



AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE FLOCULAÇÃO DO DIETILDITIOCARBAMATO DE SÓDIO POR ANÁLISE FOTOMÉTRICA DE DISPERSÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Gabriele P. Aguiar¹; Laisa S. Rosa¹; Leandro S. Perini¹; Júlia T. Oliveira¹; Henrique A. Oliveira¹; André C. Azevedo¹.

¹Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. gabriele.aguiar@ufrgs.br.

Palavras-Chave: índice de floculação, ambientes *offshore*, íons Fe^{2+} .

Introdução

A água produzida (AP) é o principal efluente da indústria do petróleo, sendo o tratamento de emulsões óleo-em-água (O/A) fundamental para atender às exigências operacionais e ambientais, especialmente em plataformas *offshore*, onde há limitações de espaço físico (Liu et al., 2021; Dudek et al., 2020). O óleo presente na AP encontra-se distribuído em diferentes frações (dissolvida e suspensa), sendo o teor de óleos e graxas (TOG) um dos principais parâmetros utilizados para o controle da qualidade desse efluente e atendimento à legislação ambiental (Candido et al., 2021; CONAMA, 2007). Nesse contexto, a combinação de processos físicos, como hidrociclones e flotadores compactos, com a adição de reagentes químicos é amplamente empregada para promover a desestabilização das emulsões e aumentar a eficiência da separação óleo/água (Scharnberg, 2024).

Dentre os reagentes utilizados, os floculantes à base de ditiocarbamatos (DTCs) destacam-se pela elevada eficiência na remoção de gotículas de óleo presentes em emulsões O/A, sendo empregados tanto em pesquisas acadêmicas quanto em operações *offshore*. Sua elevada afinidade por íons metálicos favorece a formação de complexos de coordenação (Gao et al., 2010). Estudos realizados por Hao et al. (2022), ao investigarem a influência da estrutura química dos DTCs sobre o desempenho no tratamento de emulsões óleo/água, concluíram que a eficiência do processo é diretamente influenciada pelos grupos funcionais presentes em sua composição.

A estrutura do grupo DTC apresenta dois átomos de enxofre capazes de atuar como sítios de coordenação, favorecendo a formação de complexos estáveis com cátions metálicos, como Fe^{2+} (Gao et al., 2010). Essa coordenação pode representar uma etapa inicial da floculação, promovendo a aproximação entre os íons DDTC^- e favorecendo a formação e o crescimento dos agregados. Em sistemas de AP, a presença de Fe^{2+} pode ocorrer naturalmente em função das características do reservatório ou pela corrosão de equipamentos (Walsh, 2014). Entretanto, apesar da ampla utilização de formulações comerciais baseadas em DTCs em ambientes *offshore*, os mecanismos envolvidos na floculação promovida por esses compostos



ainda permanecem pouco compreendidos, especialmente quanto ao papel desempenhado por essas espécies metálicas.

A investigação desses mecanismos requer técnicas capazes de monitorar a evolução da floculação e correlacioná-la às interações moleculares responsáveis pelo processo. O analisador fotométrico de dispersão (*Photometric Dispersion Analyzer* – PDA) possibilita o acompanhamento contínuo das alterações na suspensão durante a floculação. A partir das flutuações da intensidade da luz transmitida através da suspensão, o equipamento fornece o índice de floculação (*Flocculation Index* – FI), utilizado para avaliar a formação, o crescimento e a ruptura dos flocos ao longo do processo (Gregory & Nelson, 1986).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo investigar os mecanismos envolvidos na floculação promovida pelo NaDDTC·3H₂O por meio do monitoramento do índice de floculação (FI) utilizando um analisador fotométrico de dispersão (PDA), complementado por simulações de dinâmica molecular para investigar o papel da coordenação entre Fe²⁺ e os íons DDTC⁻ no mecanismo de floculação.

