicos dissolvidos e componentes orgânicos. A concentração destes pode variar desde uma água quase doce até próxima à saturação com sais. Assim como a água do mar, a água produzida contém principalmente íons sódio e cloreto, traços de metais, além de óleo dissolvido e disperso (SANTOS, 1999).

Os sais mais frequentemente encontrados são de sódio, cálcio e magnésio e, em menor proporção, os sulfatos. Os teores de sais dissolvidos encontrados nas águas produzidas são bastante variáveis, indo desde concentrações relativamente baixas – da ordem de 30.000 mg/L, até valores tão altos quanto 150.000 mg/L (COUTINHO, 2005). Geralmente os sais se encontram dissolvidos na fase aquosa, mas podem também se apresentar na forma de pequenos cristais.

Os mecanismos de migração subterrânea da água vão modificando a composição de sais na água acumulada em regiões subterrâneas e as concentrações desses íons variam dependendo de sua fonte e ambiente de deposição. A Tabela 3 apresenta os íons mais importantes presentes na água do mar, água de rio, água intersticial de sedimento lodoso e água de formação em um campo de óleo nos EUA. Podem-se observar concentrações mais elevadas de sódio, cálcio, magnésio e cloretos nas águas de campo petrolífero (HUNT, 1995).

**Tabela 3 - Comparação das composições de águas (g.L<sup>-1</sup>)**

|                               | Água intersticial-Lama <sup>a</sup> |             |       |       | Água de campos de óleo <sup>b</sup> |        |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------|-------|-------------------------------------|--------|
|                               | Água do rio                         | Água do mar | 9,5 m | 335 m | 1570 m                              | 1814 m |
| <b>Cátions</b>                |                                     |             |       |       |                                     |        |
| Na <sup>+</sup>               | 0,006                               | 10,8        | 10,5  | 7,8   | 53,9                                | 57     |
| K <sup>+</sup>                | 0,002                               | 0,4         | 0,4   | 0,3   | -                                   | -      |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0,004                               | 1,3         | 1,3   | 0,4   | 2,1                                 | 2,2    |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0,015                               | 0,4         | 0,4   | 2,7   | 15                                  | 18     |
| <b>Ânions</b>                 |                                     |             |       |       |                                     |        |
| Cl <sup>-</sup>               | 0,008                               | 19,4        | 19,6  | 23,4  | 115,9                               | 126    |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,011                               | 2,7         | 2,8   | 2,8   | 0,1                                 | 0,07   |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0,059                               | 1,4         | 0,1   | 0,05  | 0,05                                | 0,06   |
| Total                         | 0,105                               | 36,4        | 35,1  | 37,4  | 187                                 | 203    |

Fonte: HUNT (1995).

a - Água intersticial de sedimento - lama carbonática em águas profundas nas Filipinas. Profundidade do sedimento abaixo do sedimento marinho.

b - Sedimento arenoso da formação Tonkawa e Morrow (Texas e Oklahoma).

Conforme citado em OGP (2005) e Collins (1975), a água produzida contém os mesmos sais e metais que a água do mar, embora em concentrações diferentes. Dentre os metais estão o bário e o ferro. Os compostos inorgânicos mais abundantes são os íons cloreto, sódio, cálcio, magnésio, amônia e sulfeto. O mecanismo predominante de origem do sulfeto nas águas de formação parece ser a atividade de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Embora a presença de amônia possa ser também de origem bacteriana, a origem desta espécie nas águas produzidas pode também ser dependente das condições geológicas da formação

produtora (TIBBETTS *et al.*, 1992; SWAN *et al.*, 1994) apud (GABARDO, 2007). As concentrações dos constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar são mostradas na Tabela 4.

Os diversos microorganismos que podem estar presentes na água produzida tais como bactérias, algas, fungos e outros, podem gerar em seus metabolismos substâncias corrosivas (ácido sulfídrico e sulfúrico etc.). Os materiais em suspensão, constituintes da água produzida, podem ser oriundos da própria rocha (silte, argila etc.) que geram óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro, assim como de incrustações (carbonato de cálcio, sulfato de bário, cálcio e estrôncio) (CUNHA, 2007).

**Tabela 4 - Concentração média de ânions em águas produzidas e água do mar**

| Íon (concentração)                | Água Produzida |              | Água do Mar |
|-----------------------------------|----------------|--------------|-------------|
|                                   | Mundo          | Mar do Norte | Mundo       |
| Bicarbonato (mg L <sup>-1</sup> ) | 771            | 615          | 28          |
| Cloreto (g L <sup>-1</sup> )      | 60,9           | 44,6         | 19          |
| Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )     | 325            | 814          | 900         |
| Sulfeto (mg L <sup>-1</sup> )     | 140            | -            | -           |
| Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )     | 1              | 1            | 0,67        |
| Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )     | 0              | 0            | 0,09        |

Fonte: E&P FORUM (1994); OGP (2005).

FONSECA (1999) e AYRES & PARKER (2001) afirmam que, geralmente, a água produzida contém uma variedade considerável de poluentes orgânicos tóxicos, metais pesados, além de quantidades exorbitantes de sais inorgânicos. Com esse potencial poluidor digno de atenção, o descarte e o manejo da água produzida precisa ser realizado de maneira bastante criteriosa.

Segundo CAMPOS *et al.* (2005), os impactos da água produzida são causados pelos numerosos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, pelos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fenóis e outros produtos químicos que são utilizados para facilitar a recuperação do petróleo.

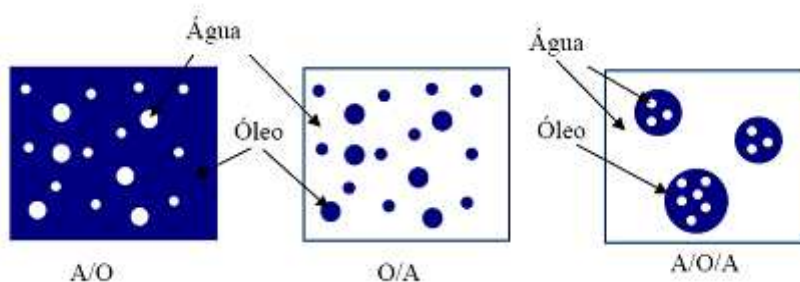
A toxicidade da água produzida se dá devido à sua constituição, incluindo a presença de hidrocarbonetos na faixa de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, que são mais voláteis e solúveis na água do mar do que os de maior peso molecular. No contato óleo/água, eles migram preferencialmente do óleo para a água, a exemplos do benzeno e do naftaleno - constituintes de grande toxicidade.



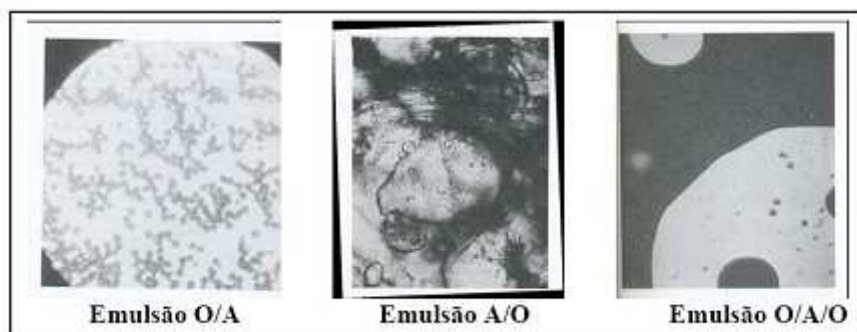
Encontram-se também presentes na água de produção compostos polares como o fenol e ácidos (CÔRTEZ, 2009).

A água pode estar presente no petróleo sob duas formas: como água livre (onde ocorre a separação por decantação ligeiramente) ou como água emulsionada.

A literatura define emulsão como um tipo de dispersão que apresenta uma fase fragmentada (fase dispersa) em uma fase contínua. As emulsões geralmente podem ser classificadas em três tipos: água em óleo (A/O) - apresentam gotas dispersas de água numa fase contínua de óleo; óleo em água (O/A) - apresentam gotas dispersas de óleo numa fase contínua de água; múltiplas ou complexas (A/O/A)- são aquelas onde as gotas de óleo em água são suficientemente grandes para abrigar gotículas de água em seu interior. Pode ocorrer ao contrário, onde as gotas de água estão dispersas em gotículas de óleo em seu interior. As Figura 3 e Figura 4 mostram exemplos das emulsões acima citadas.



**Figura 3 - Tipos de Emulsões. Fonte: CUNHA (2007)**



**Figura 4 - Fitomicrografias de diferentes tipos de emulsões Fonte: CUNHA (2007)**

As emulsões quando formadas, apresentam-se como uma única fase, entretanto são termodinamicamente instáveis e, por este motivo, tendem a se separar retornando a condição original de duas fases. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões, reduzindo a probabilidade de coalescência entre as gotas (AUFLEM, 2002) apud (CUNHA, 2007).

O conhecimento do comportamento das emulsões é um parâmetro fundamental para o estudo de processos de separação água/óleo. Através do estudo do comportamento das fases é possível o aprofundamento nas técnicas de recuperação de óleo, e alternativas de controle no descarte da água produzida.

O descarte de água produzida, em geral, se divide em duas situações: reinjeção ou descarte oceânico. No caso das operações em terra, onde é possível um maior tratamento de água produzida, a reinjeção é um processo muito utilizado, porém vários critérios devem ser atingidos para evitar poluição do lençol freático e de fontes de água potável (GABARDO, 2007).

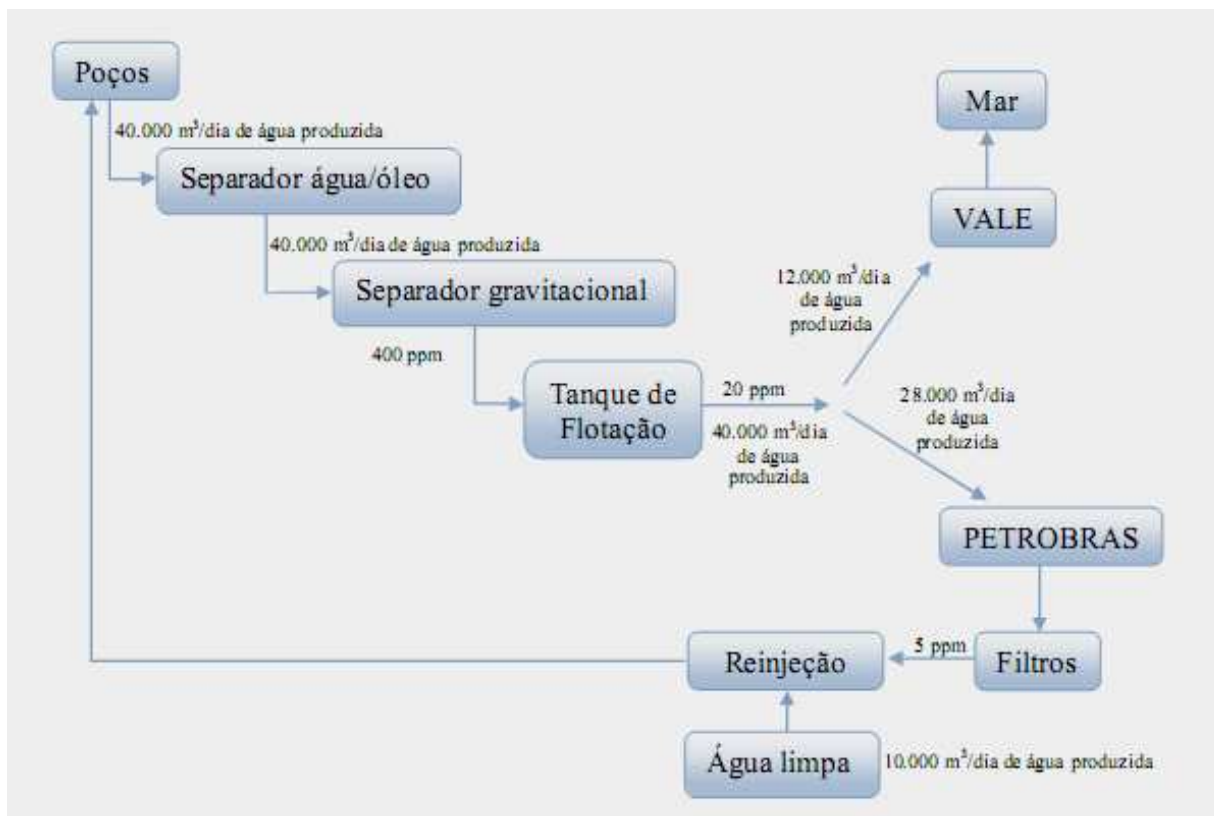
Outras opções para a água produzida tratada incluem reuso e reciclo da água, onde pode ser utilizada para irrigação de plantações, dessedentação de animais, cultivos de peixes, cultivo hidropônico de vegetais, represamento de água, entre outros (VEIL *et al.*, 2004).

A análise de teor de óleos e graxas (TOG) é amplamente utilizada como parâmetro de qualidade da água produzida. O controle dos descartes de óleos e graxas na água produzida originada na produção de óleo é de suma importância na indústria de petróleo, pois se trata de um parâmetro requerido pela legislação, e é um componente importante no controle do processo. Para o descarte em corpos receptores a resolução 357/05 (CONAMA) estabelece que o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida. Especificamente para descartes em plataformas marítimas de petróleo aplica-se a resolução 393/07 (CONAMA) onde o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com o valor máximo diário de 42 mg/L.

#### **2.4.2 Situação do Campo Produtor Sergipe-Terra**

Segundo SOUZA FILHO [s.d], em média para cada barril de petróleo produzido são gerados de três a seis barris de água, podendo esse número se elevar a sete ou mais ao final da vida produtiva do poço.

No Estado de Sergipe, são gerados hoje cerca de 40.000 m<sup>3</sup>/dia de água produzida. Essa quantidade entra num tanque de flotação com uma concentração média de 400 ppm (mg/L) de óleo em água e sai a uma concentração de 20 ppm (mg/L). Desse volume de água, cerca de 12.000 m<sup>3</sup>/dia são enviados a empresa VALE para serem utilizados na diluição de seus resíduos sólidos e, em seguida, serem descartados no mar. O restante, ou seja, 28.000 m<sup>3</sup>/dia a PETROBRAS são tratados utilizando-se um filtro de casca de nozes para reduzir a concentração do óleo para 5 ppm (mg/L) e posteriormente misturados com cerca de 10.000 m<sup>3</sup> de água doce para serem utilizados na reinjeção em poços (SANTANA, 2009). Na Figura 5 é mostrado um fluxograma desse processo.



**Figura 5 - Fluxograma da Problemática da Água Produzida no Estado de Sergipe. Fonte: SANTANA (2009)**

A água produzida apresenta composição variada, principalmente quanto à salinidade, que depende das características geológicas e da profundidade do campo produtor.

A Figura 5 mostra um resultado típico de análises físico-químicas da água produzida da Unidade Sergipe/Alagoas.

**Tabela 5 - Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas**

| Característica     | Faixa de Resultado |         |
|--------------------|--------------------|---------|
|                    | Mínimo             | Máximo  |
| Salinidade         | 28.445             | 142.914 |
| Densidade a 20°C   | 1,02               | 1,025   |
| pH                 | 6,4                | 7,2     |
| Bário              | 10                 | 868     |
| Alcalinidade Total | 72                 | 638     |
| Dureza Total       | 5.240              | 50.336  |
| Cloretos           | 17.240             | 86.614  |
| Ferro Total        | 0,2                | 46,2    |
| Cálcio             | 1.318              | 17.808  |
| Magnésio           | 459                | 1.440   |
| Estrôncio          | 25                 | 846     |
| Sódio              | 13.009             | 60.348  |
| Potássio           | 245                | 1.149   |
| Bicarbonatos       | 88                 | 684     |
| Sulfatos           | 5                  | 227     |
| Alumínio Total     | 3,2                | 7,7     |
| Cromo Total        | < 0,01             | 0,1     |
| Manganês Total     | 0,6                | 20,5    |
| Cádmio             | < 0,01             | 0,01    |
| Chumbo             | < 0,01             | 0,07    |
| Cobre Total        | < 0,01             | 0,2     |
| Níquel             | < 0,01             | 0,04    |
| Zinco              | < 0,01             | 2,42    |
| TOG                | 100                | 500     |

Fonte: Gomes (2009).

A Tabela 6 apresenta os teores de óleos e graxas (TOG) em vários pontos de um processo típico de tratamento de água produzida, conforme mostrado na Figura 5.

**Tabela 6 - TOG em várias etapas de um sistema de tratamento de água oleosas**

| Efluente           | Concentração em mg/L |
|--------------------|----------------------|
| Água Produzida     | 42 a 2000            |
| Separador API      | 30 a 300             |
| Flotação           | 5 a 50               |
| Oxidação Biológica | 0 a 5                |

Fonte: Gomes (2009).

Diante das contribuições encontradas na literatura, conclui-se que existem poucos trabalhos relacionados à predição de parâmetros de ELL em sistemas envolvendo o UNIFAC para soluções eletrolíticas. No entanto, foram encontrados alguns trabalhos voltados a outros sistemas com componentes em comum com o da presente proposta (SANTOS, 1999; SCHUHLI, 2007; CEHRELI *et al.*, 2006; HOOPER *et al.*, 1988; KIKIC *et al.*; 1991; MADURO, 2005), de modo que, com as contribuições disponíveis e as devidas adaptações, pretende-se proceder à modelagem termodinâmica do equilíbrio envolvendo condensado de gás natural, água produzida e óleo.

### 3 METODOLOGIA

O estudo desenvolvido possui caráter teórico e baseou-se no equilíbrio termodinâmico líquido-líquido (ELL) envolvendo uma mistura hipotética composta por água produzida (solução salina contendo óleo residual) e o condensado de gás natural. As simulações realizadas foram baseadas em situações próximas à realidade, buscando descrever o comportamento da extração líquido-líquido em simples estágio.

#### 3.1 Modelo físico

O sistema estudado foi hipoteticamente composto por uma fase aquosa (água + cloreto de sódio), uma fase orgânica (composta de hidrocarbonetos), e uma fase adicionada - representada pelo  $C_{5+}$  (basicamente *n*-pentano), o qual foi tratado de modo semelhante a um misturador-decantador (“*mixer – settler*”), cujas frações molares das espécies presentes nas fases em equilíbrio foram calculadas com a utilização de um modelo termodinâmico baseado no método da contribuição de grupo (UNIFAC) estendido para eletrólitos.

A Tabela 7 mostra os componentes utilizados nas simulações. Os hidrocarbonetos leves presentes no petróleo (pentano+hexano+heptano+octano) representaram a fase orgânica, enquanto que a água produzida foi representada pela fase aquosa contendo a água + cloreto de sódio. O cloreto de sódio foi escolhido por ser o sal de maior concentração na água produzida real. A fase adicionada, correspondente ao solvente para a extração dos constituintes orgânicos da água produzida, foi representada pelo *n*-pentano, já que o condensado de gás natural ( $C_{5+}$ ) apresenta em sua composição a maior proporção desse hidrocarboneto.

