

## *Dissertação de Mestrado*

### **Remoção Conjugada de Metais e Óleo de Água Produzida**

**Shirle Kátia da Silva Nunes**

**Natal, março de 2009**

Shirle Kátia da Silva Nunes

***Remoção Conjugada de Metais e Óleo de Água Produzida***

*Dissertação apresentada ao Corpo Docente do  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.*

Natal/RN,  
Março/2009

**Nunes, Shirlle Kátia da Silva** - Remoção Conjugada de Metais e Óleo de Água Produzida.

Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

## **RESUMO**

---

O petróleo pode estar associado ou não com o gás natural, mas, em ambos os casos, a água está presente desde a sua formação. A presença da água ocasiona diversos problemas, tais como a dificuldade de remover o petróleo da rocha e a formação de emulsões do tipo água-em-óleo e óleo-em-água. A água de produção gera problemas ambientais, que devem ser solucionados para que o efeito da indústria do petróleo no meio ambiente seja minimizado. Este trabalho tem por objetivo remover associadamente o petróleo disperso e os metais dissolvidos na água de produção. O processo é viabilizado através da utilização de tensoativos aniônicos, que com suas partes hidrofílicas interagem com os metais ionizados e com suas partes lipofílicas interagem com o óleo. Os metais estudados foram: o cálcio, o magnésio, o bário e o cádmio. Os tensoativos utilizados na pesquisa foram derivados dos óleos de soja, girassol, coco e um sabão oriundo de uma mistura de 5% do óleo de coco e 95% de gordura animal. Utilizou-se uma amostra de água produzida proveniente do Terminal de São Sebastião, em São Paulo. Como a concentração dos metais estudados nesta água apresentavam valores próximos a 300 mg/L, decidiu-se fixar esta concentração como referência para o desenvolvimento da pesquisa. Para determinar as concentrações dos metais e do petróleo na água foram utilizados os espectrofotômetros de absorção atômica e de absorção molecular, respectivamente. Utilizou-se um sistema de filtração a pressão constante para promover a separação das fases sólida e líquida. Para representar o comportamento dos sistemas em estudo desenvolveu-se um modelo de equilíbrio e outro matemático. Os resultados mostraram que todos os tensoativos desenvolvidos apresentavam comportamento similar com relação à extração dos metais, sendo selecionado o tensoativo derivado do óleo de soja para este propósito. Os valores dos coeficientes de partição dos metais entre as fases sólida e líquida "D" variaram de 0,2 a 1,1, enquanto que os dos coeficientes do modelo de equilíbrio "K" ficaram entre 0,0002 e 0,0009. O percentual de remoção conjugada do óleo com todos os metais foi praticamente igual a 100 %, o que comprovou a eficiência do processo.

---

## **PALAVRAS CHAVES:**

Metais	Tensoativo	Água produzida
Tratamento	Petróleo	

Shirllle Kátia da Silva Nunes

**Remoção Conjugada de Metais e Óleo de Água  
Produzida**

*Dissertação apresentada ao Corpo Docente do  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.*

Aprovado em 06 de Março de 2009.

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tereza Neuma C. Dantas  
Orientadora – UFRN

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Eduardo Lins B. Neto  
Co- orientador – UFRN

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Afonso Avelino D. Neto  
Membro Interno – UFRN

---

Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Alexandre Gurgel  
Membro Externo - UFV

## ABSTRACT

---

Petroleum can be associated or not with natural gas, but in both cases water is always present in its formation. The presence of water causes several problems, such as the difficulty of removing the petroleum from the reservoir rock and the formation of water-in-oil and oil-in-water emulsions. The produced water causes environmental problems, which should be solved to reduce the effect of petroleum industry in the environment. The main objective of this work is to remove simultaneously from the produced water the dispersed petroleum and dissolved metals. The process is made possible through the use of anionic surfactants that with its hydrophilic heads interacts with ionized metals and with its lipophilic tails interacts with the oil. The studied metals were: calcium, magnesium, barium, and cadmium. The surfactants used in this research were derived from: soy oil, sunflower oil, coconut oil, and a soap obtained from a mixture of 5wt.% coconut oil and 95wt.% animal fat. It was used a sample of produced water from Terminal de São Sebastião, São Paulo. As the concentration of the studied metals in produced water presented values close to 300 mg/L, it was decided to use this concentration as reference for the development of this research. Molecular absorption and atomic absorption spectroscopy were used to determine petroleum and metals concentrations in the water sample, respectively. A constant pressure filtration system was used to promote the separation of solid and liquid phases. To represent the behavior of the studied systems it was developed an equilibrium model and a mathematical one. The obtained results showed that all used surfactants presented similar behavior with relation to metals extraction, being selected the surfactant derived from soy oil for this purpose. The values of the partition coefficients between the solid and liquid phases " D " for the studied metals varied from 0.2 to 1.1, while the coefficients for equilibrium model " K " varied from 0.0002 and 0.0009. The removal percentile for oil with all metals associated was near 100%, showing the efficiency of the process.