Material e Métodos

A água produzida sintética (APS) foi preparada com água deionizada (DI) contendo 30 g/L de cloreto de sódio P.A. (NaCl – Neon®, Brasil), para a obtenção de uma matriz salina representativa de ambientes *offshore* (Fakhru'l-Razi et al., 2009). Nos experimentos contendo espécies metálicas, foi adicionado sulfato de ferro (II) (FeSO₄·7H₂O, Synth®, Brasil), na concentração de 40 mg/L, correspondente a 27 mg/L de Fe²⁺. A emulsão foi preparada por homogeneização em Ultra-Turrax®, utilizando petróleo cru ($\rho = 0,90$ g/mL; °API = 25) como fase oleosa. Após a adição do petróleo à fase aquosa, a mistura foi homogeneizada a 14.000 rpm por 10 min e submetida à separação primária em coluna de vidro por 10 min, removendo gotas maiores e obtendo uma emulsão homogênea.

Os experimentos de floculação foram conduzidos em uma célula de vidro contendo 1 L de APS, acoplada a um circuito fechado de recirculação com bomba peristáltica (140 mL/min) e um agitador mecânico a 200 rpm para manter a homogeneidade da suspensão. A amostra circulou continuamente pelo analisador fotométrico de dispersão (PDA 2000, Rank Brothers®, Reino Unido), retornando à célula de floculação (Figura 1).

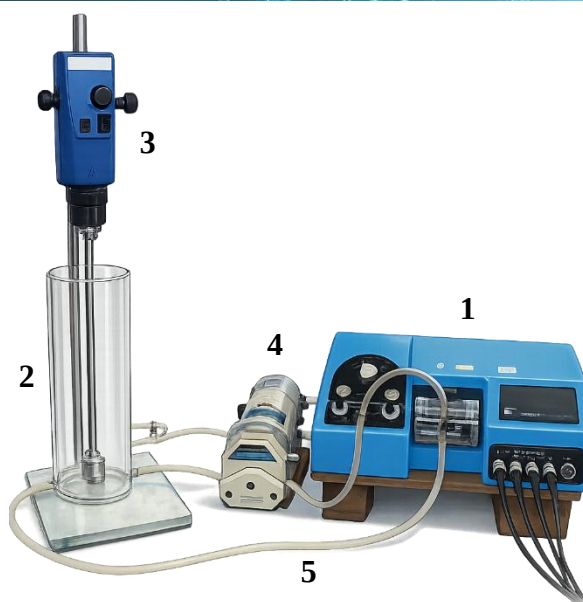


Figura 1. Representação esquemática do sistema experimental, incluindo: (1) analisador fotométrico de dispersão (PDA); (2) célula de floculação; (3) agitador mecânico; (4) bomba peristáltica; e (5) circuito de recirculação da amostra.

O agente floculante $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi avaliado nas concentrações de 0, 25, 50 e 75 mg/L, preparadas em água DI e utilizadas imediatamente após o preparo. O monitoramento foi realizado por PDA, com aquisição de dados a cada 3 s utilizando o *software* PicoLog[®]. Inicialmente, o sistema foi mantido em operação por 60 s para estabilização da linha de base dos parâmetros RMS (*Root Mean Square*), que fornece uma medida empírica do estado de agregação dos flocos, DC (intensidade média da luz transmitida, relacionada à turbidez da suspensão) e *Ratio*, definido como a razão entre RMS e DC multiplicada por dez, também denominado índice de floculação (FI – *Flocculation index*) (Gregory & Nelson, 1986). Após a adição do floculante, a evolução da floculação foi monitorada durante 10 min.