**Tabela 7 - Componentes utilizados para representar o sistema em estudo**

| Fase Orgânica    |                                |
|------------------|--------------------------------|
| n-pentano        | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
| n-hexano         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> |
| n-heptano        | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> |
| n-octano         | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> |
| Fase Aquosa      |                                |
| Água             | H <sub>2</sub> O               |
| Cloreto de Sódio | NaCl                           |
| Solvente         |                                |
| n-pentano        | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |

## 3.2 Modelagem Termodinâmica

### 3.2.1 Considerações sobre o modelo utilizado

Modelos de contribuição de grupos podem ser usados para predizer os coeficientes de atividade de um solvente, em mistura de solventes líquidos contendo Na<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> etc.

A vantagem no uso de modelos como UNIFAC, é que o sistema pode ser avaliado sem a necessidade da realização de experimentos. Assim, pode-se predizer o comportamento das fases envolvidas em processos de separação.

O modelo utilizado nesse trabalho foi o UNIFAC para eletrólitos proposto por Kikic *et al.*(1991), conforme mostrado nas equações (29) a (34). Kikic *et al.* (1991) modificou o modelo de Sandler *et al.*, que combinava o modelo UNIQUAC com a teoria de Debye-Huckel, substituindo o termo UNIQUAC pelo UNIFAC. O termo de Debye-Huckel descreve os efeitos eletrostáticos dos íons que representam as forças de longo alcance, enquanto os



termos combinatorial e residual advém do UNIFAC original, e descrevem as interações de curto alcance entre o componente  $i$  e todas outras espécies presentes na solução, incluindo os íons. Para isto, faz-se necessário assumir dissociação total dos íons na mistura.

Os parâmetros de interação entre os grupos de solventes e os íons foram estimados por KIKIC *et al.* (1991), usando uma série de dados binários e ternários para misturas com os solventes água, metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e acetona, e para os cátions lítio, sódio, potássio, cálcio, bário, estrôncio, níquel, mercúrio e os ânions fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, nitrato e acetato. Os valores dos parâmetros de interação de grupo são os mesmos que foram publicados para soluções não-eletrolíticas por GMEHLING *et al.* (1982).

No modelo de KIKIC *et al.* (1991) os parâmetros de interação obtidos foram estimados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor. Os parâmetros ELV podem ser usados como estimativas iniciais, conforme ERDARKOS *et al.* (2006), para representar sistemas ELL, porém tais dados devem ser ajustados através do comportamento experimental (DAHL *et al.*, 1992). Devido à ausência de dados experimentais para o sistema em estudo fez-se necessário utilizar métodos capazes de predizer adequadamente o equilíbrio líquido-líquido, pois um dos objetivos principais a ser alcançado com o método de contribuição de grupo é a construção de bancos de dados contendo parâmetros que sejam capazes de predizer de forma satisfatória os dados de equilíbrio de fase para os sistemas os quais nenhum dado experimental esteja disponível, todavia tentar reajustar os parâmetros seria uma forma de invalidar totalmente as metas almejadas pelo método.

Partindo desse princípio, foi necessário realizar algumas adaptações e considerações no modelo de KIKIC *et al.* (1991). a fim de obter melhor representatividade das fases envolvidas no equilíbrio líquido-líquido, a saber:

- Parâmetros geométricos como área superficial ( $Q_k$ ) e volume ( $R_k$ ) de grupo são os mesmos dados por FRENDESLUND *et al.* (1977);
- Os parâmetros de interação binária entre o grupo  $\text{CH}_2$ -íons e  $\text{H}_2\text{O}$ -íons, são os parâmetros dados obtidos originalmente pelo modelo de KIKIC *et al.*, (1991);
- Os parâmetros de interação binária entre os grupos dos solventes foram substituídos, por aqueles estimados a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido, obtidos por (MAGNUSSEN *et al.*, 1981).

Os coeficientes de atividade não dependem somente das propriedades dos subgrupos  $R_k$  e  $Q_k$ , mas também de interações entre os subgrupos. Todos os subgrupos que pertencem ao mesmo grupo funcional são considerados idênticos em relação às interações entre grupos. A seguir a Tabela 8 traz os parâmetros de volume de grupo ( $R_k$ ) e área superficial de grupo ( $Q_k$ ) presentes nos sistemas estudados.

| <b>Tabela 8 - Parâmetros geométricos utilizados neste trabalho</b> |                  |        |       |
|--------------------------------------------------------------------|------------------|--------|-------|
| Grupo Principal                                                    | Subgrupo         | $R_k$  | $Q_k$ |
| CH <sub>2</sub>                                                    | CH <sub>3</sub>  | 0,9011 | 0,848 |
|                                                                    | CH <sub>2</sub>  | 0,6744 | 0,540 |
| H <sub>2</sub> O                                                   | H <sub>2</sub> O | 0,9200 | 1,400 |
| Na <sup>+</sup>                                                    | Na <sup>+</sup>  | 3,0    | 3,0   |
| Cl <sup>-</sup>                                                    | Cl <sup>-</sup>  | 3,0    | 3,0   |

A partir das considerações realizadas para a utilização do modelo UNIFAC para eletrólitos proposto por KIKIC *et al.* (1991), que sejam capazes de representar adequadamente o ELL, a Tabela 9 traz os parâmetros de interação utilizados neste trabalho para o sistema estudado. Os parâmetros de interação entre os grupos de solventes dados originalmente por KIKIC *et al.* (1991) foram substituídos pelos dados disponibilizados na literatura para o equilíbrio líquido-líquido dados por MANGNUSSEN *et al.* (1981). Isso se fez necessário devido aos dados obtidos por KIKIC *et al.* (1991), terem sido determinados a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor.

**Tabela 9 - Parâmetros de interação utilizados para o sistema estudado**

|                  | CH <sub>2</sub>       | H <sub>2</sub> O       | Na <sup>+</sup>       | Cl <sup>-</sup>        |
|------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| CH <sub>2</sub>  | 0                     | 1300,0 <sup>(a)</sup>  | 1257,7 <sup>(b)</sup> | 68,14 <sup>(b)</sup>   |
| H <sub>2</sub> O | 342,4 <sup>(a)</sup>  | 0                      | 22,38 <sup>(b)</sup>  | - 982,5 <sup>(b)</sup> |
| Na <sup>+</sup>  | 1681,1 <sup>(b)</sup> | - 165,0 <sup>(b)</sup> | 0                     | 6342,2 <sup>(b)</sup>  |
| Cl <sup>-</sup>  | 1991,2 <sup>(b)</sup> | - 230,2 <sup>(b)</sup> | 14 548 <sup>(b)</sup> | 0                      |

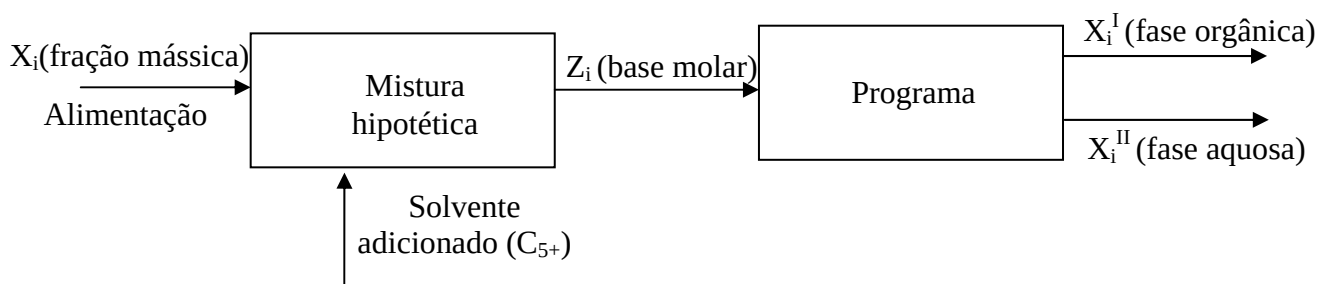
<sup>(a)</sup> Parâmetros entre os grupos de solventes dados por (Magnussen *et.al*, 1981).

<sup>(b)</sup> Parâmetros dados por Kikic et al. (1991).

### 3.3 Programação das rotinas computacionais

O software foi escrito na linguagem de programação FORTRAN e contém um programa PRINCIPAL e sub-rotinas que contemplam o uso do método UNIFAC para eletrólitos, bem como permite o cálculo das composições das fases em equilíbrio utilizando o algoritmo de flash isotérmico. O programa PRINCIPAL se comunica com as sub-rotinas que contêm os bancos de dados dos parâmetros de interação energética e informações sobre área e volume dos grupos funcionais.

A entrada de dados no programa foi realizada conforme mostrado na Figura 6. Através de um balanço de massa, obtém-se a composição global do sistema para alimentar o programa, o qual gera resultados expressos em fração molar.



**Figura 6 - Fluxograma para a entrada de dados no programa**

O software foi estruturado de modo a permitir a escolha pelo usuário, se o sistema em estudo deverá ou não conter a presença de eletrólitos (Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> - íons advindos da dissociação

do sal NaCl presentes na água produzida), pois assim pode-se verificar a influência dos mesmos no sistema estudado. Além de possuir uma interface amigável com o usuário, o programa permite ainda que sejam inseridos até 8 componentes.

### 3.4 Validação do Modelo Termodinâmico

Para verificar a representatividade dos dados gerados pelo programa, foi necessário realizar uma validação do modelo com base em dados experimentais disponíveis na literatura. A validação foi utilizada para aumentar o nível de confiança no programa e nos dados gerados nos pseudo-experimentos.

Geralmente, os dados encontrados em artigos da literatura científica do equilíbrio líquido-líquido, não estão facilmente dispostos em tabelas, ou não possuem explicitamente os dados da composição global do sistema. Para este trabalho o sistema para validação foi escolhido de forma que os dados experimentais, composição global do sistema e as composições de equilíbrio estivessem dispostas em forma tabular, a fim de facilitar a leitura e a inserção dos dados no programa. As informações sobre os fatores  $R_k$  e  $Q_k$ , para cada grupo funcional, e os parâmetros de interação energética entre os grupos estão facilmente disponíveis na literatura. Essa validação fez-se necessária devido à ausência de dados experimentais do sistema proposto nesse trabalho.

A validação foi realizada com base nos dados experimentais obtidos por SANTOS *et al.* (2001), para um sistema contendo água, acetona, 1-butanol e cloreto de sódio. As simulações foram realizadas nas temperaturas de 20° C e 40°C.

O programa foi alimentado a partir da composição global de cada componente em fração molar. Para efeitos de comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados calculados pelo modelo foi utilizado o desvio médio quadrático, a partir da mesma é possível determinar os desvios médios de um conjunto de série de dados, através da seguinte relação:

$$\delta_x = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^{N_k} \sum_i^{C_k} (x_{exp}^I - x_{calc}^I)^2 + (x_{exp}^{II} - x_{calc}^{II})^2}{2N_k C_k}} \quad (36)$$

### 3.5 Planejamento das Simulações

Foram avaliadas as variáveis inerentes à composição da água produzida que podem influenciar na eficiência do processo de extração quanto à separação do óleo pelo solvente adicionado. Foi realizado um planejamento pseudo-experimental, baseado na técnica fatorial, a fim de avaliar a influência dos fatores: BSW, que neste presente trabalho corresponde à soma das quantidades de água e de sal (NaCl), salinidade, teor de solvente (C5+) e temperatura sobre o desempenho do processo, tendo como resposta desse planejamento o TPH, expresso em mg/L. Os cálculos para a determinação do TPH a partir das frações molares dos hidrocarbonetos na fase aquosa calculados pelo programa encontram-se no Apêndice A.

Foram estudados os seguintes níveis das variáveis:

#### Salinidade (STD):

Nível baixo: STD = 3 % (m/m);

Nível médio: STD = 5 % (m/m);

Nível alto: STD = 7 % (m/m).

#### BSW:

Nível baixo: BSW = 50 %.

Nível médio: BSW = 60%;

Nível alto: BSW = 70%.

#### Teor de C<sub>5+</sub>:

Nível baixo: 10 % (m/m);

Nível médio: 20% (m/m);

Nível alto: 30 % (m/m).

Temperatura:

Nível baixo: 30°C;

Nível médio: 40°C;

Nível alto: 50°C.

Como o solvente  $C_{5+}$  é basicamente *n*-pentano, as quantidades deste composto presente no óleo e aquelas contidas no solvente foram somadas para serem utilizadas no programa, baseando-se no princípio de balanço de massa esquematizado na Figura 6.

### 3.5.1 Obtenção do Modelo Empírico

O planejamento das simulações envolveu duas etapas: a primeira consistiu na variação de todos os níveis das variáveis resultando em um planejamento  $3^4$ , gerando 81 combinações possíveis para a execução das simulações, proporcionando a avaliação do efeito de cada variável no TPH da fase aquosa. Após a verificação do efeito de cada variável no processo e a geração do modelo empírico, a segunda etapa destinou-se em analisar e verificar o modelo empírico e a partir disso realizar um planejamento  $3^2$  somente com as variáveis que se mostraram com mais influência na variável resposta.

A Tabela 10 mostra os níveis e os valores de cada variável estudada:

| Tabela 10 - Fatores que influenciam no processo de separação |                        |        |    |    |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|--------|----|----|
| Variáveis*                                                   | Variáveis Normalizadas | Níveis |    |    |
|                                                              |                        | -1     | 0  | 1  |
| BSW (%)                                                      | $BSW_n$                | 50     | 60 | 70 |
| Salinidade (%)                                               | $Sal_n$                | 3      | 5  | 7  |
| Temperatura (°C)                                             | $T_n$                  | 30     | 40 | 50 |
| Teor de Solvente (%)                                         | $S_n$                  | 10     | 20 | 30 |

\*Porcentagens mássicas calculadas a partir da carga inicial do sistema

Conforme apresentado na Tabela 11, foram utilizados valores de BSW entre 50 e 70 %. Tais valores representam a quantidade de água salgada presente na mistura inicial. Essa faixa foi escolhida devido às características do óleo extraído de campos maduros do estado de Sergipe. No que diz respeito à salinidade o valor máximo de 7% representa duas vezes o valor da salinidade da água do mar. Para a temperatura os valores utilizados estão na faixa da temperatura ambiente (30°C) até 50°C, verificando a possibilidade de um aquecimento no processo de extração, no intuito de melhorar o processo de separação. Já os valores para o teor de solvente de extração foram baseados no trabalho de Pereira (2009), que realizou a extração de óleo em borras oleosas através do uso do solvente C<sub>5</sub>+, obtendo uma eficiência média de recuperação do óleo de 99,7%, verificando experimentalmente a viabilidade de se utilizar tal solvente em processos de recuperação secundária. A Tabela 11 mostra a matriz de planejamento contendo 81 pseudo-experimentos.

**Tabela 11 - Matriz de planejamento das simulações**

| Ens. | BSW <sub>n</sub> | S <sub>n</sub> | T <sub>n</sub> | Sal <sub>n</sub> | BSW (%) | Teor de C5+(%) | Salin. (%) | T (°C) |
|------|------------------|----------------|----------------|------------------|---------|----------------|------------|--------|
| 1    | -1               | -1             | -1             | -1               | 50      | 10%            | 3%         | 30     |
| 2    | 0                | -1             | -1             | -1               | 60      | 10%            | 3%         | 30     |
| 3    | 1                | -1             | -1             | -1               | 70      | 10%            | 3%         | 30     |
| 4    | -1               | 0              | -1             | -1               | 50      | 20%            | 3%         | 30     |
| 5    | 0                | 0              | -1             | -1               | 60      | 20%            | 3%         | 30     |
| 6    | 1                | 0              | -1             | -1               | 70      | 20%            | 3%         | 30     |
| 7    | -1               | 1              | -1             | -1               | 50      | 30%            | 3%         | 30     |
| 8    | 0                | 1              | -1             | -1               | 60      | 30%            | 3%         | 30     |
| 9    | 1                | 1              | -1             | -1               | 70      | 30%            | 3%         | 30     |
| 10   | -1               | -1             | 0              | -1               | 50      | 10%            | 5%         | 30     |
| 11   | 0                | -1             | 0              | -1               | 60      | 10%            | 5%         | 30     |
| 12   | 1                | -1             | 0              | -1               | 70      | 10%            | 5%         | 30     |
| 13   | -1               | 0              | 0              | -1               | 50      | 20%            | 5%         | 30     |
| 14   | 0                | 0              | 0              | -1               | 60      | 20%            | 5%         | 30     |
| 15   | 1                | 0              | 0              | -1               | 70      | 20%            | 5%         | 30     |
| 16   | -1               | 1              | 0              | -1               | 50      | 30%            | 5%         | 30     |
| 17   | 0                | 1              | 0              | -1               | 60      | 30%            | 5%         | 30     |
| 18   | 1                | 1              | 0              | -1               | 70      | 30%            | 5%         | 30     |
| 19   | -1               | -1             | 1              | -1               | 50      | 10%            | 7%         | 30     |
| 20   | 0                | -1             | 1              | -1               | 60      | 10%            | 7%         | 30     |
| 21   | 1                | -1             | 1              | -1               | 70      | 10%            | 7%         | 30     |

Continua na próxima página

**Tabela 11 - Matriz de planejamento das simulações (continuação)**

| Ens. | BSW <sub>n</sub> | S <sub>n</sub> | T <sub>n</sub> | Sal <sub>n</sub> | BSW (%) | Teor de C5+(%) | Salin. (%) | T (°C) |
|------|------------------|----------------|----------------|------------------|---------|----------------|------------|--------|
| 22   | -1               | 0              | 1              | -1               | 50      | 20%            | 7%         | 30     |
| 23   | 0                | 0              | 1              | -1               | 60      | 20%            | 7%         | 30     |
| 24   | 1                | 0              | 1              | -1               | 70      | 20%            | 7%         | 30     |
| 25   | -1               | 1              | 1              | -1               | 50      | 30%            | 7%         | 30     |
| 26   | 0                | 1              | 1              | -1               | 60      | 30%            | 7%         | 30     |
| 27   | 1                | 1              | 1              | -1               | 70      | 30%            | 7%         | 30     |
| 28   | -1               | -1             | -1             | 0                | 50      | 10%            | 3%         | 40     |
| 29   | 0                | -1             | -1             | 0                | 60      | 10%            | 3%         | 40     |
| 30   | 1                | -1             | -1             | 0                | 70      | 10%            | 3%         | 40     |
| 31   | -1               | 0              | -1             | 0                | 50      | 20%            | 3%         | 40     |
| 32   | 0                | 0              | -1             | 0                | 60      | 20%            | 3%         | 40     |
| 33   | 1                | 0              | -1             | 0                | 70      | 20%            | 3%         | 40     |
| 34   | -1               | 1              | -1             | 0                | 50      | 30%            | 3%         | 40     |
| 35   | 0                | 1              | -1             | 0                | 60      | 30%            | 3%         | 40     |
| 36   | 1                | 1              | -1             | 0                | 70      | 30%            | 3%         | 40     |
| 37   | -1               | -1             | 0              | 0                | 50      | 10%            | 5%         | 40     |
| 38   | 0                | -1             | 0              | 0                | 60      | 10%            | 5%         | 40     |
| 39   | 1                | -1             | 0              | 0                | 70      | 10%            | 5%         | 40     |
| 40   | -1               | 0              | 0              | 0                | 50      | 20%            | 5%         | 40     |
| 41   | 0                | 0              | 0              | 0                | 60      | 20%            | 5%         | 40     |
| 42   | 1                | 0              | 0              | 0                | 70      | 20%            | 5%         | 40     |
| 43   | -1               | 1              | 0              | 0                | 50      | 30%            | 5%         | 40     |
| 44   | 0                | 1              | 0              | 0                | 60      | 30%            | 5%         | 40     |
| 45   | 1                | 1              | 0              | 0                | 70      | 30%            | 5%         | 40     |
| 46   | -1               | -1             | 1              | 0                | 50      | 10%            | 7%         | 40     |
| 47   | 0                | -1             | 1              | 0                | 60      | 10%            | 7%         | 40     |
| 48   | 1                | -1             | 1              | 0                | 70      | 10%            | 7%         | 40     |
| 49   | -1               | 0              | 1              | 0                | 50      | 20%            | 7%         | 40     |
| 50   | 0                | 0              | 1              | 0                | 60      | 20%            | 7%         | 40     |
| 51   | 1                | 0              | 1              | 0                | 70      | 20%            | 7%         | 40     |
| 52   | -1               | 1              | 1              | 0                | 50      | 30%            | 7%         | 40     |
| 53   | 0                | 1              | 1              | 0                | 60      | 30%            | 7%         | 40     |
| 54   | 1                | 1              | 1              | 0                | 70      | 30%            | 7%         | 40     |
| 55   | -1               | -1             | -1             | 1                | 50      | 10%            | 3%         | 50     |
| 56   | 0                | -1             | -1             | 1                | 60      | 10%            | 3%         | 50     |
| 57   | 1                | -1             | -1             | 1                | 70      | 10%            | 3%         | 50     |
| 58   | -1               | 0              | -1             | 1                | 50      | 20%            | 3%         | 50     |
| 59   | 0                | 0              | -1             | 1                | 60      | 20%            | 3%         | 50     |
| 60   | 1                | 0              | -1             | 1                | 70      | 20%            | 3%         | 50     |