---

### **KEYWORDS:**

Metals                      Surfactant                      Produced water  
Treatment                      Petroleum

Dedico este trabalho a Deus, nosso único e divino mestre, que me proporcionou ferramentas suficientes para executar este trabalho. Aos meus pais, Nunes e Lika, as minhas irmãs, minha filha e meu esposo pelo carinho e incentivo em todos os momentos desta caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por sua infinita misericórdia e amor, mostrando-me a importância de perseverar nos momentos mais difíceis e proporcionando-me a graça da realização deste trabalho.

Aos meus pais, Nunes e Lika, que me incentivaram e apoiaram, com os ensinamentos do nosso divino Deus, a eles meu muito obrigada por todo o amor.

A minha filha, Maria Luiza, pela sua meiguice, amor e inteligência, que foi motivação para superar os obstáculos e limites.

Ao meu esposo, Eduardo, pela verdadeira força e amor que me estimulou a ser guerreira diante das dificuldades.

As minhas irmãs, Shirmênia e Shirllane, que foram fonte de amor, compreensão e família.

A minha tia Rubinete, pelo apoio e carinho destinado a minha pessoa em todos os momentos, sendo minha segunda mãe, sempre presente em todas as minhas conquistas e momentos de lágrimas.

À Professora Dr<sup>a</sup> Tereza Neuma, pela sua orientação, paciência, conselhos e oportunidade de crescimento profissional e pessoal, além do apoio, me mostrando o que é ter coragem e confiança.

Ao Professor Dr<sup>o</sup> Eduardo Lins, pela orientação, apoio, amizade, determinação, coragem de enfrentar desafios e por nunca duvidar, fazendo sempre de um sonho uma realidade.

Ao Professor Dr<sup>o</sup> Afonso Avelino, pela sua atenção, energia, apoio e disponibilidade constante de ajudar na realização deste trabalho.

Aos Professores Alexandre Gurgel e Osvaldo Chiavonne, pelo apoio e contribuição, através de suas análises do trabalho, incentivando as melhorias.

Ao PPGEQ, professores e funcionários, pela oportunidade de realização do curso de mestrado, com apoio e humanidade, em especial, Mazinha e Medeiros.

Ao Cnpq, pelo incentivo e financiamento no início do curso.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) – PRH-14, pelo financiamento e estrutura para realização das análises.

Aos técnicos Thyron e Batista pela ajuda na realização das análises de leitura no absorção atômica.

Aos bolsistas de iniciação científica Tayllandya, Marcel, Alessandro e Hudson, pelo apoio técnico e dedicada ajuda na realização da parte experimental.

À Carlenise, pela sua prestimosa atenção, apoio e ajuda nos trabalhos em geral.

À Andrielly, pela ajuda na finalização da dissertação.

Aos companheiros da Engenharia Química, que sempre se fizeram presentes, com apoio e palavras de grande estima, ajudando a contribuir para este trabalho.

A toda equipe dos laboratórios de Tensoativos I e II e Foteq, por contribuírem com companheirismo e troca de conhecimento.