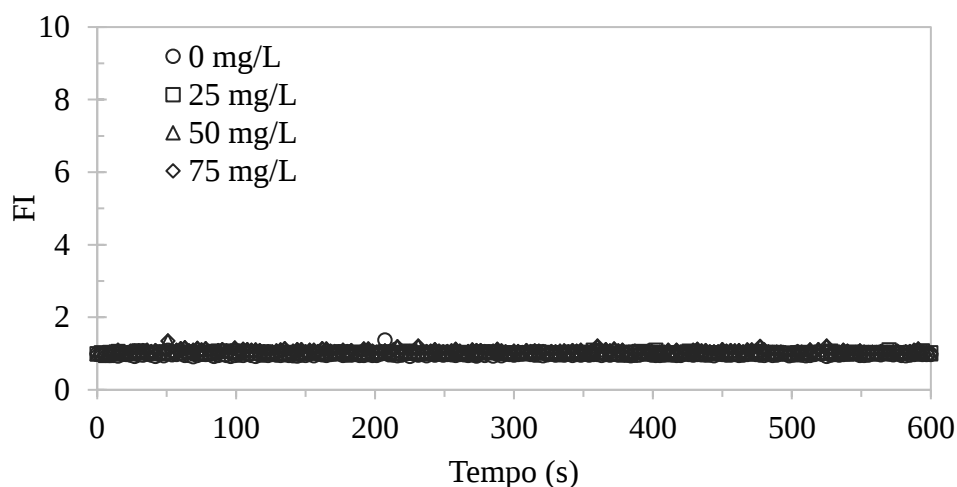
Para interpretar os resultados experimentais, foram realizadas simulações de dinâmica molecular utilizando o *software* GROMACS[®]. Dois sistemas contendo dois íons DDTC^- foram simulados, na ausência e na presença de um íon Fe^{2+} . Após minimização energética, as trajetórias foram simuladas por 5 ns para avaliar qualitativamente as interações intermoleculares e o efeito do Fe^{2+} na aproximação entre os íons DDTC^- .

Os resultados foram submetidos à ANOVA (95% de confiança), considerando como fatores a concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e a presença de íons Fe^{2+} . A floculação foi quantificada pelos parâmetros dFI (diferença entre os FI médios inicial e final) e α (coeficiente angular da curva de crescimento obtido por regressão linear na região correspondente a 50% da floculação total), conforme proposto por Manetta (2019).

Resultados e Discussão

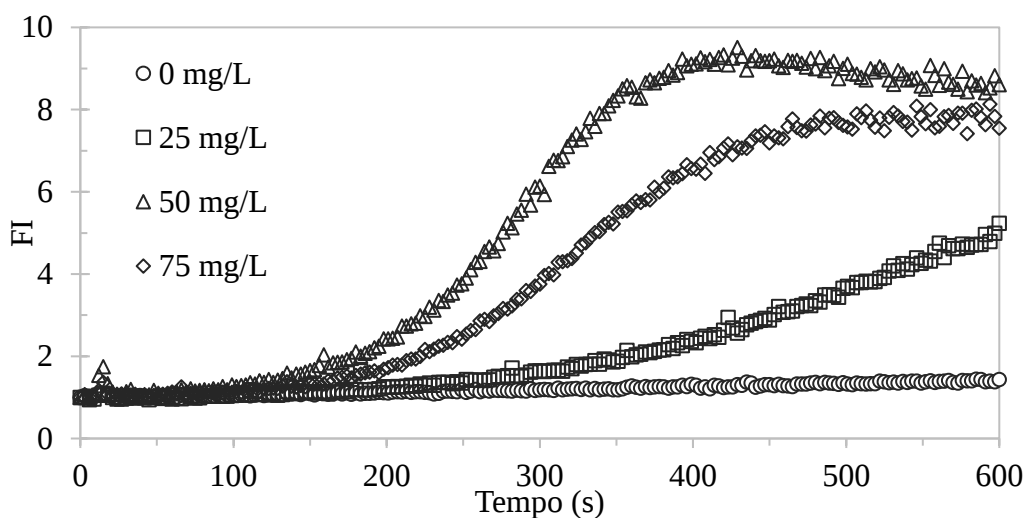
A Figura 2 apresenta os resultados do índice de floculação (FI) na ausência de Fe^{2+} , sob diferentes concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a fim de investigar a capacidade do reagente de promover a floculação da APS isoladamente. Os valores correspondem às médias das replicatas, normalizados para FI inicial igual a 1.