Continua na próxima página



**Tabela 11 - Matriz de planejamento das simulações (continuação)**

| Ens. | BSW <sub>n</sub> | S <sub>n</sub> | T <sub>n</sub> | Sal <sub>n</sub> | BSW (%) | Teor de C5+(%) | Salin. (%) | T (°C) |
|------|------------------|----------------|----------------|------------------|---------|----------------|------------|--------|
| 61   | -1               | 1              | -1             | 1                | 50      | 30%            | 3%         | 50     |
| 62   | 0                | 1              | -1             | 1                | 60      | 30%            | 3%         | 50     |
| 63   | 1                | 1              | -1             | 1                | 70      | 30%            | 3%         | 50     |
| 64   | -1               | -1             | 0              | 1                | 50      | 10%            | 5%         | 50     |
| 65   | 0                | -1             | 0              | 1                | 60      | 10%            | 5%         | 50     |
| 66   | 1                | -1             | 0              | 1                | 70      | 10%            | 5%         | 50     |
| 67   | -1               | 0              | 0              | 1                | 50      | 20%            | 5%         | 50     |
| 68   | 0                | 0              | 0              | 1                | 60      | 20%            | 5%         | 50     |
| 69   | 1                | 0              | 0              | 1                | 70      | 20%            | 5%         | 50     |
| 70   | -1               | 1              | 0              | 1                | 50      | 30%            | 5%         | 50     |
| 71   | 0                | 1              | 0              | 1                | 60      | 30%            | 5%         | 50     |
| 72   | 1                | 1              | 0              | 1                | 70      | 30%            | 5%         | 50     |
| 73   | -1               | -1             | 1              | 1                | 50      | 10%            | 7%         | 50     |
| 74   | 0                | -1             | 1              | 1                | 60      | 10%            | 7%         | 50     |
| 75   | 1                | -1             | 1              | 1                | 70      | 10%            | 7%         | 50     |
| 76   | -1               | 0              | 1              | 1                | 50      | 20%            | 7%         | 50     |
| 77   | 0                | 0              | 1              | 1                | 60      | 20%            | 7%         | 50     |
| 78   | 1                | 0              | 1              | 1                | 70      | 20%            | 7%         | 50     |
| 79   | -1               | 1              | 1              | 1                | 50      | 30%            | 7%         | 50     |
| 80   | 0                | 1              | 1              | 1                | 60      | 30%            | 7%         | 50     |
| 81   | 1                | 1              | 1              | 1                | 70      | 30%            | 7%         | 50     |

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Programa Computacional

O programa foi desenvolvido na linguagem *Compaq Visual Fortran v.6.6*® e possui uma estrutura visual conforme as Figuras 7 a 14. Quatro opções integram a tela de abertura do programa, a saber: Arquivo, Configuração, Saída de Dados e Sobre, além da identificação dos tipos de predições realizados pelo programa, conforme mostra a Figura 7.

A partir do *menu* Configuração o usuário poderá especificar o sistema, em seguida abrir-se-á uma tela (Figura 8) pedindo ao usuário que informe no *submenu* Tipo de Sistema (Figura 9), onde deverá ser escolhido o tipo de sistema: eletrolítico ou não eletrolítico.

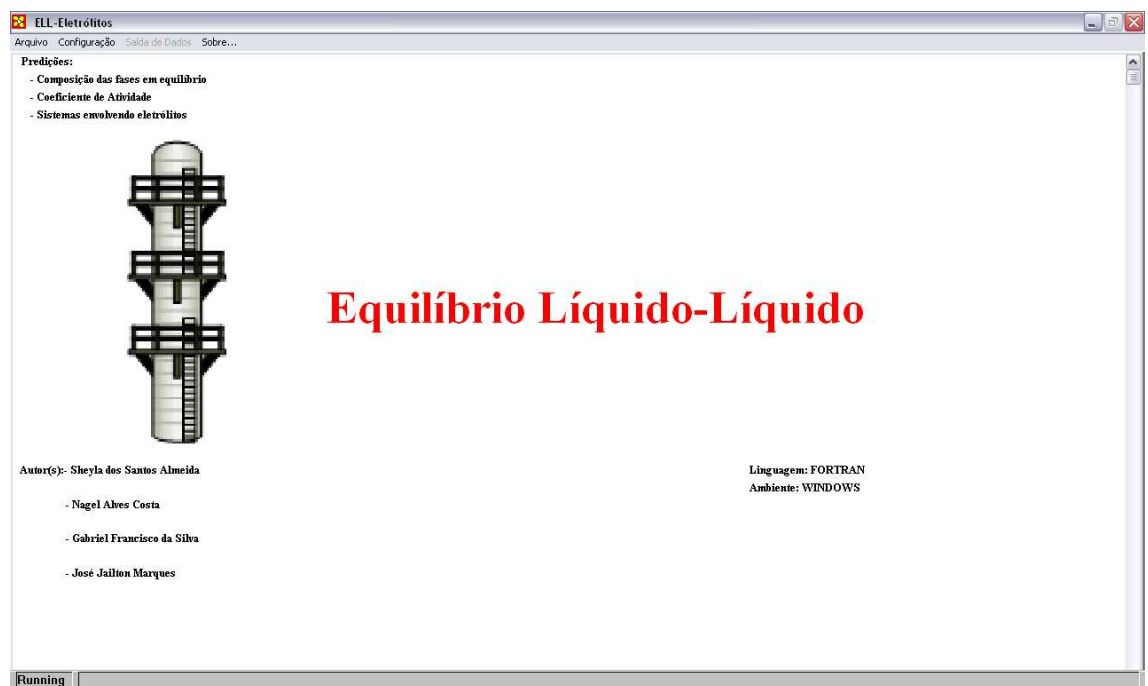
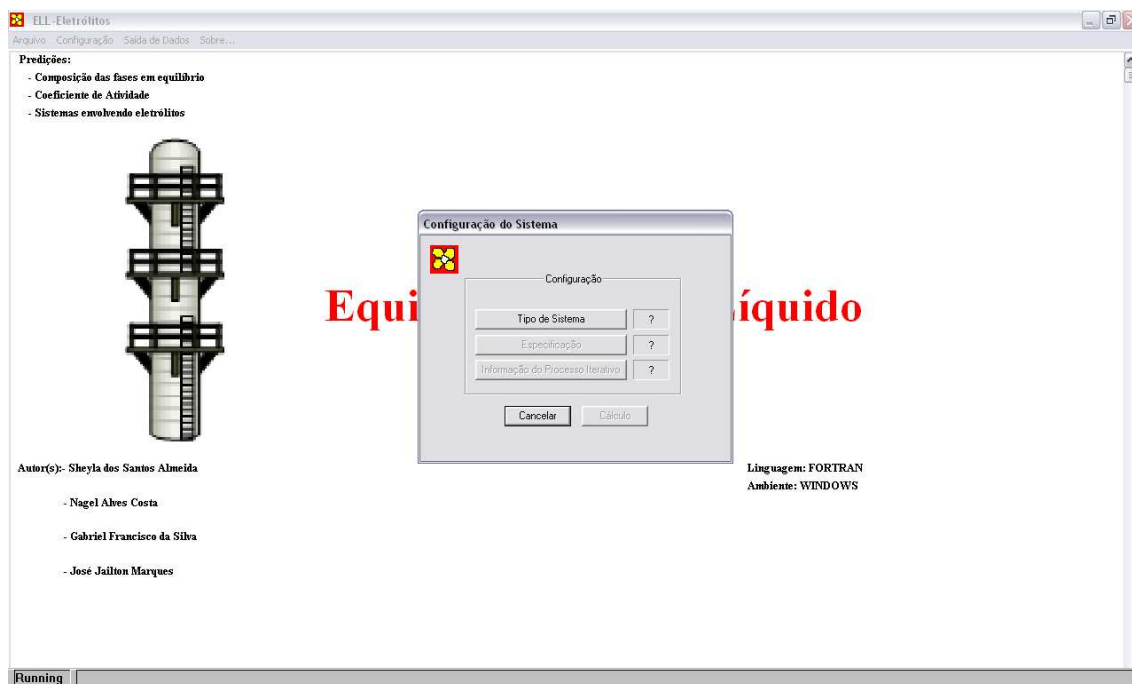


Figura 7 - Tela inicial do programa, demonstrando os principais menus



**Figura 8 - Mostra a janela do menu Configuração, que dá início ao processamento dos dados pelo programa**



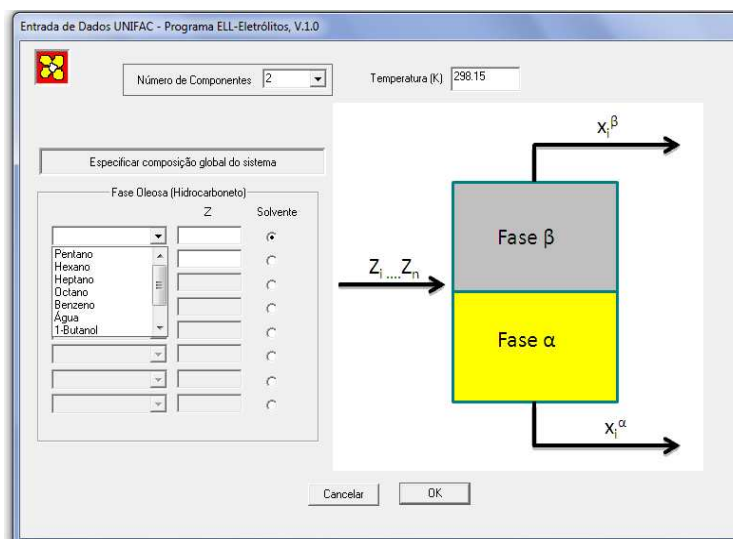
**Figura 9 – Janela da Escolha do tipo de sistema**

Após a escolha do tipo de sistema em estudo, a tela da Figura 10 retornará e então o *submenu* Especificação ficará habilitado. Na Figura 11, o usuário deverá especificar o sistema através dos parâmetros: número de componentes e temperatura, bem como realizar a escolha dos componentes e as quantidades dos mesmos em fração molar. Após a realização desta etapa, a Figura 10 retorna e o *submenu* Informação do Processo Iterativo fica habilitado. Na Figura 12 deverá ser informado o número de iterações, a tolerância e as estimativas iniciais da relação Extrato/Carga e das frações molares do extrato. A Figura 10 retornará novamente e os

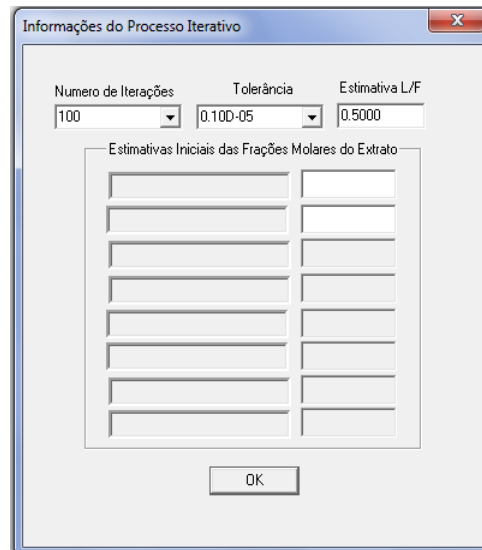
cálculos poderão ser realizados, haverá o cruzamento das informações, os algoritmos implementados realizarão o cruzamento de todos os dados e a janela da Figura 13 aparecerá informando ao usuário que o cálculo foi finalizado.



**Figura 10 - Habilitação do submenus da Configuração do Sistema**



**Figura 11 - Janela de Entrada de dados, especificação da temperatura, dos componentes e suas respectivas quantidades**



**Figura 12 - Janela sobre as informações do processo iterativo**



**Figura 13 - Janela que informa ao usuário que o cálculo foi finalizado**

O *menu* Saída de Dados só estará habilitado, após ter sido processado o primeiro bloco de dados. A Figura 14 é a tela onde constarão os resultados da simulação do sistema proposto.

| Extrato/Carga |  | Temperatura |  |
|---------------|--|-------------|--|
| 1.3623        |  | 298.1500    |  |

| Carga       |              | Fase Orgânica |                 | Fase Aquosa  |                 |
|-------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|-----------------|
| Componentes | Fração Molar | Fração Molar  | Coef. Atividade | Fração Molar | Coef. Atividade |
| Pentano     | 0.500000     | 0.500433      | 0.996858        | 0.501629     | 0.996872        |
| Hexano      | 0.500000     | 0.499567      | 0.997156        | 0.498371     | 0.997142        |
|             |              |               |                 |              |                 |
|             |              |               |                 |              |                 |
|             |              |               |                 |              |                 |
|             |              |               |                 |              |                 |
|             |              |               |                 |              |                 |
|             |              |               |                 |              |                 |
|             |              |               |                 |              |                 |

OK

**Figura 14 - Janela de saída de dados com os resultados do processo**

## 4.2 Validação da Modelagem Termodinâmica

Devido à indisponibilidade de dados de equilíbrio específico para o sistema estudado, lançou-se mão de outros dados existentes, capazes de mostrar a funcionalidade do programa. A Tabela 12 traz os resultados obtidos com o uso do programa computacional e os resultados obtidos por Santos *et al.*(2001) para sistemas contendo água, acetona, butanol e cloreto de sódio, nas temperaturas de 20 e 40°C, respectivamente.

**Tabela 12 - Resultados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água, acetona, butanol e NaCl, à temperatura de 20°C**

| Composição Global      |         |         |        | Fase Orgânica        |         |         |        |                   |         |         |        | Fase Aquosa          |         |         |        |                   |         |         |        |
|------------------------|---------|---------|--------|----------------------|---------|---------|--------|-------------------|---------|---------|--------|----------------------|---------|---------|--------|-------------------|---------|---------|--------|
|                        |         |         |        | Santos <i>et al.</i> |         |         |        | Presente Trabalho |         |         |        | Santos <i>et al.</i> |         |         |        | Presente Trabalho |         |         |        |
| Água                   | Acetona | Butanol | Sal    | Água                 | Acetona | Butanol | Sal    | Água              | Acetona | Butanol | Sal    | Água                 | Acetona | Butanol | Sal    | Água              | Acetona | Butanol | Sal    |
| Cloreto de sódio (10%) |         |         |        |                      |         |         |        |                   |         |         |        |                      |         |         |        |                   |         |         |        |
| 0,7971                 | 0,0276  | 0,1274  | 0,0479 | 0,3552               | 0,0786  | 0,5637  | 0,0025 | 0,4920            | 0,0422  | 0,4547  | 0,0109 | 0,8744               | 0,0101  | 0,0465  | 0,0690 | 0,8967            | 0,0228  | 0,0204  | 0,0600 |
| 0,8015                 | 0,0230  | 0,1270  | 0,0485 | 0,3495               | 0,0682  | 0,5802  | 0,0021 | 0,4884            | 0,0353  | 0,4656  | 0,0105 | 0,9238               | 0,0097  | 0,0050  | 0,0615 | 0,9007            | 0,0191  | 0,0196  | 0,0605 |
| 0,8049                 | 0,0141  | 0,1332  | 0,0478 | 0,3373               | 0,0444  | 0,6166  | 0,0017 | 0,4830            | 0,0217  | 0,4858  | 0,0094 | 0,9295               | 0,0057  | 0,0048  | 0,0600 | 0,9098            | 0,0116  | 0,0182  | 0,0603 |
| 0,7895                 | 0,0498  | 0,1124  | 0,0483 | 0,3799               | 0,1428  | 0,4744  | 0,0029 | 0,5081            | 0,0763  | 0,4018  | 0,0136 | 0,9117               | 0,0205  | 0,0056  | 0,0622 | 0,8747            | 0,0417  | 0,0247  | 0,0587 |
| 0,7934                 | 0,0421  | 0,1163  | 0,0482 | 0,3709               | 0,1245  | 0,5019  | 0,0027 | 0,5026            | 0,0647  | 0,4200  | 0,0126 | 0,9142               | 0,0183  | 0,0061  | 0,0614 | 0,8825            | 0,0351  | 0,0231  | 0,0591 |
| 0,7935                 | 0,0384  | 0,1198  | 0,0483 | 0,3626               | 0,1145  | 0,5202  | 0,0027 | 0,4994            | 0,0588  | 0,4294  | 0,0122 | 0,9203               | 0,0138  | 0,0046  | 0,0613 | 0,8860            | 0,0320  | 0,0224  | 0,0596 |