*NUNES, Shirlle Kátia da Silva*

## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>2 – ASPECTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Petróleo .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Água de Produção.....</b>	<b>8</b>
2.2.1 - Compostos Inorgânicos .....	10
2.2.2 - Compostos Orgânicos .....	15
2.2.3 - Produtos Químicos .....	16
<b>2.3 Tratamento.....</b>	<b>16</b>
2.3.1 Método de remoção de compostos dispersos.....	17
2.3.2 Método de remoção de compostos dissolvidos.....	17
<b>2.4 Tensoativo.....</b>	<b>23</b>
2.4.1 Classificação .....	23
2.4.2 Propriedades .....	30
<b>2.5 Impacto e Legislação Ambiental .....</b>	<b>32</b>
<b>2.6 Extração de metais utilizando tensoativos.....</b>	<b>33</b>
<b>2.7 Extração conjugada de metais e óleo utilizando tensoativos.....</b>	<b>36</b>
<b>3 - ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>39</b>
<b>4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Estudo Experimental .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Equipamentos.....</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Metodologia e Condições Experimentais .....</b>	<b>56</b>
<b>4.4 Reagentes .....</b>	<b>58</b>
<b>4.4.1 Saponificação do Óleo .....</b>	<b>58</b>
4.4.1.1 Índice de Saponificação de Koststosfer .....	59
4.4.2 Óleos utilizados na saponificação (síntese dos tensoativos).....	60
<b>4.5 Determinação da concentração dos metais por espectrometria de absorção atômica.</b>	<b>61</b>
<b>4.6 Determinação do teor de óleo na água .....</b>	<b>62</b>
<b>4.7 Características da água de produção .....</b>	<b>62</b>
<b>4.8 Separação conjugada do óleo e dos metais .....</b>	<b>63</b>
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1 Seleção dos tensoativos .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2 Avaliação da extração de cádmio, cálcio, bário e magnésio utilizando OSS .....</b>	<b>72</b>
<b>5.3 Avaliação da extração do óleo conjugada com os metais .....</b>	<b>78</b>



<b>5.4 Avaliação das constantes de equilíbrio do processo de extração dos metais com tensoativo .....</b>	<b>80</b>
<b>6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>86</b>
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1 Comportamento de hidrocarbonetos, água e rochas no reservatório.....	05
Figura 2.2 Representatividade de compostos no petróleo.....	06
Figura 2.3 Camadas de óleo, água e gás no reservatório.....	07
Figura 2.4 Incrustação de sulfato de bário e estrôncio.....	09
Figura 2.5 Incrustação a base de cálcio, magnésio, sílica e fosfato.....	10
Figura 2.6 Incrustação de carbonato de cálcio.....	10
Figura 2.7 Composto inorgânico estrutura tetraédrica molécula de água.....	11
Figura 2.8 Cálcio.....	12
Figura 2.9 Magnésio.....	13
Figura 2.10 Cádmiio.....	13
Figura 2.11 Bário.....	14
Figura 2.12 Molécula de composto orgânico.....	15
Figura 2.13 Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.....	23
Figura 2.14 Representação esquemática dos tipos de tensoativos iônicos.....	24
Figura 2.15 Representação esquemática dos tensoativos não-iônicos.....	24
Figura 2.16 Representação esquemática do tensoativo iônico dodecil sulfato de sódio.....	25
Figura 2.17 Representação esquemática do tensoativo catiônico brometo de cetilpiridina.....	25
Figura 2.18 Representação esquemática do tensoativo anfótero dipalmatolfosfatidilcholine.....	25
Figura 2.19 Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de krafft.....	26
Figura 2.20 Representação dos tensoativos de baixo e alto BHL.....	27
Figura 2.21 Reação de formação de um tensoativo não iônico etoxilado.....	28
Figura 2.22 Representação esquemática do tensoativo não iônico polietoxilado (4) laurileter.....	28
Figura 2.23 Diagrama de fases do ponto de turbidez.....	29
Figura 2.24 Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.....	31
Figura 2.25 Representação esquemática de micelas diretas e inversas.....	31
Figura 2.26 Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos.....	32
Figura 2.27 Representação das interações entre os tensoativos e metais de diferentes valências...33	33
Figura 2.28 Representação da interação do tensoativo com as gotículas de óleo disperso na água36	36
Figura 2.29 Representação da interação do tensoativo/metal/óleo formando estrutura dos flocos.37	37

### CAPÍTULO 4

Figura 4.1 Reação de saponificação de um óleo.....	59
Figura 4.2 Tratamento convencional da indústria de petróleo.....	63
Figura 4.3 Tratamento para remoção conjugada de óleo e metais.....	64