Figura 2. Monitoramento do FI (u.a.) ao longo do tempo para diferentes concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na ausência de Fe^{2+} .



Conforme apresentado na Figura 2, o $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ não promoveu alterações significativas no FI na ausência de Fe^{2+} , evidenciando que o reagente não promove floculação nessas condições. Além disso, os resultados confirmam a estabilidade da APS empregada nos experimentos. A Figura 3 apresenta os valores do FI para diferentes concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença do íon Fe^{2+} (27 mg/L).

Figura 3. Monitoramento do FI (u.a.) ao longo do tempo para diferentes concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença de 27 mg/L de íons Fe^{2+} .



Pelos resultados apresentados na Figura 3, nota-se que presença do íon Fe^{2+} promoveu uma alteração significativa no comportamento da floculação, evidenciada pelo aumento do FI ao longo do tempo de análise. Em comparação à ausência de íons metálicos (Figura 2), os resultados indicam que a atuação do $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como agente floculante depende da presença de Fe^{2+} no meio. Além disso, a resposta de floculação aumentou com a concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ até 50 mg/L, condição que apresentou maior valor final de FI ($\approx 9,0$), e a maior taxa de crescimento dos flocos. Entretanto, o aumento da concentração para 75 mg/L resultou em redução da resposta do sistema, sugerindo a existência de uma faixa de concentração mais favorável ao processo. Esse comportamento pode estar relacionado à reestabilização parcial das partículas ou a alterações nas interações físico-químicas decorrentes do excesso de reagente, conforme relatado na literatura (Pinotti et al., 2001).

As Figuras 4 e 5 apresentam as configurações inicial e final das simulações de dinâmica molecular realizadas na ausência e na presença de Fe^{2+} , respectivamente.

Figura 4. Visualização do sistema de dois íons DDTC^- no início (esquerda) e no fim (direita) do tempo de simulação.

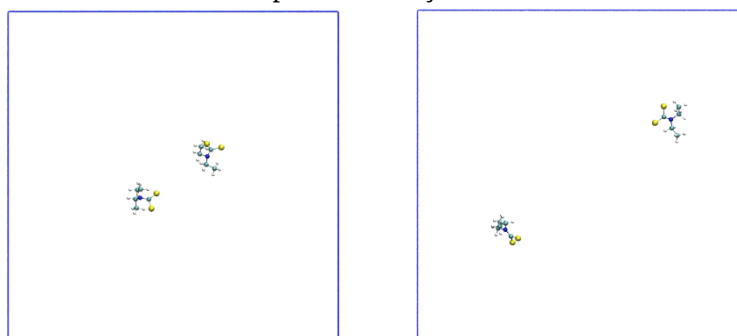
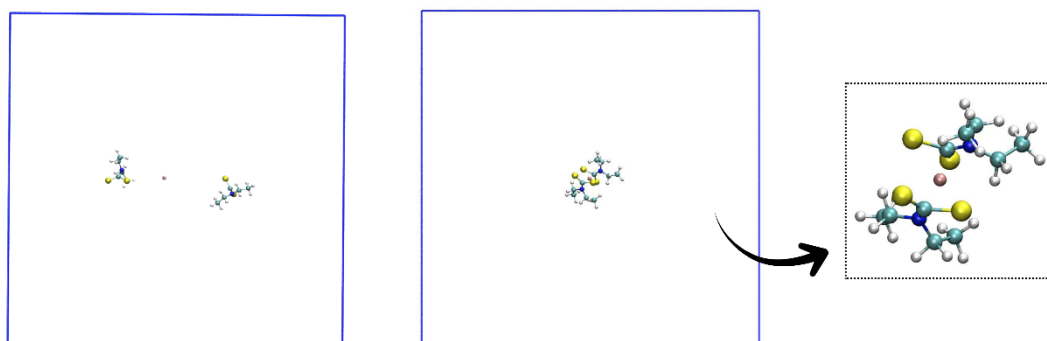


Figura 5. Visualização do sistema de dois íons DDTC^- na presença de um íon Fe^{2+} no início (esquerda) e no fim (direita) do tempo de simulação.