**Tabela 13 - Resultados do equilíbrio líquido-líquido para o sistema água, acetona, butanol e NaCl, à temperatura de 40°C**

| Composição Global      |         |         |        | Fase Orgânica        |         |         |        |                   |         |         |        | Fase Aquosa          |         |         |        |                   |         |         |        |
|------------------------|---------|---------|--------|----------------------|---------|---------|--------|-------------------|---------|---------|--------|----------------------|---------|---------|--------|-------------------|---------|---------|--------|
|                        |         |         |        | Santos <i>et al.</i> |         |         |        | Presente Trabalho |         |         |        | Santos <i>et al.</i> |         |         |        | Presente Trabalho |         |         |        |
| Água                   | Acetona | Butanol | Sal    | Água                 | Acetona | Butanol | Sal    | Água              | Acetona | Butanol | Sal    | Água                 | Acetona | Butanol | Sal    | Água              | Acetona | Butanol | Sal    |
| Cloreto de sódio (10%) |         |         |        |                      |         |         |        |                   |         |         |        |                      |         |         |        |                   |         |         |        |
| 0,8105                 | 0,0172  | 0,1251  | 0,0472 | 0,3536               | 0,0342  | 0,6099  | 0,0023 | 0,4918            | 0,0264  | 0,4720  | 0,0098 | 0,9317               | 0,0027  | 0,0059  | 0,0597 | 0,9051            | 0,0145  | 0,0221  | 0,0583 |
| 0,8088                 | 0,0313  | 0,1129  | 0,0470 | 0,3706               | 0,1076  | 0,5193  | 0,0025 | 0,5032            | 0,0484  | 0,4374  | 0,0111 | 0,9254               | 0,0091  | 0,0055  | 0,0600 | 0,8916            | 0,0267  | 0,0251  | 0,0567 |
| 0,8105                 | 0,0459  | 0,0972  | 0,0464 | 0,4018               | 0,1585  | 0,4377  | 0,0020 | 0,5171            | 0,0716  | 0,3986  | 0,0125 | 0,9158               | 0,0176  | 0,0062  | 0,0604 | 0,8773            | 0,0401  | 0,0286  | 0,0541 |
| 0,8132                 | 0,0258  | 0,1143  | 0,0467 | 0,3699               | 0,0908  | 0,5359  | 0,0034 | 0,4998            | 0,0400  | 0,4498  | 0,0105 | 0,9340               | 0,0083  | 0,0006  | 0,0571 | 0,8976            | 0,0220  | 0,0239  | 0,0565 |
| 0,8066                 | 0,0374  | 0,1090  | 0,0470 | 0,3882               | 0,1272  | 0,4818  | 0,0028 | 0,5079            | 0,0576  | 0,4226  | 0,0118 | 0,9259               | 0,0098  | 0,0047  | 0,0596 | 0,8553            | 0,0321  | 0,0264  | 0,0563 |
| 0,8134                 | 0,0402  | 0,1001  | 0,0463 | 0,3981               | 0,1404  | 0,4585  | 0,0030 | 0,5127            | 0,0629  | 0,4125  | 0,0119 | 0,9209               | 0,0152  | 0,0051  | 0,0588 | 0,8835            | 0,0349  | 0,0272  | 0,0543 |
| 0,8054                 | 0,0221  | 0,1249  | 0,0476 | 0,3639               | 0,0415  | 0,5927  | 0,0029 | 0,4943            | 0,0337  | 0,4616  | 0,0104 | 0,9301               | 0,0036  | 0,0056  | 0,0607 | 0,8996            | 0,0186  | 0,0230  | 0,0589 |
| 0,8143                 | 0,0124  | 0,1264  | 0,0469 | 0,3470               | 0,0245  | 0,6266  | 0,0019 | 0,4889            | 0,0191  | 0,4827  | 0,0093 | 0,9334               | 0,0020  | 0,0054  | 0,0592 | 0,9103            | 0,0104  | 0,0213  | 0,0580 |

Através do desvio médio quadrático, calculado a partir da Equação 36, foi possível verificar a representatividade dos resultados para a validação. Os desvios médios quadráticos para os sistemas analisados a 20 °C e 40°C foram 6,40 e 6,28%, respectivamente.

Na modelagem termodinâmica realizada no trabalho de SANTOS *et al.* (2001), o modelo utilizado foi o NRTL (*Non-Random-Two-Liquids*), que é um método baseado no conceito de composição local. Os desvios médios encontrados, também calculados pela Equação 36, quando da utilização desse método, foram, respectivamente, 1,19% e 0,50%, para os mesmos sistemas estudados. Vale ressaltar que os parâmetros de interação energética obtidos para método NRTL são gerados a partir da regressão dos dados experimentais. Porém, no presente trabalho, devido à não utilização de dados experimentais para a estimativa de parâmetros de interação para o modelo UNIFAC, os parâmetros utilizados foram aqueles disponíveis na literatura. Portanto, o método implementado computacionalmente pode ser de grande valia na predição do equilíbrio líquido-líquido, dando resultados satisfatórios, podendo ser utilizado no sistema proposto nesse trabalho, com boas aproximações.

O modelo adaptado de KIKIC *et al.* (1991) utilizado neste trabalho apresentou-se satisfatório na representação do comportamento do sistema envolvendo água, acetona, butanol e cloreto de sódio.

### **4.3 Predição do Equilíbrio Líquido-Líquido Utilizando o Modelo**

Os resultados produzidos nas simulações foram interpretados em termos de um modelo empírico mostrado mais adiante e de superfícies de resposta. Os gráficos de superfície de resposta foram gerados combinando-se as variáveis independentes duas a duas e mostrando-se suas influências sobre a variável dependente (TPH).

A Eq. 37 mostra o modelo empírico obtido a partir da Tabela 11 e Tabela 14. De acordo com o modelo empírico obtido é possível observar que os parâmetros significativos para o aumento do TPH, a 95% de confiança, foram o teor de solvente e a temperatura, enquanto o BSW não exerce influência significativa e a salinidade exerce uma influência discreta sobre o TPH. Vale ressaltar que o modelo empírico gerado é válido somente para a faixa de estudo. A temperatura e o teor de solvente influem no TPH de modo linear, enquanto a salinidade apresenta uma influência quadrática, demonstrando o efeito “*salting-out*”, ou



seja, que a presença do sal pode diminuir a solubilidade dos hidrocarbonetos, reduzindo o TPH.

$$TPH = (97,83 \pm 0,71) + (15,60 \pm 0,39).S_n + (1,50 \pm 0,39).Sal_n + (12,43 \pm 0,39).T_n + 1,67 \pm 0,48.S_n.T_n - 1,85 \pm 0,68.S_n^2 - 1,36 \pm 0,68.Sal_n^2 \quad (37)$$

O modelo empírico obtido também mostra que, para se minimizar o TPH, deve-se trabalhar com baixos teores de solvente, aliados a baixas temperaturas de trabalho e salinidade em nível alto. Além disso, pode-se observar que existe uma combinação de efeitos entre teor do solvente e temperatura. Essa combinação de efeitos indica a existência de componentes não lineares no sistema estudado, já que a resposta não pode ser descrita como uma simples soma de contribuições individuais, que, no caso, são os parâmetros lineares do modelo empírico obtido.

Os dados apresentados na Tabela 14 mostram os valores preditos pelo modelo, bem como os simulados pelo programa computacional e os erros relativos entre eles. É possível perceber que os dados preditos pelo modelo estão coerentes com os dados simulados.

**Tabela 14 - Comparação entre os valores de TPH preditos pelo programa computacional e os preditos pelo modelo empírico**

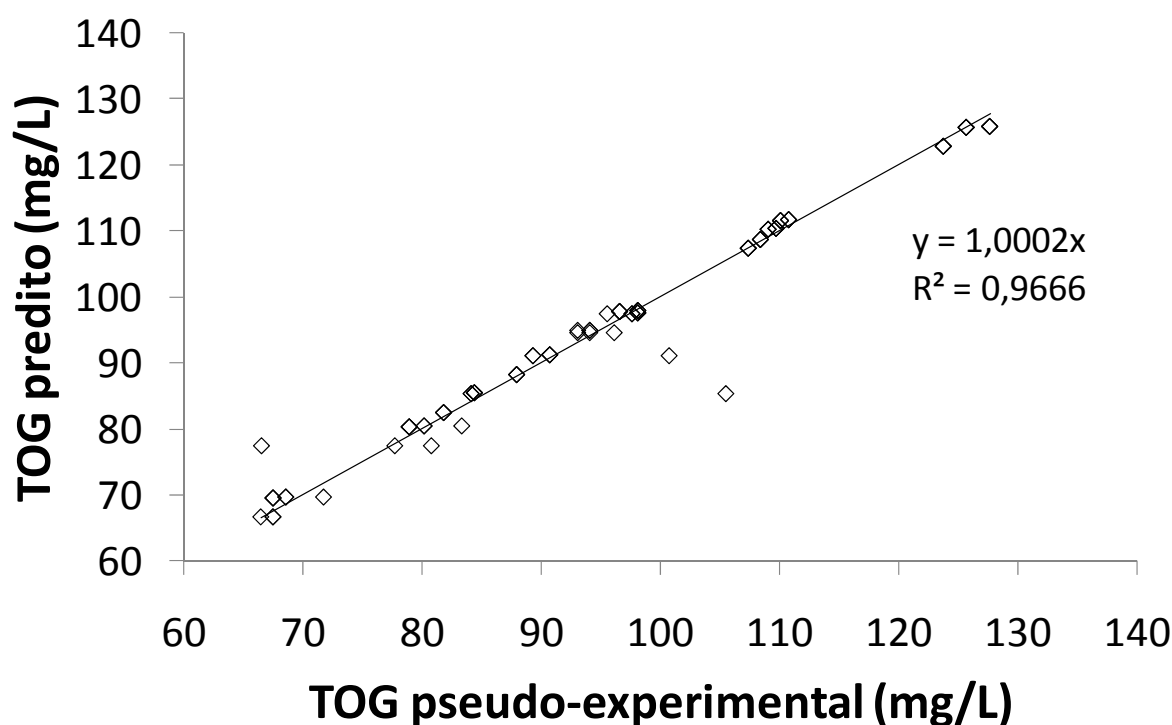
| Ensaio | TPH    |       | Erro (%) | Ensaio | TPH    |        | Erro (%) |
|--------|--------|-------|----------|--------|--------|--------|----------|
|        | Sim.   | Emp.  |          |        | Sim.   | Emp.   |          |
| 1      | 66,49  | 66,76 | 0,40     | 20     | 68,59  | 69,76  | 1,71     |
| 2      | 67,51  | 66,76 | -1,12    | 21     | 68,59  | 69,76  | 1,71     |
| 3      | 67,52  | 66,76 | -1,12    | 22     | 84,42  | 85,54  | 1,33     |
| 4      | 81,84  | 82,54 | 0,86     | 23     | 84,42  | 85,54  | 1,33     |
| 5      | 81,84  | 82,54 | 0,86     | 24     | 84,42  | 85,54  | 1,33     |
| 6      | 81,84  | 82,54 | 0,86     | 25     | 98,14  | 97,62  | -0,53    |
| 7      | 93,09  | 94,62 | 1,64     | 26     | 98,14  | 97,62  | -0,53    |
| 8      | 94,11  | 94,62 | 0,54     | 27     | 98,14  | 97,62  | -0,53    |
| 9      | 96,16  | 94,62 | -1,60    | 28     | 77,74  | 77,52  | -0,29    |
| 10     | 67,52  | 69,62 | 3,10     | 29     | 80,81  | 77,52  | -4,07    |
| 11     | 67,52  | 69,62 | 3,10     | 30     | 66,55  | 77,52  | 16,49    |
| 12     | 67,52  | 69,62 | 3,10     | 31     | 93,09  | 94,97  | 2,02     |
| 13     | 105,53 | 85,40 | -19,07   | 32     | 94,11  | 94,97  | 0,91     |
| 14     | 84,15  | 85,40 | 1,49     | 33     | 94,11  | 94,97  | 0,91     |
| 15     | 84,15  | 85,40 | 1,49     | 34     | 108,43 | 108,72 | 0,26     |
| 16     | 97,65  | 97,48 | -0,18    | 35     | 108,43 | 108,72 | 0,26     |
| 17     | 95,57  | 97,48 | 1,99     | 36     | 108,43 | 108,72 | 0,26     |
| 18     | 97,65  | 97,48 | -0,17    | 37     | 78,95  | 80,38  | 1,81     |
| 19     | 71,76  | 69,76 | -2,78    | 38     | 78,95  | 80,38  | 1,81     |

**Tabela 14 - Comparação entre os valores de TPH preditos pelo programa computacional e os preditos pelo modelo empírico (continuação)**

| Ensaio | TPH    |        | Erro (%) | Ensaio | TPH    |        | Erro (%) |
|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|----------|
|        | Sim.   | Emp.   |          |        | Sim.   | Emp.   |          |
| 39     | 78,95  | 80,38  | 1,81     | 61     | 123,78 | 122,82 | -0,77    |
| 40     | 96,61  | 97,83  | 1,26     | 62     | 123,78 | 122,82 | -0,77    |
| 41     | 96,61  | 97,83  | 1,26     | 63     | 123,78 | 122,82 | -0,77    |
| 42     | 96,61  | 97,83  | 1,26     | 64     | 89,34  | 91,14  | 2,01     |
| 43     | 110,12 | 111,58 | 1,33     | 65     | 89,34  | 91,14  | 2,01     |
| 44     | 110,12 | 111,58 | 1,33     | 66     | 100,77 | 91,14  | -9,55    |
| 45     | 110,12 | 111,58 | 1,33     | 67     | 109,08 | 110,26 | 1,08     |
| 46     | 83,36  | 80,52  | -3,41    | 68     | 109,08 | 110,26 | 1,08     |
| 47     | 80,20  | 80,52  | 0,40     | 69     | 109,08 | 110,26 | 1,08     |
| 48     | 80,20  | 80,52  | 0,40     | 70     | 125,70 | 125,68 | -0,02    |
| 49     | 98,14  | 97,97  | -0,17    | 71     | 125,70 | 125,68 | -0,02    |
| 50     | 98,14  | 97,97  | -0,17    | 72     | 125,70 | 125,68 | -0,02    |
| 51     | 98,14  | 97,97  | -0,17    | 73     | 90,75  | 91,28  | 0,58     |
| 52     | 110,80 | 111,72 | 0,83     | 74     | 90,75  | 91,28  | 0,58     |
| 53     | 110,80 | 111,72 | 0,83     | 75     | 90,75  | 91,28  | 0,58     |
| 54     | 110,80 | 111,72 | 0,83     | 76     | 109,74 | 110,40 | 0,60     |
| 55     | 87,97  | 88,28  | 0,35     | 77     | 109,74 | 110,40 | 0,60     |
| 56     | 87,97  | 88,28  | 0,35     | 78     | 109,74 | 110,40 | 0,60     |
| 57     | 87,97  | 88,28  | 0,35     | 79     | 127,68 | 125,82 | -1,46    |
| 58     | 107,41 | 107,40 | -0,01    | 80     | 127,68 | 125,82 | -1,46    |
| 59     | 107,41 | 107,40 | -0,01    | 81     | 127,68 | 125,82 | -1,46    |
| 60     | 107,41 | 107,40 | -0,01    |        |        |        |          |

Legenda: Sim. = resultado da simulação; Emp. = predito pelo modelo empírico.

Para verificar o grau de correlação entre os dados obtidos nas simulações e os preditos via modelo empírico, construiu-se o gráfico da Figura 15.



**Figura 15 - Correlação entre os resultados pseudo-experimentais e os preditos pelo modelo empírico**

Analisando-se o gráfico da Figura 15, nota-se uma boa correlação entre os resultados das simulações e os do modelo empírico. Este fato é de grande relevância para o presente estudo, uma vez que proporciona a estimativa direta do teor de hidrocarbonetos na fase aquosa a partir dos valores das variáveis independentes temperatura, salinidade, BSW e teor de solvente adicionado, respeitando-se os limites de validade das faixas de valores estudados.

Evidentemente, como todos os resultados são fruto de modelos teóricos, apesar da coerência dos dados obtidos, torna-se indispensável a realização de um estudo experimental para dar completude ao trabalho. Porém, como isto não faz parte do escopo dessa dissertação, sugere-se que trabalhos adicionais sejam realizados para preencher tal lacuna.

#### **4.4 Efeitos das variáveis sobre o TPH residual**

As Figuras 16 a 21 mostram as superfícies de resposta geradas para cada conjunto de duas variáveis, tendo como resposta o TPH. As regiões ótimas são aquelas em que o TPH é baixo, uma vez que são indesejáveis altos teores de hidrocarbonetos residuais na fase aquosa.

#### 4.4.1 Efeito da Temperatura e da salinidade

A Figura 16 mostra que o TPH residual sofre influência da temperatura, ou seja, caracteriza o aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos na água produzida. O efeito “*salting-out*” que é comumente observado em sistemas salinos com a presença de hidrocarbonetos foi comprovado, embora a influência da temperatura foi mais significativa para o aumento do TPH do que a influência da salinidade para a diminuição do mesmo.

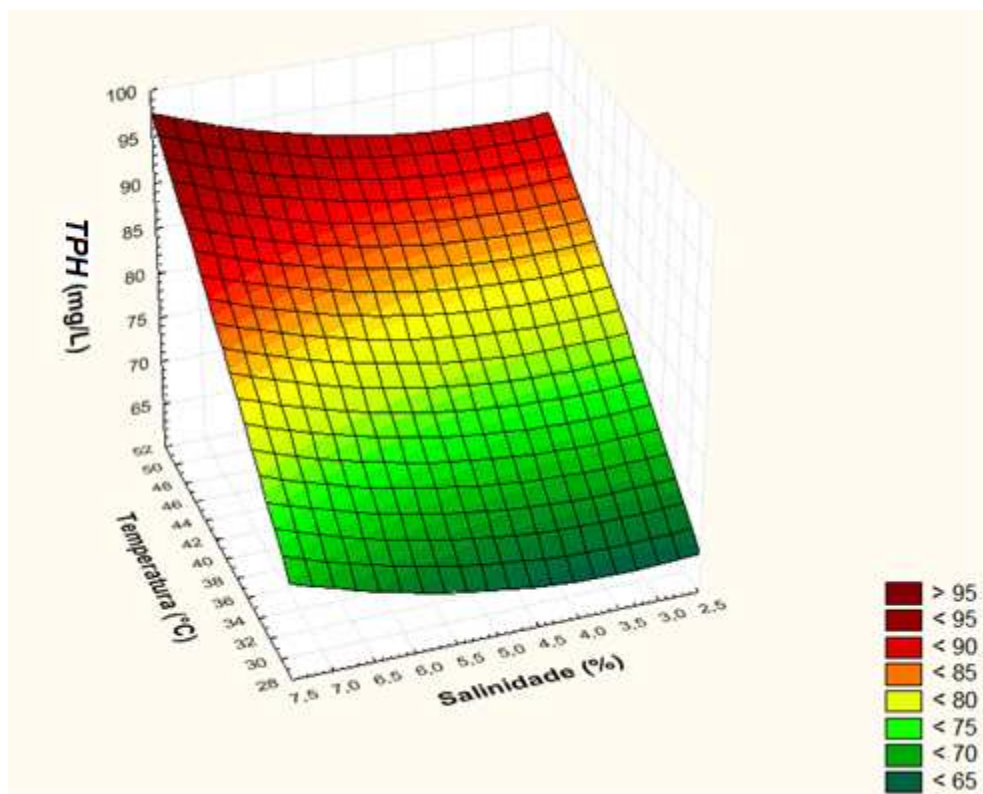
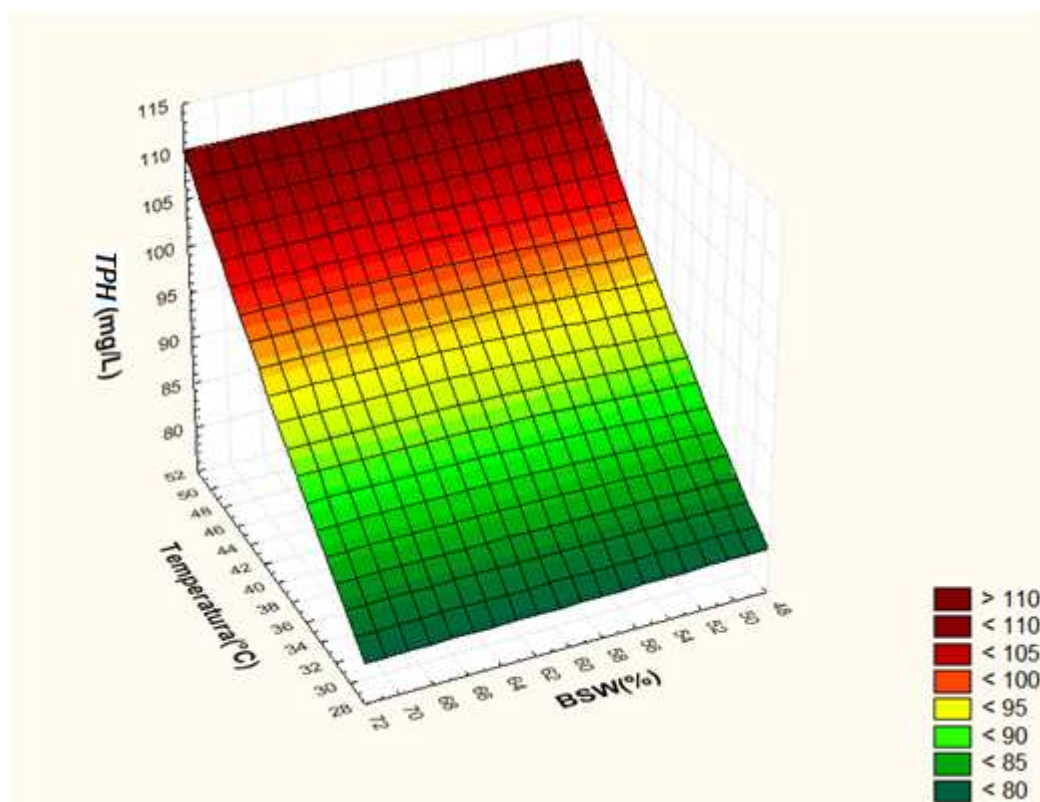


Figura 16 - TPH em função da Temperatura e salinidade mantendo-se constante o BSW e Teor de solvente

#### 4.4.2 Efeito da Temperatura e do BSW

A Figura 17 que leva em consideração o efeito da temperatura e do BSW mostra que a última não exerce influência significativa sobre o TPH. Isso também foi demonstrado através da equação empírica, já que o modelo gerado não apresentou dependência com o BSW, na faixa de trabalho estudada.



**Figura 17 - TPH em função do BSW e temperatura mantendo-se constante a salinidade e o teor de solvente**

#### **4.4.3 Efeito da Temperatura e do Teor de Solvente**

A superfície de resposta mostrada na Figura 18 demonstra a influência do teor de solvente e da temperatura sobre o TPH, revelando que tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da quantidade de solvente influenciam fortemente para o aumento do TPH, apresentando um ponto máximo na região em torno de 30% de solvente e 50°C.

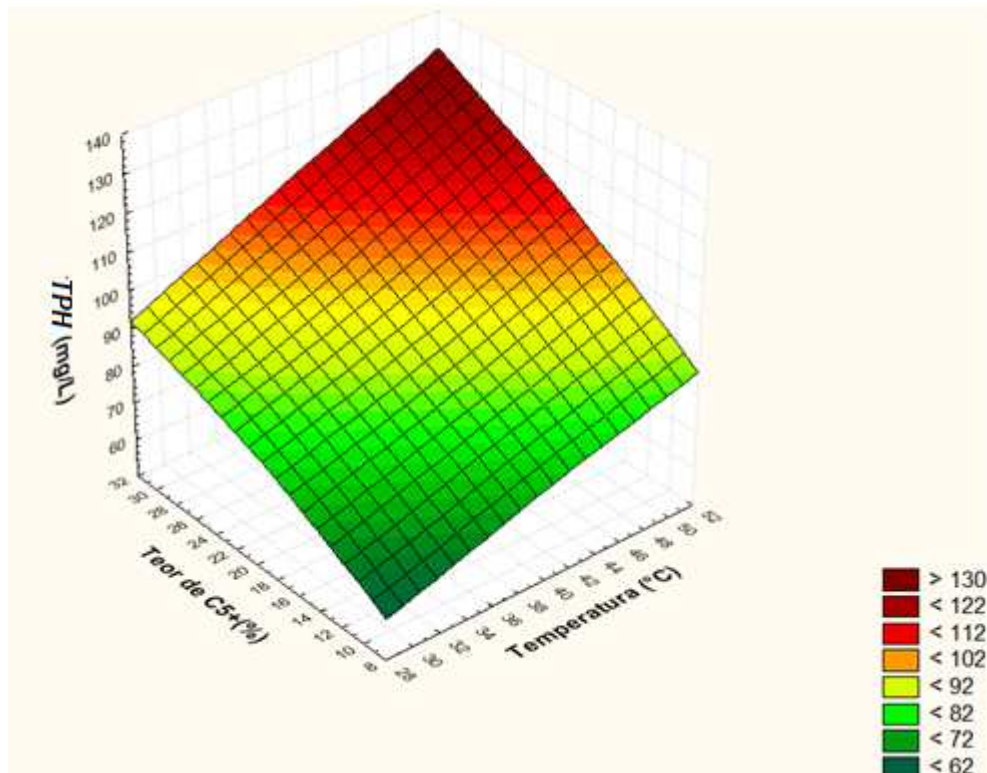
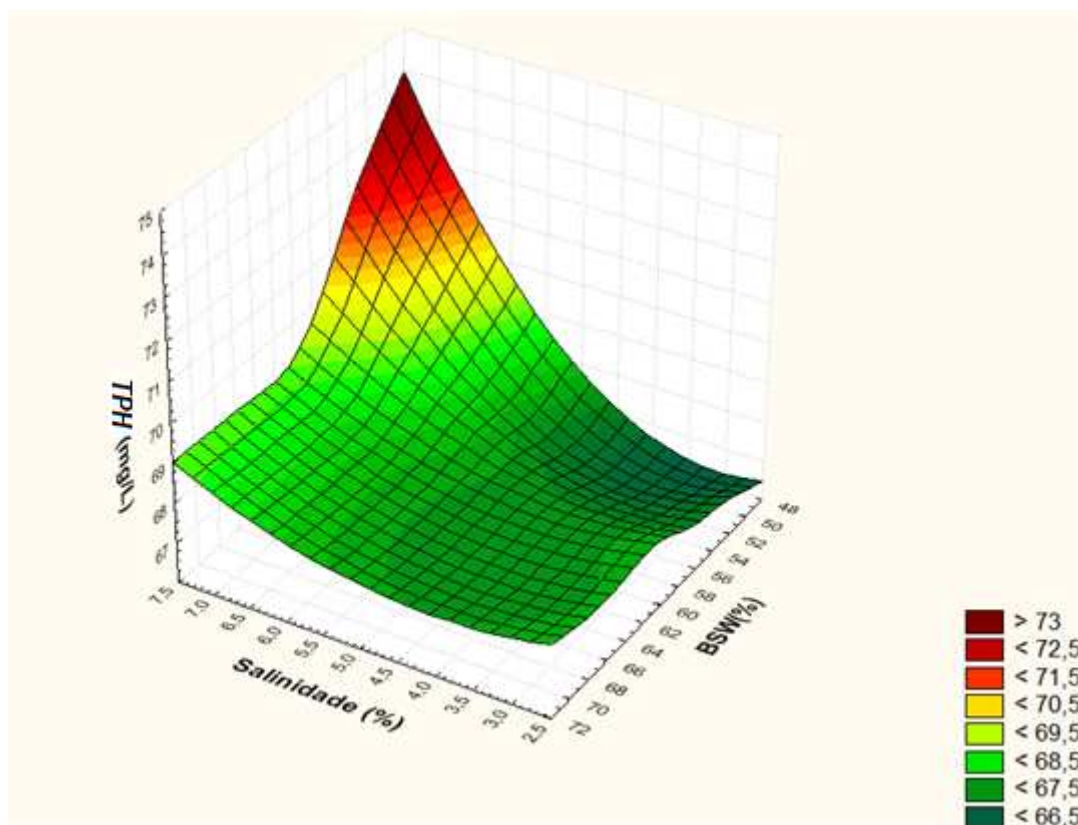


Figura 18 - TPH em função da temperatura e do teor de C5+ mantendo-se constante a salinidade e o BSW

#### 4.4.4 Efeito da Salinidade e do BSW

A Figura 19 apresenta um máximo na região onde a salinidade é alta e em baixos valores de BSW. Observa-se que o efeito do BSW não apresenta forte influência no TPH, a não ser em regiões onde a salinidade se apresenta em valores mais altos, onde há um crescimento discreto do TPH em função do BSW.



**Figura 19 - TPH em função da Salinidade e BSW mantendo-se constante a temperatura e o teor de solvente**

#### **4.4.5 Efeito da Salinidade e do Teor de Solvente**

A Figura 20 mostra a influência da salinidade e do Teor de  $C_{5+}$  sobre o TPH. Observa-se que, para quantidades de solvente muito altas, há o aumento significativo do TPH, demonstrando que existe uma forte influência do solvente na variável resposta. Já a salinidade apresenta uma influência discreta no TPH, dentro da faixa estudada. Foi observado também que não se deve trabalhar com quantidades de solvente muito alta, pois o  $C_{5+}$ , aumenta a concentração de hidrocarbonetos na fase aquosa, devido à sua solubilidade em água, podendo aumentar o TPH residual do sistema.



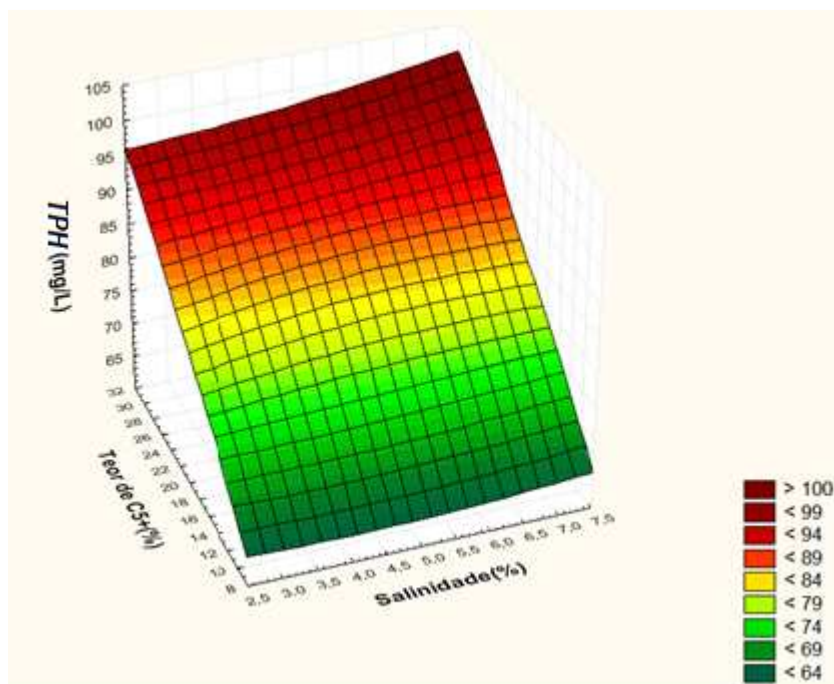


Figura 20 - TPH em função da Salinidade e Teor de C5+ mantendo-se constante a temperatura e o BSW

A Figura 21 evidencia novamente que o BSW não influencia significativamente no TPH. O aumento do teor de solvente aumenta significativamente o TPH, à medida que o BSW decresce.

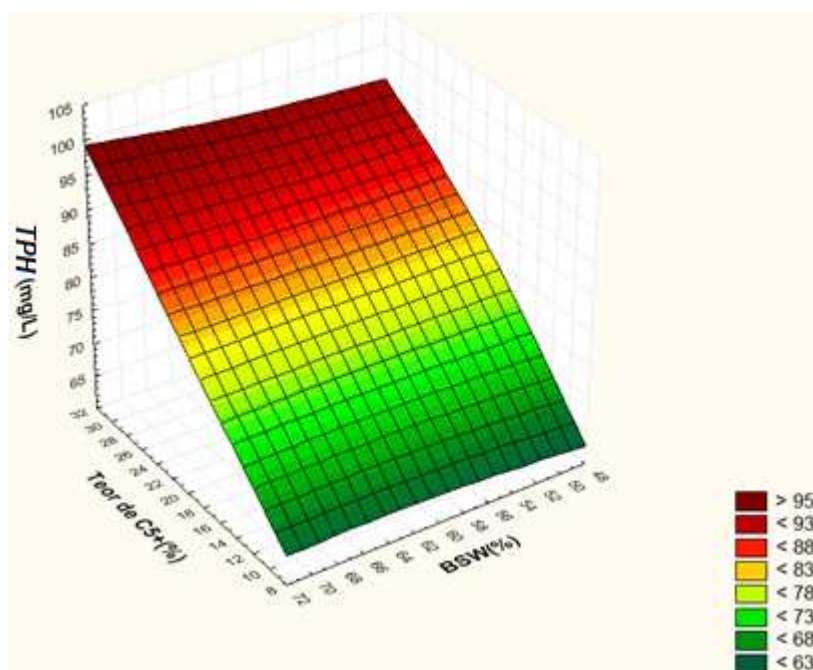


Figura 21 - TPH em função do Teor de C5+ e mantendo-se constante a salinidade e a temperatura



#### 4.5 Eficiência da remoção dos hidrocarbonetos com a adição do C<sub>5+</sub>

As Figuras 22 a 25 mostram o coeficiente de distribuição do *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano e *n*-octano, respectivamente, presentes no sistema. Pode-se observar que o uso do solvente recupera os hidrocarbonetos da mistura, e pode servir como meio de quebrar emulsões. A Figura 22 mostra uma dependência linear do coeficiente de distribuição do *n*-pentano com relação à temperatura e à salinidade. Em temperaturas mais baixas o coeficiente de distribuição aumenta, demonstrando que o processo de extração deve ser realizado nos valores próximo ou menores ao limite inferior da faixa de estudo. O mesmo comportamento acontece para o *n*-hexano, como mostra a Figura 23. As Figuras 24 e 25 são as superfícies de resposta para o comportamento do coeficiente de distribuição para o *n*-heptano e o *n*-octano. Pode-se observar que as curvas geradas apresentam comportamento semelhante entre si, ou seja, ambas apresentam uma região de máximo em salinidades próximas a 4,5 % e temperaturas em torno de 30°C. Este fato precisa ser melhor estudado, a fim de se descobrir suas reais causas.

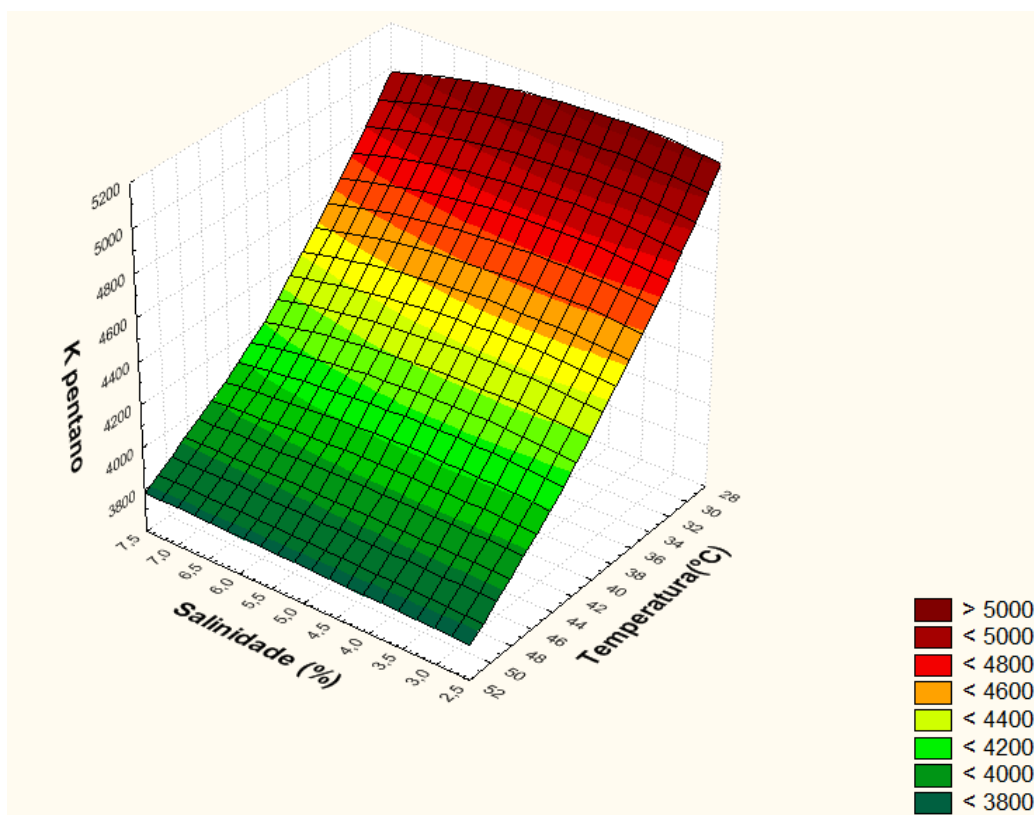


Figura 22 - Coeficiente de distribuição do *n*-pentano em função da temperatura e salinidade

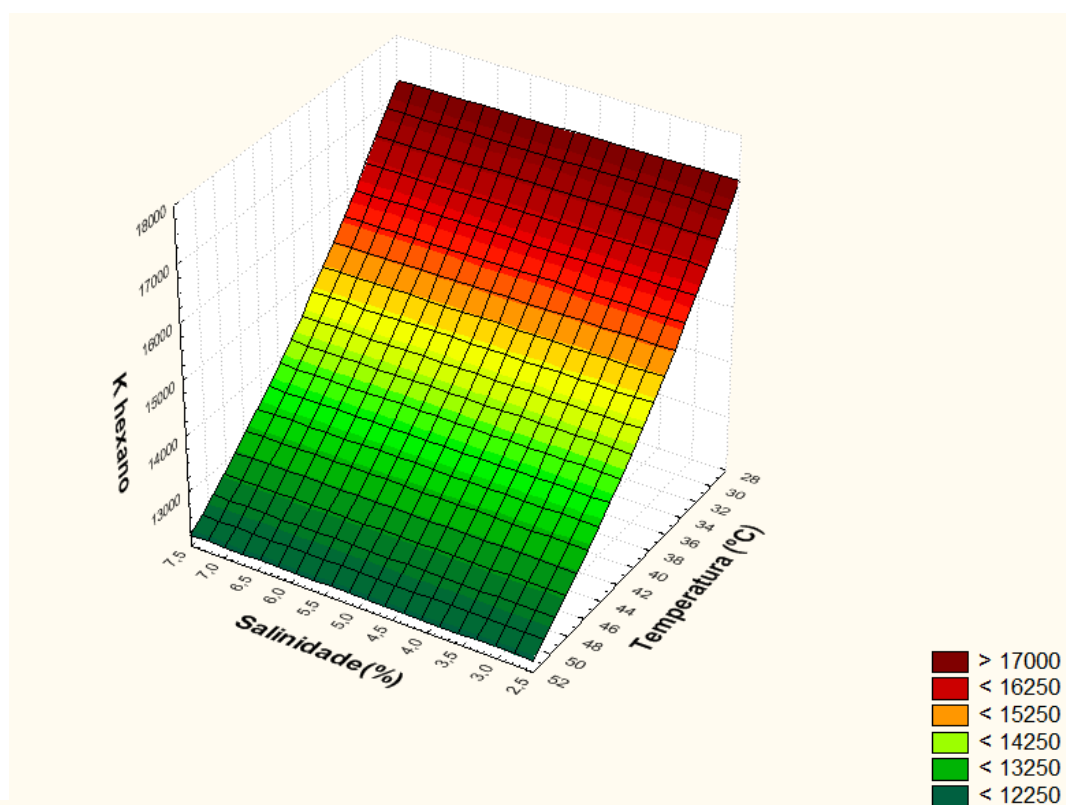


Figura 23 - Coeficiente de distribuição do *n*-hexano em função da temperatura e salinidade