A Figura 4 mostra que o perfil de interação entre as moléculas na ausência do íon Fe^{2+} apresentou comportamento oscilatório ao longo da trajetória, com ciclos de aproximação e afastamento entre os íons DDTC^- , associados principalmente à repulsão eletrostática entre os grupos sulfurados negativamente carregados. Por outro lado, a Figura 5 mostra que a presença

do íon Fe^{2+} no sistema promove aproximação rápida e estável entre os íons DDTC^- , mediada pela interação com o cátion metálico. A presença do Fe^{2+} reduz a repulsão entre as cargas negativas dos átomos de enxofre, favorecendo uma organização mais compacta e estável do sistema. Em concordância com os resultados obtidos de FI (Figuras 2 e 3). Efeitos similares de complexação foram observados em outros contextos, utilizando a ferramenta de simulação de dinâmica molecular (Wang et al., 2023).

A diferença de índice de floculação (dFI), calculada entre os FI médios dos 12 segundos finais e iniciais, foi utilizada para avaliar o desenvolvimento dos flocos. Os valores foram calculados a partir do canal *Ratio* após a etapa de translação dos dados conforme apresentados nas Tabelas 1 e 2 na ausência e presença do íon Fe^{2+} , respectivamente.

Tabela 1. Valores do FI inicial, final e da dFI obtidos para as diferentes concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na ausência de Fe^{2+} (as colunas A e B correspondem às replicatas experimentais).

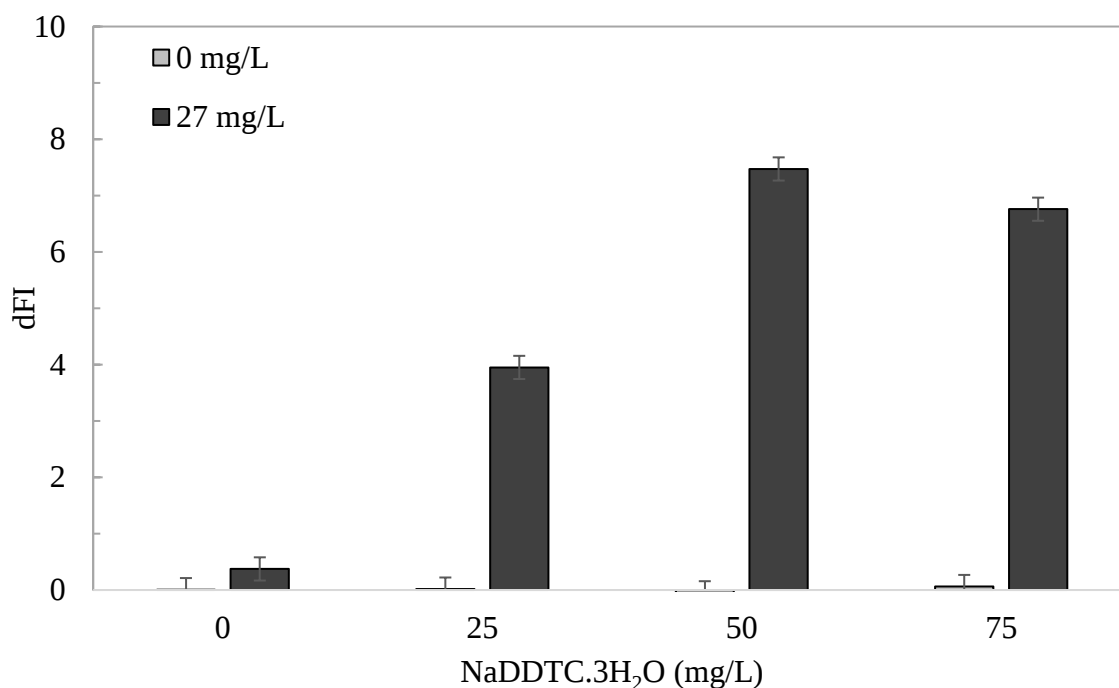
Parâmetro	0 mg/L		25 mg/L		50 mg/L		75 mg/L	
	A	B	A	B	A	B	A	B
FI inicial	0,99	0,96	1,00	1,02	1,00	1,04	1,00	0,99
FI final	0,99	0,96	1,05	1,01	0,99	0,94	1,05	1,06
dFI	0,01	0,01	0,04	-0,01	-0,01	-0,10	0,05	0,07