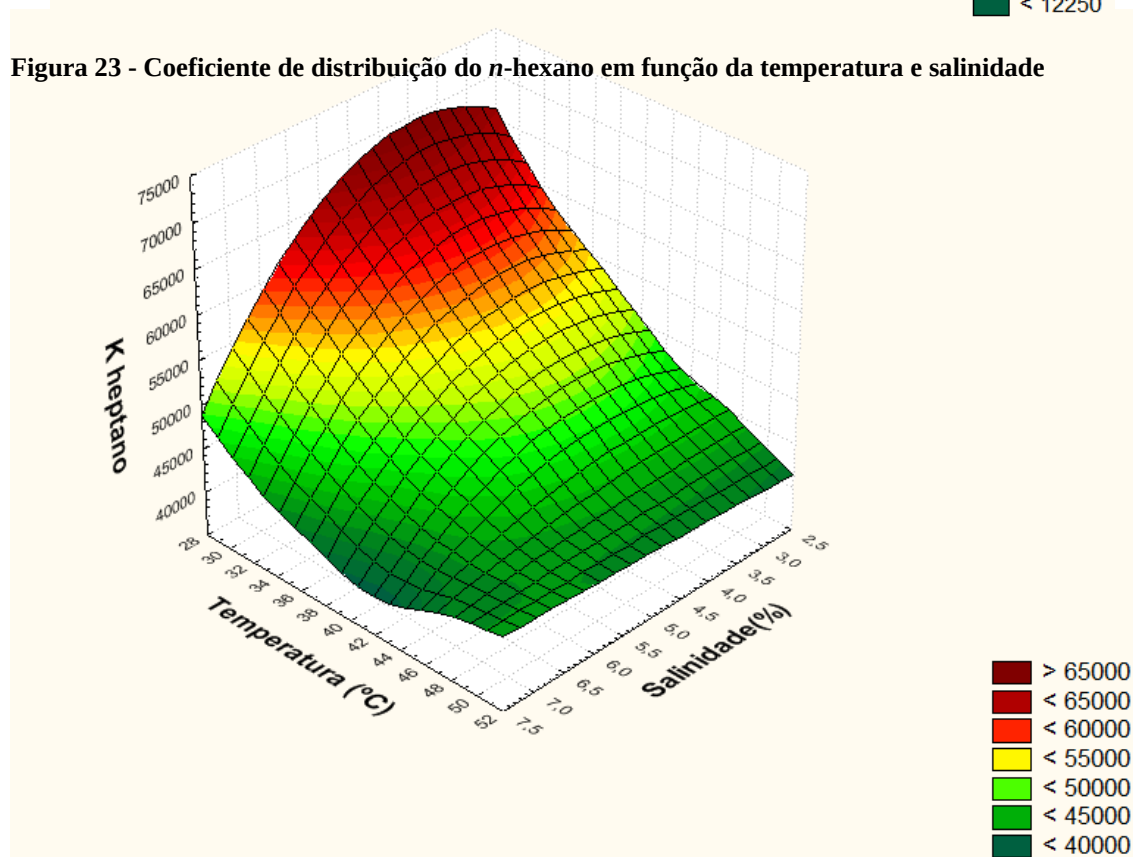
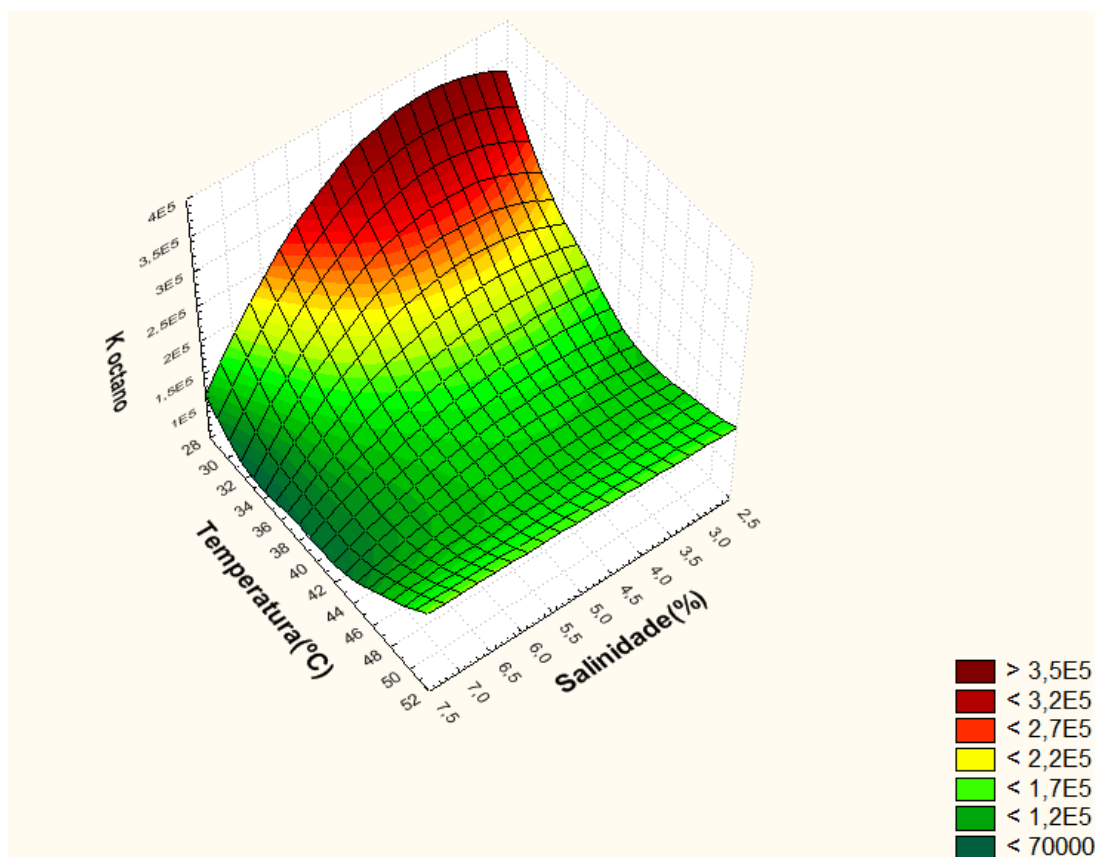


Figura 24 - Coeficiente de distribuição do *n*-heptano em função da temperatura e salinidade



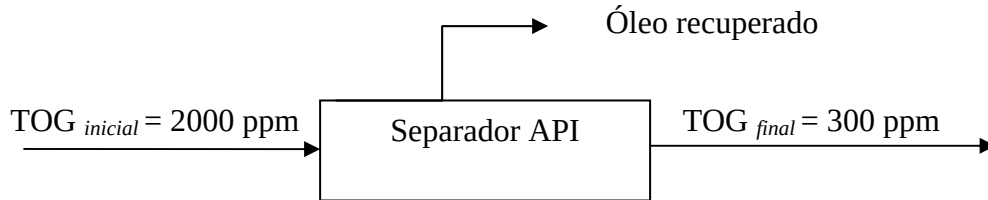
**Figura 25 - Coeficiente de distribuição do n-Octano em função da temperatura e salinidade**

Através das superfícies de resposta mostradas pode-se observar que o coeficiente de distribuição aumenta, à medida que o número de carbonos na cadeia carbônica cresce, esperando-se que, para hidrocarbonetos mais pesados, o comportamento seja análogo aos hidrocarbonetos estudados neste trabalho.

#### **4.6 Comparação do processo hipotético (presente estudo) com a separação em flotador API**

Para efeitos de comparação entre os diversos processos, foi realizado nesta etapa o cálculo do índice de recuperação (IR) para o processo hipotético estudado no presente trabalho, com o processo convencional para tratamento de água produzida. Nos fluxogramas esquemáticos para cada processo constam o TOG inicial da água produzida e o TOG final após cada tratamento.

Para o processo convencional de tratamento de água produzida os dados de TOG inicial e final foram retirados da Tabela 5 mostra o fluxograma esquemático do processo convencional de tratamento da água produzida realizado no campo de Sergipe-Terra, logo abaixo temos o cálculo do índice de recuperação (IR) para este processo.

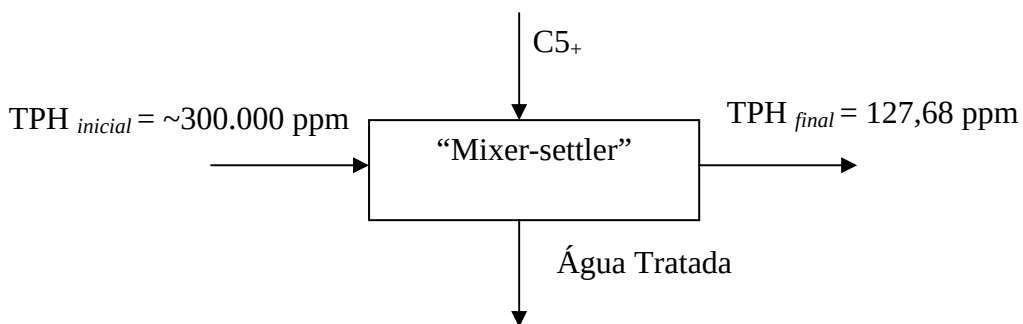


**Figura 26 - Fluxograma esquemático da etapa do processo convencional**

Cálculo do IR:

$$IR = \frac{(2000 - 300)}{2000} \times 100 = 85\%$$

Para o processo hipotético (presente estudo) esquematizado na Figura 27, onde é adicionado o condensado de gás natural, foram utilizados valores de TOG inicial na ordem de ~300.000 ppm. O índice de recuperação foi calculado a partir da situação mais crítica, ou seja o ensaio onde se obteve o maior valor de TPH que foi o valor de 127,68 ppm.



**Figura 27 - Fluxograma esquemático para o processo hipotético (presente estudo)**

Cálculo do IR:

$$IR = \frac{(300\,000 - 127,68)}{300\,000} \times 100 = 99,95\%$$

Através do cálculo do IR para ambos os processos citados, foi constatada a eficiência em se utilizar o condensado de gás natural (C5+) como alternativa para incrementar a separação óleo-água.

### 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 Conclusões

O processo de extração por solvente, utilizando o condensado de gás natural (C5+) mostrou-se eficiente e poderá ser utilizado para geração de efluentes aquosos mais facilmente tratáveis devido ao menor TPH, reduzindo significativamente as perdas de óleo nas etapas de produção e processamento primário e reduzindo os impactos ambientais da produção de petróleo.

No estudo do equilíbrio líquido-líquido foi possível constatar que o C5+ mostra-se eficiente na recuperação de hidrocarbonetos presentes na água produzida, sendo possível até ser utilizado como meio de quebrar emulsões.

A validação da modelagem termodinâmica utilizando um sistema com dados experimentais disponível na literatura, demonstrou que o modelo de Kikic *et.al* (1991) com as adaptações propostas pela autora do presente trabalho apresentou-se satisfatório para a predição do equilíbrio líquido-líquido objeto desse estudo, obtendo-se desvios médios quadráticos em torno de 6,5%.

O programa computacional desenvolvido mostrou-se viável para prever o equilíbrio líquido-líquido de fases relacionado ao processo de separação óleo – água em presença de eletrólitos fortes, simulando situações reais inerentes à indústria do petróleo.

Através do modelo empírico obtido foi possível verificar a influência de todos os fatores sobre a variável resposta TPH no processo de extração. A temperatura e o teor de solvente foram as variáveis que mais fortemente influenciaram no TPH da fase aquosa resultante.

O modelo empírico obtido também mostra que, para se minimizar o TPH, deve-se trabalhar numa faixa de teor de solvente que não seja alta, aliada a temperaturas de trabalho baixas em salinidade em nível alto. Além disso, pode-se observar que existe uma combinação

de efeitos entre teor do solvente e temperatura. Foi possível verificar o efeito “*salting-out*” no sistema estudado.

O uso de modelos matemáticos para simulação do ELL proporciona a predição do comportamento das fases podendo-se prever os resultados do processo de separação sem a necessidade de realização dos experimentos.

## 5.2 Sugestões para Estudos Posteriores

A nova abordagem utilizada neste trabalho foi desenvolvida devido à ausência de dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido para soluções que contemplam hidrocarbonetos leves, tais como *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano e *n*-octano que estão presentes na água produzida, verificando-se a influência da multiplicidade de hidrocarbonetos. A partir disso foi realizado um estudo de aplicabilidade do modelo de KIKIC *et.al* (1991) com adaptações sugeridas nesse trabalho obtendo resultados satisfatórios.

A seguir são apresentadas algumas sugestões a fim de complementar e melhorar este estudo:

- Realizar experimentos de equilíbrio líquido-líquido, a fim de se obter as concentrações de hidrocarbonetos em cada fase e realizar uma comparação com os dados simulados;
- Realizar simulações dentro de outras faixas de operação das variáveis estudadas, de modo a verificar se as alterações dos níveis das variáveis irão influenciar significativamente no processo;
- Aplicar técnicas de otimização para determinar o ponto ótimo do processo de extração por solvente, a fim de obter o menor TPH possível;
- Verificar a influência dos parâmetros de interação energética nos resultados através de sistemas disponíveis na literatura desde que contenham mesmo grupos funcionais;
- Aprofundar os conhecimentos da utilização de modelos que contenham eletrólitos e verificar os efeitos em sistemas contendo água produzida de petróleo;

- Incluir hidrocarbonetos mais pesados, presentes no petróleo, a fim de realizar um estudo preliminar de recuperação de borras oleosas.

### 6 REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J.M. **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.** AIChE Journal, v.21, n° 1, pg. 116-128, 1975.

AQUINO, E.V., **Equilíbrio líquido-líquido em sistema de análise em fluxo monossegmentado: investigação sobre o efeito da composição da fase orgânica e do ligante extrator.** Tese de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas, SP, 2000.

ARCE, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A., **Liquid-liquid equilibria for butyl tert-butyl ether + (methanol or ethanol) + water at several temperatures.** Fluid Phase Equilibria, v. 224, pg.185-192, 2004.

AYRES, R. C.; PARKER, M., **Produced Water Waste Management: Technical Report Canadian Association of Petroleum Producers,** 2001.

BARDER, M. S. H., **Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations,** 2006.

BONDI, A., **Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses.** Wiley, New York, 1968.

BROOKMAN, G.T., FLANAGAN, M., KEBE, J.O., **Literature survey: Hydrocarbon solubility and attenuation mechanisms.** American Petroleum Institute. Publication n.4414, Washington, 1985.

CAMPOS, O., L.,A., RABELO, S.,T., SANTOS, O., R., MELO, V., L., F., R., **Produção mais limpa na indústria de petróleo: O caso da água produzida no campo de Carmópolis/SE.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, Brasil: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Set, 2005.

CEHRELI, S.; ÖZMEN, D.; DRAMUR, U., **Liquid-liquid equilibria of water + 1-propanol + solvent at T = 298,2 K.** Fluid Phase Equilibria, v. 239, pg. 156-160, 2006.



COLLINS, A. G., **Geochemistry of Oilfield Waters**, Elsevier Scientific Publ., pg. 496, 1975.

CÔRTEZ, M.,A.,H., **Remoção de Sulfetos da Água Produzida na exploração de Petróleo por processos oxidativos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe - UFS, São Cristóvão, SE, 2009.

COUTINHO, R. C. C., **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**. Dissertação de Mestrado, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

CUNHA, R., E.,P., **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação de Mestrado da Universidade Tiradentes (UNIT): Aracaju, 2007.

DERR, E. L., DEAL, C. H., **Analytical Solution of Groups: Correlations of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters**. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., v. 32, pg. 44-51, 1969.

ERDAKOS, G.B., ASHER, W. E., SEINFELD, J. H. PANKOW, J. F. **Prediction of activity coefficients in liquid aerosol particles containing organic compounds, dissolved inorganic salts, and water—Part 1: Organic compounds and water by consideration of short- and long-range effects using X-UNIFAC.1**. Atm. Environment, v. 38, p. 6410-6421, 2006.

FONSECA, R. M. R., **A importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo**. Monografia apresentada para obtenção do título de especialista: Universidade Federal de Sergipe-UFS, São Cristóvão, 1999.

FREDENSLUND, A., JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. **Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures**. AIChE Journal, v.21. nº6, pg.1086-1098, 1975.

FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. **Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC**. Elsevier, Amsterdam (1977).

GABARDO, I., T., **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese de doutorado – PPGQ/UFRN. Rio Grande do Norte, RN, 2007.

GHANADZADEH, H., GHANADZADEH, A., BAHRPAIMA, K., **Measurement and prediction of tie-line data for mixtures of (water+1-propanol+diisopropyl ether):LLE diagrams as a function of temperature.** Fluid Phase Equilibria, v.277, pg. 126-130, 2009.

GMEHLING, J., **Present status and potential of group contribution methods for process development,** Journal Chemical Thermodynamics, v. 41, pg. 731-747, 2009.

GOMES, E. A., **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton,** Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, UNIT, Aracaju, 2009.

GUGGNHEIM, E.A. **Mixtures.** Oxford: Clarendon Press, 1952.

HOOPER, H.H., MICHEL, S., PRAUSNITZ, J.M., **Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for some Water-Organic Liquid Systems in the Region 20-250°C.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 27, pg. 2182-2187, 1988.

HUNT, J. M., **Petroleum Geochemistry and geology.** Ed. W.H.,Freeman and Company, 2<sup>a</sup> Ed., pg. 743, New York, 1995.

KIKIC, I., FERMEGLIA, M., RASMUSSEN, P., **UNIFAC Prediction of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent Salt Systems.** Chemical Engineering Science, v.46, n. 11, pg. 2775-2780, 1991.

LEWIS, G.N., RANDALL, M., **Thermodynamics,** revised by K.S. Pitzer e L. Brewer. 2 ed., New York, McGraw-Hill, 1961.

LOHMANN, J., JOH, R., GMEHLING, J., **From UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund).** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 40, pg. 957-964, 2001.

MACEDO, E.A., SKOVBOG, P., RASMUSSEN, P., **Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures.** Chemical Engineering Science, v.45, n. 4, pg. 875-882, 1990.

MADURO, R.,M., **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas nicotina+água+extratante.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2005.

MODELL, M., REID, R.C., **Thermodynamic and its applications**. Englewoods Cliffs: Prentice-Hall, pg. 450, 1983.

MORAIS, A. L. F., **Projeto por computador de extrator líquido-líquido**. Tese de Doutorado, UNICAMP, São Paulo, 2001.

OGP, 2005. The Internacional Association of Oil & Gas Producers. **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment**. Report 364, pg. 36, Fevereiro, 2005.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., **The Biomarker Guide, Vol. 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. Cambridge University Press, 2ª Ed, Cambridge, UK, pg. 471, 2005.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. McGraw-Hill, 1999.

PRAUSNITZ, J.M., TAVARES, F.W., **Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria for Standard Chemical Engineering Operations**. Aiche Journal, v.50, n. 4, pg. 739-761, 2004.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice Hall. 3ªEd. New Jersey, 1999.

ROSA, J. J., **Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas**. Escola de Engenharia. XIX Prêmio Jovem Cientista: Água - Fonte da Vida : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

SANDLER, S.I., **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York:M. Dekker, 1993.

SANTANA, C. R., **Tratamento da água produzida através do processo de flotação utilizando a Moringa Oleífera Lam como coagulante natural**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

SANTOS, A. F. **Descarte de Água Produzida na Bacia de Campos: Uma Análise Econômica**. Dissertação de Mestrado - PPE/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 1999.

SANTOS, G. R., **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos aquosos**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, 1999.

SANTOS, C. P. B., **Tratamento de Borrás Oleosas produzidas pela indústria de petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso – DEQ/UFS, São Cristóvão, 2009.

SCHUHLLI, J., B, **Previsão de equilíbrio liquid-vapor de misturas contendo água-hidrocarboneto-sal**. Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

SENOL, A., **Liquid-liquid equilibria for the system (water + carboxylic acid + chloroform): Thermodynamic modeling**. Fluid Phase Equilibria, v.243, pg. 51-56, 2006.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M.M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7ª Ed., Editora LTC, 2007.

SORENSEN, J. M., MAGNUSSEM, T., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., **Prediction**. Fluid Phase Equilibria, Berkeley, v.4, pg.151-163, 1980.

SOUZA, M. J. B. ,SILVA, A. O. S. , FERNANDES, V. J., ARAÚJO, A. S., **Craqueamento catalítico de uma fração de C5+ do GN utilizando a zeólita HZSM-5**, 2º Congresso Brasileiro de P & D em petróleo e gás, 2003.

UNEP (United Nations Environment Programme), **Determinations of petroleum hydrocarbon in sediments. Reference methods for marine pollution studies**, n.20, pg 97, 1991.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELLCOCK, D.; REDWEIHK, R. J., **A White Paper Describing Produced water From Production of Crude Oil , Natural Gas, and Coal Bed Methane**. U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory, 2004.

WIEDEMAN, A. (s.d.). **Regulation of Produced Water by the U.S. Environmental Protection Agency**. Injeção de Água: Artigos Seleccionados, Petrobras.

YAWS, C. L. **Chemical Properties Handbook – Physical, Thermodynamic, Environment, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals**. McGraw-Hill, 1999.

## APÊNDICE A

### Cálculo do *Total Petroleum Hydrocarbon* (TPH) em mg/L na fase aquosa

O cálculo do TPH residual em mg/L na fase aquosa foi realizado com base no somatório das frações molares dos hidrocarbonetos nesta fase multiplicado pela densidade da mistura, conforme mostrado abaixo.

$$\text{TPH (mg/L)} = \sum X_i^{\text{II}} \cdot \rho_{\text{mistura}} \quad (\text{A.1})$$

Para isto foi necessária a utilização das relações de balanço de massa, onde se levou em consideração a solubilidade do sal (NaCl) na água na fase aquosa através dos resultados obtidos no equilíbrio líquido-líquido e relações de densidade de mistura. Levando-se em consideração que a densidade de uma solução de NaCl é de 3,87 g/cm<sup>3</sup> e a da água é de 1,0 g/cm<sup>3</sup>, chegou-se à seguinte equação aproximada:

$$\rho_{\text{mistura}} = \rho_{\text{NaCl}}(1 - \varepsilon) + \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varepsilon \quad (\text{A.2})$$

Sendo:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + S \cdot \frac{1}{\rho_{\text{NaCl}}}} \quad (\text{A.3})$$

O valor de S, expresso em gNaCl/gH<sub>2</sub>O, é dado pela seguinte relação:

$$S = \left[ \frac{X_i^{\text{II}}(\text{NaCl})}{X_i^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})} \right] \left( \frac{MM_{\text{NaCl}}}{MM_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (\text{A.4})$$

Para uma melhor compreensão da utilização dessas expressões tem-se a seguir um exemplo prático para o cálculo do TPH. Tendo posse dos resultados das frações molares de equilíbrio de hidrocarbonetos na fase aquosa obtidos através da simulação como mostrado abaixo, procedeu-se da seguinte forma:

| Simulação 1 |          |          |            |
|-------------|----------|----------|------------|
|             | $Z_i$    | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|             | $100Z_i$ | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano     | 4,2076   | 23,8848  | 0,0048     |
| Hexano      | 5,2260   | 20,0099  | 0,0012     |
| Heptano     | 4,5441   | 25,8176  | 0,0004     |
| Octano      | 5,3148   | 30,1980  | 0,0001     |
| Água        | 81,6272  | 0,0897   | 99,0427    |
| NaCl        | 0,7834   | 0,0000   | 0,9507     |

$x_i^I$  – Fração molar na fase oleosa;  $x_i^{II}$  - Fração molar na fase aquosa

Primeiramente foi realizado o cálculo da solubilidade do sal na fase aquosa contendo hidrocarbonetos, através da relação (A.4) onde:

$$S = \left( \frac{0,9507}{99,0427} \right) \left( \frac{58,5}{18} \right) = 0,03119 \text{ gNaCl/gH}_2\text{O}$$

Substituindo esse valor na expressão (A.3) tem-se que:

$$\varepsilon = 0,9920$$

Para o cálculo da densidade da mistura utilizou-se a expressão (A.2) ( $\rho_{mistura} = 1022,25 \text{ g/L}$ ).

$\sum X_i^{II} = 0,0065$  é o somatório das frações molares de equilíbrio dos hidrocarbonetos na fase aquosa.

Substituindo os valores acima na expressão (A.1) obtém-se o TPH:

$$\text{TPH( mg/L)} = 66,76$$

## APÊNDICE B

### Resultados das Simulações

|         | Simulação 1  |           |            | Simulação 2  |           |            | Simulação 3  |           |            | Simulação 4  |           |            | Simulação 5  |           |            |
|---------|--------------|-----------|------------|--------------|-----------|------------|--------------|-----------|------------|--------------|-----------|------------|--------------|-----------|------------|
|         | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ |
|         | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  |
| Pentano | 4,2076       | 23,8848   | 0,0048     | 2,9797       | 23,8768   | 0,0049     | 2,0047       | 23,8641   | 0,0049     | 6,1813       | 32,0041   | 0,0065     | 4,4040       | 31,9958   | 0,0065     |
| Hexano  | 5,2260       | 20,0099   | 0,0012     | 2,4946       | 20,0099   | 0,0012     | 1,6783       | 20,0101   | 0,0012     | 3,4500       | 17,8735   | 0,0010     | 2,4580       | 17,8741   | 0,0010     |
| Heptano | 4,5441       | 25,8176   | 0,0004     | 3,2181       | 25,8209   | 0,0004     | 2,1651       | 25,8260   | 0,0004     | 4,4505       | 23,0608   | 0,0004     | 3,1709       | 23,0643   | 0,0004     |
| Octano  | 5,3148       | 30,1980   | 0,0001     | 3,7639       | 30,2028   | 0,0001     | 2,5323       | 30,2101   | 0,0001     | 5,2053       | 26,9733   | 0,0001     | 3,7086       | 26,9774   | 0,0001     |
| Água    | 81,6272      | 0,0897    | 99,0427    | 86,7112      | 0,0897    | 99,0427    | 90,7483      | 0,0897    | 99,0424    | 79,9453      | 0,0884    | 99,0412    | 85,4382      | 0,0884    | 99,0412    |
| NaCl    | 0,7834       | 0,0000    | 0,9507     | 0,8322       | 0,0000    | 0,9507     | 0,8710       | 0,0000    | 0,9510     | 0,7673       | 0,0000    | 0,9508     | 0,8200       | 0,0000    | 0,9507     |
|         | Simulação 6  |           |            | Simulação 7  |           |            | Simulação 8  |           |            | Simulação 9  |           |            | Simulação 10 |           |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ |
|         | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  |
| Pentano | 2,9772       | 31,9819   | 0,0065     | 8,0754       | 38,5592   | 0,0079     | 5,7870       | 38,5488   | 0,0079     | 3,9307       | 38,5360   | 0,0079     | 4,2570       | 23,8850   | 0,0048     |
| Hexano  | 1,6617       | 17,8758   | 0,0010     | 3,3804       | 16,1499   | 0,0010     | 2,4225       | 16,1503   | 0,0009     | 1,6454       | 16,1521   | 0,0010     | 3,5640       | 20,0101   | 0,0012     |
| Heptano | 2,14360      | 23,0693   | 0,0004     | 4,36000      | 20,8342   | 0,0001     | 3,1250       | 20,8388   | 0,0003     | 2,1225       | 20,8433   | 0,0004     | 4,5976       | 25,8180   | 0,0004     |
| Octano  | 2,50710      | 26,9845   | 0,0001     | 5,10020      | 24,3713   | 0,0001     | 3,6550       | 24,3747   | 0,0001     | 2,4825       | 24,3812   | 0,0001     | 5,3772       | 30,1978   | 0,0001     |
| Água    | 89,84770     | 0,0884    | 99,0413    | 78,33130     | 0,0853    | 99,0402    | 84,2021      | 0,0874    | 99,0400    | 88,9648      | 0,0874    | 99,0400    | 80,8830      | 0,0890    | 98,3861    |
| NaCl    | 0,86230      | 0,00000   | 0,9506     | 0,75180      | 0,0000    | 0,9508     | 0,8081       | 0,0000    | 0,9506     | 0,8539       | 0,00000   | 0,9507     | 1,3211       | 0,00000   | 1,6073     |
|         | Simulação 11 |           |            | Simulação 12 |           |            | Simulação 13 |           |            | Simulação 14 |           |            | Simulação 15 |           |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$   | $x_i^{II}$ |
|         | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  | 100 $Z_i$    | 100 $x_i$ | 100 $x_i$  |
| Pentano | 3,0169       | 23,8771   | 0,0048     | 2,0309       | 23,8651   | 0,0048     | 6,2524       | 31,7620   | 0,0081     | 4,4582       | 31,9962   | 0,0065     | 3,0158       | 31,9829   | 0,0065     |
| Hexano  | 2,5258       | 20,0103   | 0,0012     | 1,7003       | 20,0113   | 0,0012     | 3,4897       | 17,7405   | 0,0014     | 2,4883       | 17,8744   | 0,0011     | 1,6832       | 17,8755   | 0,0011     |
| Heptano | 3,25830      | 25,8209   | 0,0004     | 2,19340      | 25,8264   | 0,0004     | 4,50170      | 22,8902   | 0,0005     | 3,20990      | 23,0640   | 0,0004     | 2,1714       | 23,0694   | 0,0004     |
| Octano  | 3,81090      | 30,2026   | 0,0001     | 2,56540      | 30,2104   | 0,0001     | 5,26520      | 26,7742   | 0,0002     | 3,75430      | 26,9776   | 0,0001     | 2,5396       | 26,9844   | 0,0001     |
| Água    | 85,98350     | 0,0890    | 98,3862    | 90,03910     | 0,0868    | 98,3862    | 79,19730     | 0,1026    | 98,5584    | 84,70580     | 0,0877    | 98,3846    | 89,1340      | 0,0877    | 98,3848    |
| NaCl    | 1,40440      | 0,0000    | 1,6072     | 1,4707       | 0,0000    | 1,6072     | 1,2936       | 0,0000    | 1,4315     | 1,3836       | 0,0000    | 1,6073     | 1,4559       | 0,0000    | 1,6071     |

|         | Simulação 16 |          |            | Simulação 17 |          |            | Simulação 18 |          |            | Simulação 19 |          |            | Simulação 20 |          |            |
|---------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 8,1663       | 38,5578  | 0,0079     | 5,8572       | 38,5503  | 0,0079     | 3,9811       | 38,5363  | 0,0079     | 4,3088       | 23,8904  | 0,0049     | 3,0551       | 23,8781  | 0,0048     |
| Hexano  | 3,4185       | 16,1495  | 0,0010     | 2,4518       | 16,1502  | 0,0009     | 1,6665       | 16,1519  | 0,0010     | 3,6064       | 20,0090  | 0,0012     | 2,5577       | 20,0101  | 0,0012     |
| Heptano | 4,4098       | 20,8358  | 0,0004     | 3,1628       | 20,8385  | 0,0003     | 2,1498       | 20,8437  | 0,0004     | 4,6522       | 25,8162  | 0,0005     | 3,2995       | 25,8209  | 0,0004     |
| Octano  | 5,1577       | 24,3706  | 0,0001     | 3,6992       | 24,3743  | 0,0001     | 2,5144       | 24,3813  | 0,0001     | 5,4412       | 30,1961  | 0,0002     | 3,8591       | 30,2026  | 0,0001     |
| Água    | 77,5804      | 0,0863   | 98,3833    | 83,4654      | 0,0867   | 98,3835    | 88,2469      | 0,0867   | 98,3835    | 80,1211      | 0,0883   | 97,7103    | 85,2375      | 0,0883   | 97,7107    |
| NaCl    | 1,2672       | 0,0000   | 1,6074     | 1,3633       | 0,0000   | 1,6072     | 1,4414       | 0,0000   | 1,6071     | 1,8715       | 0,0000   | 2,2828     | 1,9911       | 0,0000   | 2,2828     |
|         | Simulação 21 |          |            | Simulação 22 |          |            | Simulação 23 |          |            | Simulação 24 |          |            | Simulação 25 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 2,0579       | 23,8659  | 0,0048     | 6,3252       | 32,0053  | 0,0065     | 4,5137       | 31,9968  | 0,0065     | 3,0554       | 31,9840  | 0,0065     | 8,2594       | 38,5585  | 0,0079     |
| Hexano  | 1,7229       | 20,0113  | 0,0012     | 3,5303       | 17,8737  | 0,0010     | 2,5193       | 17,8747  | 0,0010     | 1,7053       | 17,8756  | 0,0010     | 3,4574       | 16,1493  | 0,0009     |
| Heptano | 2,2225       | 25,8255  | 0,0004     | 4,5541       | 23,0611  | 0,0004     | 3,2499       | 23,0642  | 0,0004     | 2,1999       | 23,0694  | 0,0004     | 4,4601       | 20,8360  | 0,0004     |
| Octano  | 2,5994       | 30,2090  | 0,0001     | 5,3264       | 26,9732  | 0,0001     | 3,8010       | 26,9773  | 0,0001     | 2,5729       | 26,9839  | 0,0001     | 5,2164       | 24,3702  | 0,0001     |
| Água    | 89,3111      | 0,0883   | 97,7108    | 78,4318      | 0,0866   | 97,7090    | 83,9550      | 0,0870   | 97,7092    | 88,4016      | 0,0870   | 97,7093    | 76,8124      | 0,0860   | 97,7078    |
| NaCl    | 2,0862       | 0,0000   | 2,2826     | 1,8321       | 0,0000   | 2,2829     | 1,9611       | 0,0000   | 2,2827     | 2,0650       | 2,2826   | 2,2826     | 1,7943       | 0,0000   | 2,2830     |
|         | Simulação 26 |          |            | Simulação 27 |          |            | Simulação 28 |          |            | Simulação 29 |          |            | Simulação 30 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 5,9291       | 38,5506  | 0,0079     | 4,0327       | 38,5371  | 0,0079     | 4,2076       | 23,8777  | 0,0055     | 2,9797       | 23,8687  | 0,0055     | 0,0200       | 4,3764   | 0,0028     |
| Hexano  | 2,4819       | 16,1501  | 0,0009     | 1,6881       | 16,1519  | 0,0009     | 3,5226       | 20,0057  | 0,0014     | 2,4946       | 20,0057  | 0,0014     | 0,0168       | 3,6664   | 0,0007     |
| Heptano | 3,2017       | 20,8387  | 0,0004     | 2,1777       | 20,8439  | 0,0004     | 4,5441       | 25,8128  | 0,0005     | 3,2181       | 25,8166  | 0,0005     | 0,02165      | 47,3063  | 0,0029     |
| Octano  | 3,7447       | 24,3745  | 0,0001     | 2,5470       | 24,3811  | 0,0001     | 5,3148       | 30,1928  | 0,0002     | 3,76390      | 30,1981  | 0,0005     | 0,02532      | 5,5327   | 0,0001     |
| Água    | 82,7106      | 0,0860   | 97,7079    | 87,5103      | 0,0861   | 97,7081    | 81,6272      | 0,1110   | 99,0417    | 86,71120     | 0,1110   | 99,0418    | 0,90748      | 38,8051  | 99,0063    |
| NaCl    | 1,9321       | 0,0000   | 2,2828     | 2,0442       | 0,0000   | 2,2826     | 0,7834       | 0,0000   | 0,9508     | 0,83220      | 0,0000   | 0,9507     | 0,00871      | 0,3130   | 0,9871     |