Tabela 2. Valores do FI inicial, final e da dFI obtidos para as diferentes concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na presença de Fe^{2+} .

Parâmetro	0 mg/L		25 mg/L		50 mg/L		75 mg/L	
	A	B	A	B	A	B	A	B
FI inicial	1,01	1,06	0,99	0,99	1,12	1,14	1,09	0,97
FI final	1,16	1,65	3,69	6,16	8,90	8,31	6,17	9,41
dFI	0,15	0,59	2,69	5,20	7,78	7,16	5,08	8,44

Os valores de dFI obtidos em cada condição experimental (Tabelas 1 e 2) foram submetidos à análise estatística por meio de uma ANOVA de dois fatores. A análise indicou que tanto a concentração de Fe^{2+} ($p < 0,001$) quanto a concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($p = 0,010$) exerceram influência significativa sobre a floculação do sistema. Além disso, foi observada interação significativa entre esses fatores ($p = 0,005$), evidenciando que o efeito da concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ depende da presença de Fe^{2+} . Esses resultados corroboram o mecanismo proposto pelas simulações moleculares (Figuras 4 e 5), em que a presença de Fe^{2+} favoreceu a aproximação entre os íons DDTC^- , promovendo a formação de complexos mais estáveis e, conseqüentemente, favorecendo a formação de flocos. As diferenças observadas entre as condições experimentais também foram confirmadas pelo teste de diferença mínima significativa (DMS= 0,44), conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6. Efeito da concentração de NaDDTC·3H₂O sobre a dFI na ausência e na presença de Fe²⁺



A cinética de crescimento do FI foi avaliada por meio do coeficiente angular da reta (α), determinado a partir de regressão linear na região de crescimento da curva. Para isso, foi identificado, em cada condição experimental, o instante correspondente à metade da variação total do índice de floculação (dFI/2). Os valores desses parâmetros estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, na ausência e na presença do íon Fe²⁺, respectivamente.

Tabela 3. Valores de dFI/2 e α obtidos para as diferentes concentrações de NaDDTC·3H₂O na ausência de Fe²⁺.