|         | Simulação 31 |          |            | Simulação 32 |          |            | Simulação 33 |          |            | Simulação 34 |          |            | Simulação 35 |          |            |
|---------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 6,1813       | 31,9952  | 0,0074     | 4,4040       | 31,9859  | 0,0074     | 2,9772       | 31,9702  | 0,0074     | 8,0754       | 38,5499  | 0,0090     | 5,7870       | 38,5376  | 0,0090     |
| Hexano  | 3,4500       | 17,8699  | 0,0012     | 2,4580       | 17,8706  | 0,0012     | 1,6617       | 17,8724  | 0,0012     | 3,3804       | 16,1472  | 0,0011     | 2,4225       | 16,1473  | 0,0011     |
| Heptano | 4,4505       | 23,0568  | 0,0004     | 3,17090      | 23,0606  | 0,0005     | 2,1436       | 23,0664  | 0,0005     | 4,3600       | 20,8303  | 0,0004     | 3,1250       | 20,8356  | 0,0004     |
| Octano  | 5,2053       | 26,9688  | 0,0001     | 3,70860      | 26,9735  | 0,0001     | 2,5071       | 26,9816  | 0,0001     | 5,1002       | 20,8303  | 0,0001     | 3,6550       | 24,3713  | 0,0001     |
| Água    | 79,9453      | 0,1094   | 99,0400    | 85,4382      | 0,1094   | 99,0401    | 89,8477      | 0,1094   | 99,0401    | 78,3313      | 0,1045   | 99,0385    | 84,2021      | 0,1081   | 99,0387    |
| NaCl    | 0,7673       | 0,0000   | 0,9508     | 0,8200       | 0,0000   | 0,9507     | 0,8623       | 0,0000   | 0,9506     | 0,7518       | 0,0000   | 0,9508     | 0,8081       | 0,0000   | 0,9507     |
|         | Simulação 36 |          |            | Simulação 37 |          |            | Simulação 38 |          |            | Simulação 39 |          |            | Simulação 40 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 3,9307       | 38,5231  | 0,0090     | 4,2570       | 23,8780  | 0,0055     | 3,0169       | 23,8691  | 0,0055     | 2,0309       | 23,8555  | 0,0055     | 6,2524       | 31,9956  | 0,0074     |
| Hexano  | 1,6454       | 16,1493  | 0,0011     | 3,5640       | 20,0059  | 0,0014     | 2,5258       | 20,0061  | 0,0014     | 1,7003       | 20,0071  | 0,0014     | 3,4897       | 17,8700  | 0,0012     |
| Heptano | 2,1225       | 20,8408  | 0,0004     | 4,5976       | 25,8133  | 0,0005     | 3,2583       | 25,8166  | 0,0005     | 2,1934       | 25,8227  | 0,0005     | 4,5017       | 23,0568  | 0,0005     |
| Octano  | 2,4825       | 24,3787  | 0,0001     | 5,3772       | 30,1926  | 0,0002     | 3,8109       | 30,1980  | 0,0002     | 2,5654       | 30,2068  | 0,0002     | 5,2652       | 26,9689  | 0,0002     |
| Água    | 88,9648      | 0,1081   | 99,0386    | 80,8830      | 0,1101   | 98,3851    | 85,9835      | 0,1101   | 98,3852    | 90,0391      | 0,1079   | 98,3852    | 79,1973      | 0,1086   | 98,3833    |
| NaCl    | 0,8539       | 0,0000   | 0,9507     | 1,3211       | 0,0000   | 1,6074     | 1,4044       | 0,0000   | 1,6072     | 1,4707       | 0,0000   | 1,6072     | 1,2936       | 0,0000   | 1,6074     |
|         | Simulação 41 |          |            | Simulação 42 |          |            | Simulação 43 |          |            | Simulação 44 |          |            | Simulação 45 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 4,4582       | 31,9864  | 0,0074     | 3,0158       | 31,9713  | 0,0074     | 8,1663       | 38,5477  | 0,0090     | 5,8572       | 38,5392  | 0,0090     | 3,9811       | 38,5235  | 0,0090     |
| Hexano  | 2,4883       | 17,8710  | 0,0012     | 1,6832       | 17,8721  | 0,0012     | 3,4185       | 16,1464  | 0,0011     | 2,4518       | 16,1472  | 0,0011     | 1,6665       | 16,1491  | 0,0011     |
| Heptano | 3,2099       | 23,0603  | 0,0005     | 21,7140      | 23,0665  | 0,0005     | 4,4098       | 20,8323  | 0,0004     | 3,1628       | 20,8354  | 0,0004     | 2,1498       | 20,8412  | 0,0004     |
| Octano  | 3,7543       | 26,9738  | 0,0002     | 25,3960      | 26,9815  | 0,0002     | 5,1577       | 0,2437   | 0,0001     | 3,6992       | 24,3709  | 0,0001     | 2,5144       | 24,3789  | 0,0001     |
| Água    | 84,7058      | 0,1086   | 98,3834    | 89,1340      | 0,1086   | 98,3836    | 77,5804      | 0,0011   | 98,3819    | 83,4654      | 0,1073   | 98,3821    | 88,2469      | 0,1073   | 98,3822    |
| NaCl    | 1,3836       | 0,0000   | 1,6073     | 1,4559       | 0,0000   | 1,6072     | 1,2672       | 0,0000   | 1,6074     | 1,3633       | 0,0000   | 1,6073     | 1,4414       | 0,0000   | 1,6071     |

|         | Simulação 46 |          |            | Simulação 47 |          |            | Simulação 48 |          |            | Simulação 49 |          |            | Simulação 50 |          |            |
|---------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 4,3088       | 23,8834  | 0,0056     | 3,0551       | 23,8701  | 0,0055     | 2,0579       | 23,8563  | 0,0055     | 6,3252       | 31,9966  | 0,0074     | 4,5137       | 31,9871  | 0,0074     |
| Hexano  | 3,6064       | 20,0048  | 0,0014     | 2,5577       | 20,0059  | 0,0014     | 1,7229       | 20,0072  | 0,0014     | 3,5303       | 17,8702  | 0,0012     | 2,5193       | 17,8712  | 0,0012     |
| Heptano | 4,6522       | 25,8115  | 0,0006     | 3,2995       | 25,8166  | 0,0005     | 2,2225       | 25,8219  | 0,0005     | 4,5541       | 23,0571  | 0,0005     | 3,2499       | 23,0606  | 0,0005     |
| Octano  | 5,4412       | 30,1910  | 0,0003     | 3,8591       | 30,1980  | 0,0002     | 2,5994       | 30,2054  | 0,0002     | 5,3264       | 26,9688  | 0,0002     | 3,8010       | 26,9734  | 0,0002     |
| Água    | 80,1211      | 0,1093   | 97,7093    | 85,2375      | 0,1093   | 97,7097    | 89,3111      | 0,1093   | 97,7098    | 78,4318      | 0,1073   | 97,7078    | 83,9550      | 0,1077   | 97,7080    |
| NaCl    | 1,8715       | 0,0000   | 2,2829     | 1,9911       | 0,0000   | 2,2828     | 2,0862       | 0,0000   | 2,2826     | 1,8321       | 0,0000   | 2,2830     | 1,9611       | 0,0000   | 2,2828     |
|         | Simulação 51 |          |            | Simulação 52 |          |            | Simulação 53 |          |            | Simulação 54 |          |            | Simulação 55 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 3,0554       | 31,9725  | 0,0074     | 8,2594       | 38,5485  | 0,0089     | 5,9291       | 38,5396  | 0,0089     | 4,0327       | 38,5244  | 0,0089     | 4,2076       | 23,8697  | 0,0062     |
| Hexano  | 1,7053       | 17,8723  | 0,0012     | 3,4574       | 16,1462  | 0,0011     | 2,4819       | 16,1471  | 0,0011     | 1,6881       | 16,1491  | 0,0011     | 3,5226       | 20,0007  | 0,0016     |
| Heptano | 2,1999       | 23,0664  | 0,0005     | 4,4601       | 20,8325  | 0,0004     | 3,2017       | 20,8356  | 0,0004     | 2,1777       | 20,8414  | 0,0004     | 4,5441       | 25,8073  | 0,0006     |
| Octano  | 2,5729       | 26,9810  | 0,0002     | 5,2164       | 24,3664  | 0,0001     | 3,7447       | 24,3712  | 0,0001     | 2,5470       | 24,3787  | 0,0001     | 5,3148       | 30,1867  | 0,0002     |
| Água    | 88,4016      | 0,1077   | 97,7081    | 76,8124      | 0,1064   | 97,7064    | 82,7106      | 0,1064   | 97,7065    | 87,5103      | 0,1065   | 97,7067    | 81,6272      | 0,1356   | 99,0406    |
| NaCl    | 2,0650       | 0,0000   | 2,2827     | 1,7943       | 0,0000   | 2,2830     | 1,9321       | 0,0000   | 2,2829     | 2,0442       | 0,0000   | 2,2827     | 0,7834       | 0,0000   | 0,9508     |
|         | Simulação 56 |          |            | Simulação 57 |          |            | Simulação 58 |          |            | Simulação 59 |          |            | Simulação 60 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 2,9797       | 23,8596  | 0,0062     | 2,0047       | 23,8443  | 0,0062     | 6,1813       | 31,9851  | 0,0084     | 4,4040       | 31,9747  | 0,0084     | 2,9772       | 31,9571  | 0,0084     |
| Hexano  | 2,4946       | 20,0007  | 0,0016     | 1,6783       | 20,0017  | 0,0016     | 3,4500       | 17,8657  | 0,0014     | 2,4580       | 17,8665  | 0,0014     | 1,6617       | 17,8685  | 0,0014     |
| Heptano | 3,2181       | 25,8114  | 0,0006     | 2,16510      | 25,8188  | 0,0006     | 4,4505       | 23,0520  | 0,0005     | 3,17090      | 23,0563  | 0,0005     | 2,14360      | 23,0628  | 0,0005     |
| Octano  | 3,7639       | 30,1926  | 0,0002     | 2,53230      | 30,2031  | 0,0002     | 5,2053       | 26,9635  | 0,0002     | 3,70860      | 26,9689  | 0,0002     | 2,50710      | 26,9780  | 0,0002     |
| Água    | 86,7112      | 0,1356   | 99,0407    | 90,7483      | 0,1322   | 99,0407    | 79,94530     | 0,1337   | 99,0387    | 85,43820     | 0,1337   | 99,0388    | 89,84770     | 0,1337   | 99,0389    |
| NaCl    | 0,8322       | 0,0000   | 0,9507     | 0,87100      | 0,0000   | 0,9507     | 0,76730      | 0,0000   | 0,9509     | 0,82000      | 0,0000   | 0,9507     | 0,86230      | 0,0000   | 0,9506     |

|         | Simulação 61 |          |            | Simulação 62 |          |            | Simulação 63 |          |            | Simulação 64 |          |            | Simulação 65 |          |            |
|---------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 8,0754       | 38,5384  | 0,0101     | 5,7870       | 38,5250  | 0,0101     | 3,9307       | 38,5085  | 0,0101     | 4,2570       | 23,8701  | 0,0062     | 3,0169       | 23,8601  | 0,0062     |
| Hexano  | 3,3804       | 16,1436  | 0,0013     | 2,4225       | 16,1438  | 0,0013     | 1,6454       | 16,1459  | 0,0013     | 3,5640       | 20,0010  | 0,0016     | 2,5258       | 20,0012  | 0,0016     |
| Heptano | 4,3600       | 20,8262  | 0,0005     | 3,1250       | 20,8319  | 0,0005     | 2,1225       | 20,8378  | 0,0005     | 4,5976       | 25,8078  | 0,0006     | 3,2583       | 25,8115  | 0,0006     |
| Octano  | 5,1002       | 24,3633  | 0,0002     | 3,6550       | 24,3672  | 0,0002     | 2,4825       | 24,3756  | 0,0002     | 5,3772       | 30,1865  | 0,0002     | 3,8109       | 30,1925  | 0,0002     |
| Água    | 78,3313      | 0,1285   | 99,0371    | 84,2021      | 0,1321   | 99,0373    | 88,9648      | 0,1322   | 99,0372    | 80,8830      | 0,1346   | 98,3840    | 85,9835      | 0,1346   | 98,3842    |
| NaCl    | 0,7518       | 0,0000   | 0,9509     | 0,8081       | 0,0000   | 0,9507     | 0,8539       | 0,0000   | 0,9507     | 1,3211       | 0,0000   | 1,6074     | 1,4044       | 0,0000   | 1,6073     |
|         | Simulação 66 |          |            | Simulação 67 |          |            | Simulação 68 |          |            | Simulação 69 |          |            | Simulação 70 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 2,0309       | 23,8329  | 0,0069     | 6,2524       | 31,9857  | 0,0084     | 4,4582       | 31,9752  | 0,0084     | 3,0158       | 31,9583  | 0,0084     | 8,1663       | 38,5363  | 0,0101     |
| Hexano  | 1,7003       | 19,9966  | 0,0018     | 3,4897       | 17,8659  | 0,0014     | 2,4883       | 17,8669  | 0,0014     | 1,6832       | 17,8682  | 0,0014     | 3,4185       | 16,1428  | 0,0013     |
| Heptano | 2,1934       | 25,8130  | 0,0007     | 4,5017       | 23,0521  | 0,0005     | 3,2099       | 23,0468  | 0,0005     | 2,1714       | 23,0629  | 0,0005     | 4,4098       | 20,8281  | 0,0005     |
| Octano  | 2,5654       | 30,1971  | 0,0003     | 5,2652       | 26,9637  | 0,0002     | 3,7543       | 26,9691  | 0,0002     | 2,5396       | 26,9779  | 0,0002     | 5,1577       | 24,3621  | 0,0002     |
| Água    | 90,0391      | 0,1604   | 98,3831    | 79,1973      | 0,1327   | 98,3820    | 84,7058      | 0,1327   | 98,3821    | 89,1340      | 0,1327   | 98,3823    | 77,5804      | 0,1307   | 98,3804    |
| NaCl    | 1,4707       | 0,0000   | 1,6072     | 1,2936       | 0,0000   | 1,6075     | 1,3836       | 0,0000   | 1,6073     | 1,4559       | 0,0000   | 1,6072     | 1,2672       | 0,0000   | 1,6075     |
|         | Simulação 71 |          |            | Simulação 72 |          |            | Simulação 73 |          |            | Simulação 74 |          |            | Simulação 75 |          |            |
|         | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|         | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano | 5,8572       | 38,5267  | 0,0101     | 3,9811       | 38,5091  | 0,0101     | 4,3088       | 23,8756  | 0,0062     | 3,0551       | 23,8613  | 0,0062     | 2,0579       | 23,8457  | 0,0062     |
| Hexano  | 2,4518       | 16,1437  | 0,0013     | 1,6665       | 16,1458  | 0,0013     | 3,6064       | 20,0000  | 0,0016     | 2,5577       | 20,0011  | 0,0016     | 1,7229       | 20,0023  | 0,0016     |
| Heptano | 3,1628       | 20,8316  | 0,0005     | 2,1498       | 20,8382  | 0,0005     | 4,6522       | 25,8060  | 0,0006     | 3,2995       | 25,8115  | 0,0006     | 2,2225       | 25,8175  | 0,0006     |
| Octano  | 3,6992       | 24,3669  | 0,0002     | 2,5144       | 24,3758  | 0,0002     | 5,4412       | 30,1849  | 0,0002     | 3,8591       | 30,1926  | 0,0002     | 2,5994       | 30,2009  | 0,0002     |
| Água    | 83,4654      | 0,1311   | 98,3807    | 88,2469      | 0,1311   | 98,3808    | 80,1211      | 0,1335   | 97,7083    | 85,2375      | 0,1335   | 97,7086    | 89,3111      | 0,1335   | 97,7088    |
| NaCl    | 1,3633       | 0,0000   | 1,6073     | 1,4414       | 0,0000   | 1,6072     | 1,8715       | 0,0000   | 2,2831     | 1,9911       | 0,0000   | 2,2829     | 2,0862       | 0,0000   | 2,2827     |

|              | Simulação 76 |          |            | Simulação 77 |          |            | Simulação 78 |          |            | Simulação 79 |          |            | Simulação 80 |          |            |
|--------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|------------|
|              | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |
|              | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |
| Pentano      | 6,3252       | 31,9868  | 0,0083     | 4,5137       | 31,9761  | 0,0083     | 3,0554       | 31,9597  | 0,0083     | 8,2594       | 38,5372  | 0,0101     | 5,9291       | 38,5272  | 0,0101     |
| Hexano       | 3,5303       | 17,8661  | 0,0014     | 2,5193       | 17,8672  | 0,0014     | 1,7053       | 17,8684  | 0,0014     | 3,4574       | 16,1426  | 0,0013     | 2,4819       | 16,1436  | 0,0013     |
| Heptano      | 4,5541       | 23,0524  | 0,0005     | 3,2499       | 23,0563  | 0,0005     | 2,1999       | 23,0629  | 0,0005     | 4,4601       | 20,8284  | 0,0005     | 3,2017       | 20,8319  | 0,0005     |
| Octano       | 5,3264       | 26,9635  | 0,0002     | 3,8010       | 26,9688  | 0,0002     | 2,5729       | 26,9774  | 0,0002     | 5,2164       | 24,3617  | 0,0002     | 3,7447       | 24,3671  | 0,0002     |
| Água         | 78,4318      | 0,1312   | 97,7064    | 83,9550      | 0,1316   | 97,7067    | 88,4016      | 0,1316   | 97,7068    | 76,8124      | 0,1301   | 97,7048    | 82,7106      | 0,1301   | 97,7051    |
| NaCl         | 1,8321       | 0,0000   | 2,2831     | 1,9611       | 0,0000   | 2,2828     | 2,0650       | 0,0000   | 2,2827     | 1,7943       | 0,0000   | 2,2832     | 1,9321       | 0,0000   | 2,2829     |
| Simulação 81 |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
|              | $Z_i$        | $x_i^I$  | $x_i^{II}$ |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
|              | $100Z_i$     | $100x_i$ | $100x_i$   |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
| Pentano      | 4,0327       | 38,5102  | 0,0101     |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
| Hexano       | 1,6881       | 16,1458  | 0,0013     |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
| Heptano      | 2,1777       | 20,8384  | 0,0005     |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
| Octano       | 2,5470       | 24,3756  | 0,0002     |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
| Água         | 87,5103      | 0,1301   | 97,7053    |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |
| NaCl         | 2,0442       | 0,0000   | 2,2827     |              |          |            |              |          |            |              |          |            |              |          |            |

## APÊNDICE C

### Propriedades dos Componentes Puros

Tabela C.1 – Propriedades dos Compostos puros

| Composto         | Fórmula Molecular                 | M (g/mol) |
|------------------|-----------------------------------|-----------|
| Pentano          | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>    | 72,15     |
| Hexano           | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>    | 86,18     |
| Heptano          | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>    | 100,21    |
| Octano           | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>    | 114,22    |
| Água             | H <sub>2</sub> O                  | 18,01     |
| Cloreto de Sódio | NaCl                              | 58,44     |
| Acetona          | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> | 58,04     |
| 1-Butanol        | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O  | 74,121    |

A densidade utilizada no modelo de Kikic *et al.* foi calculada através da relação obtida por YAWS (1999) que relaciona a densidade com a temperatura.

$$\rho_s = AB^{\phi}$$

Onde  $\rho_s$  é a densidade específica em g/cm<sup>3</sup>,  $\phi = -(1 - \frac{T}{T_c^*})^n$ , T é a temperatura do sistema em kelvins e T<sub>C</sub><sup>\*</sup> é a temperatura pseudocrítica em kelvins. As constantes A, B, n e a T<sub>C</sub><sup>\*</sup> são fornecidas na Tabela C.2.

**Tabela C.2 – Constantes reportadas por YAWS (1999)**

| Substância | A       | B       | n       | $T_C^*$ (K) | $T_{min}$ (K) | $T_{máx}$ (K) |
|------------|---------|---------|---------|-------------|---------------|---------------|
| Pentano    | 0,23143 | 0,26923 | 0,28215 | 469,65      | 143,42        | 469,65        |
| Hexano     | 0,23242 | 0,26500 | 0,27810 | 507,43      | 177,84        | 507,43        |
| Heptano    | 0,23237 | 0,26020 | 0,27910 | 540,46      | 182,57        | 540,26        |
| Octano     | 0,22807 | 0,25476 | 0,26940 | 568,83      | 216,38        | 568,83        |
| Água       | 0,34710 | 0,27400 | 0,28571 | 647,13      | 273,16        | 647,13        |
| Acetona    | 0,27728 | 0,25760 | 0,29903 | 508,20      | 178,45        | 508,20        |
| 1-Butanol  | 0,26891 | 0,26674 | 0,24570 | 562,93      | 183,85        | 562,93        |