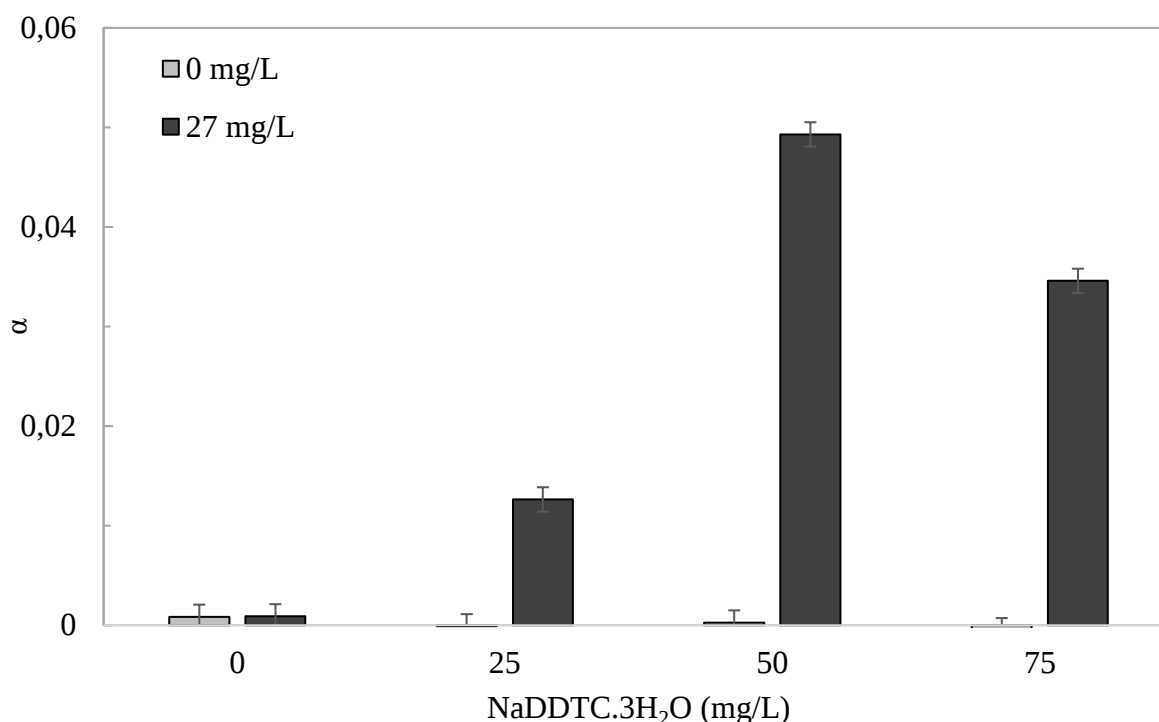
Parâmetro	0 mg/L		25 mg/L		50 mg/L		75 mg/L	
	A	B	A	B	A	B	A	B
dFI/2	0,99	0,96	1,02	1,01	0,99	0,98	1,02	1,02
α	0,00103	0,00067	0,00009	-0,0030	0,00036	0,00018	-0,00030	-0,00070

Tabela 4. Valores de dFI/2 e α obtidos para as diferentes concentrações de NaDDTC·3H₂O na presença de Fe²⁺.

Parâmetro	0 mg/L		25 mg/L		50 mg/L		75 mg/L	
	A	B	A	B	A	B	A	B
dFI/2	1,08	1,35	2,34	3,59	5,01	4,72	3,63	5,19
α	0,00097	0,00082	0,01079	0,01448	0,04655	0,05206	0,02239	0,04679

Os valores de α obtidos para cada condição experimental também foram submetidos à análise estatística por meio da ANOVA de dois fatores. A análise indicou que a concentração de Fe^{2+} exerceu influência significativa sobre a taxa de crescimento dos flocos ($p < 0,001$) e a interação entre Fe^{2+} e $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ também foi significativa ($p = 0,002$), evidenciando que o efeito da concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre a cinética de floculação depende da presença de Fe^{2+} . Contudo, o efeito isolado da concentração de flocculante não foi significativo ($p = 0,062$). As diferenças observadas entre as condições experimentais também foram confirmadas pelo teste de diferença mínima significativa ($\text{DMS} = 0,0038$), conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Efeito da concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre o α na ausência e na presença de Fe^{2+} .



A Figura 7 mostra que na ausência de Fe^{2+} os valores do coeficiente angular (α) permaneceram próximos de zero para todas as concentrações de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Por outro lado, pela presença de Fe^{2+} , verificou-se aumento expressivo desse parâmetro, indicando maior velocidade de crescimento dos flocos. Entre as concentrações avaliadas, 50 mg/L de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresentou os maiores valores médios de α , enquanto a concentração de 75 mg/L apresentou uma redução desse parâmetro, também observado nas Figuras 3 e 6 para o FI e dFI, respectivamente.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que o PDA foi capaz de monitorar a evolução da floculação, permitindo identificar diferenças significativas nos parâmetros FI, dFI e α em função da concentração de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e da presença de Fe^{2+} , enquanto as



simulações de dinâmica molecular permitiram elucidar o mecanismo de interação entre Fe^{2+} e DDTC^- . Os resultados indicam que o Fe^{2+} coordena os átomos de enxofre do grupo ditiocarbamato, atuando como ponte entre os íons DDTC^- , favorecendo sua aproximação e o crescimento dos flocos. A concentração de 50 mg/L de $\text{NaDDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresentou o melhor desempenho, evidenciando a importância da quelação entre Fe^{2+} e DDTC^- para o processo de floculação. Dessa forma, a associação entre o monitoramento por PDA e as simulações de dinâmica molecular permitiu correlacionar o comportamento macroscópico da floculação com as interações moleculares responsáveis pelo processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, ao PPGE3M, à CAPES e ao CENPES/Petrobras pelo suporte institucional e financeiro das bolsas, e do custeio no âmbito do PROEX/PPGE3M, processo nº [88881.844968/2023-01].

Referências

- CANDIDO, J. D. C., WESCHENFELDER, S. E., FERRAZ, H. C. **Água produzida e seu impacto na indústria petrolífera**. In: *Anais do I Web Encontro Nacional de Engenharia Química*, Diamantina, MG, Brasil, 2021. DOI: <https://doi.org/10.29327/138535.1-79>
- CONAMA. **Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007**. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 9 ago. 2007.
- DUDEK, M., VIK, E.A., AANESSEN, S.V., ØYE, G. 2020. Colloid chemistry and experimental techniques for understanding fundamental behaviour of produced water in oil and gas production. **Advances in Colloid and Interface Science**, 102105, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102105>
- FAKHURU'L-RAZI, A., PENDASHENI, K., ABDULLAH, L.C., BIAK, D.R.A., MADAENI, S.S., ABIDIN, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 170 (2–3), 530–551, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>.
- GAO, B., YUE, Q., WANG, Y., ZHOU, W., SHEN, F. Performance of dithiocarbamate-type flocculant in treating simulated polymer flooding produced water. **Journal of Environmental Sciences**, 23 (1), 37–43, 2011. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60373-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60373-3)
- GREGORY, J., NELSON, D.W. Monitoring of aggregates in flowing suspensions. **Colloids and Surfaces**, 18, 175–188, 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80063-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80063-9)
- HAO, Z., ZHANG, Y., LI, X., WANG, Z., LIU, C., WANG, J. Relationship between the molecular structure of different dithiocarbamates and their oil removal performance. **Water Science and Technology**, 86 (3), 467–481, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2022.241>.
- LIU, Y., LU, H., LI, Y., XU, H., PAN, Z., DAI, P., WANG, H., YANG, Q. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of the Total Environment**, 775, 145485, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145485>
- MANETTA, L. S. **Determinação de coeficiente cinético de agregação com uso de método direto**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2019.
- PINOTTI, A., ZARITZKY, N. Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. **Waste Management**, 21 (6), 535–542, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00106-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00106-9)



SCHARNBERG, A. R. A. **Floculação de emulsão óleo em água utilizando tensoativo aniônico e poliacrilamida catiônica aplicada ao tratamento de águas produzidas de petróleo.** 2024. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

WALSH, J. M. **Produced Water Volume 2**, Petro Water Technology, 2014.

WANG, Q., XU, X., SHI, Y., ZHANG, H., RAO, L. Chelation Behaviors of 3,4,3-LI(1,2-HOPO) with Lanthanides and Actinides Implicated by Molecular Dynamics Simulations. **Inorganic Chemistry**, 62 (10), 4304–4313, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04336>.