Figura 4.4 Esquema do tratamento para remoção de metais.....	64
Figura 4.5 Esquema do tratamento para remoção de óleo.....	65
<b>CAPÍTULO 5</b>	
Figura 5.1 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando OCS.....	68
Figura 5.2 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando OSS.....	68
Figura 5.3 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando SB.....	68
Figura 5.4 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando OGS.....	69
Figura 5.5 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando Barrilha.....	70
Figura 5.6 Percentual de extração de Ca utilizando os tensoativos OCS, OSS, SB e OGS e Barrilha.....	71
Figura 5.7 Percentual de extração do Mg utilizando os tensoativos OCS, OSS, SB e OGS e Barrilha.....	71
Figura 5.8 Percentual de extração dos metais bário, cádmio, cálcio e magnésio como função da concentração de óleo de soja saponificado (OSS).....	73
Figura 5.9 Representação linear da tendência do percentual de extração (%E) dos metais bário, cádmio, cálcio e magnésio como função da concentração em OSS (T (g/L)) e da massa atômica destes metais (M (g/L)).....	74
Figura 5.10 Relação entre os valores calculados pelo modelo linear e experimental do percentual de extração como função da concentração em tensoativo e massa atômica do metal.....	75
Figura 5.11 Representação quadrática da tendência do percentual de extração dos metais bário, cádmio, cálcio e magnésio como função da concentração em OSS e da massa atômica destes metais.....	76
Figura 5.12 Relação entre os valores calculados pelo modelo quadrático e experimental do percentual de extração como função da concentração em tensoativo e massa atômica do metal.....	78
Figura 5.13 Relação entre os valores calculados pelo modelo de equilíbrio e experimental das concentrações do magnésio na água para o sistema Mg/tensoativo/água.....	83
Figura 5.14 Relação entre os valores calculados pelo modelo de equilíbrio e experimental das concentrações do cálcio na água para o sistema Ca/tensoativo/água.....	83
Figura 5.15 Relação entre os valores calculados pelo modelo de equilíbrio e experimental das concentrações dos metais cálcio, bário, cádmio e magnésio na água para o sistema metal/OSS/água.....	84

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 Propriedades do Cálcio.....	11
Tabela 2.2 Propriedades do Magnésio.....	12
Tabela 2.3 Propriedades do Cádmio.....	13
Tabela 2.4 Propriedades do Bário.....	14
Tabela 2.5 Tecnologias aplicadas para remoção de compostos dissolvidos.....	18

### CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 Composição dos óleos base dos tensoativos utilizados neste trabalho.....	61
Tabela 4.2 Característica da água de produção.....	62

### CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 Representação dos coeficientes da equação 18 e suas respectivas correlações.....	77
Tabela 5.2 Avaliação da concentração do óleo na água, inicialmente a 80 mg/L, contendo cálcio a 300 mg/L, o tensoativo utilizado é o OCS.....	79
Tabela 5.3 Representação da constante de partição “D” dos sistemas Tensoativo/metá/água.....	80
Tabela 5.4 Representação da constante de partição “K” dos sistemas Tensoativo/metá/água.....	81

## NOMENCLATURA

A.c. – Antes de cristo

Al – Alumínio

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  – Sulfato de alumínio

A/O – Água /Óleo

APV – Alcool Polivinílico

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – Cloreto de bário dihidratado

BHL – Balanço hidrofílico-Lipofílico

BRS – Bactéria redutoda de sulfato

$\text{CaCO}_3$  – Carbonato de cálcio

$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  – Sulfato de cádmio hidratado

CMC – Concentração micelar crítica

CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente

$\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot (\text{OH})_2$  – Sulfato de cromo

CSTR – Continuos stirring reactor

C/T – Razão cotensoativo/tensoativo

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – Sulfato de cobre pentahidratado

D – Coeficiente de distribuição do metal

DLVO - Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek

DQO – Demanda bioquímica de oxigênio

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EEA – Espectometria de absorção atômica

EqKOH – Equivalente grama do KOH

EqNaOH – Equivalente grama do NaOH

FAD – Flotação de ar dissolvido

FAI – Flotação de ar induzido

FENAN – Fenantrolina

FF – Floculação-Flotação

FHCl – Fator de padronização do HCl

FJC – Flotação a jato convencional

FJM – Flotação a jato modificada

FPS – Flotação de partículas sorventes

GAC – Carvão ativado granulado

GLP – Gás liquefeito de petróleo

$\text{H}_2\text{S}$  – Gás sulfídrico

Hi – Contribuição grupos hidrofílicos

*NUNES, Shirle Kátia da Silva*

HMC – Compostos húmicos  
ISK – Índice de saponificação de koststorfer  
ISNaOH - Índice de saponificação do NaOH  
K – Constante de equilíbrio da reação de complexação do metal pelo tensoativo  
Ka – Constante de ionização do ácido carboxílico  
Kh – Constante de hidrólise do tensoativo  
Kw – Constante de ionização da água  
Li – Contribuição grupos lipofílicos  
Lig – Ligante  
M – Metal  
MDIF – Misturador Decantador à inversão de fases  
Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Nitrato de Magnésio  
Na(OC<sup>-</sup>) – Tensoativo  
Na<sub>2</sub>S – sulfeto de sódio  
NHCl – Normalidade do HCl  
O/A – Óleo/Água  
OCS – Óleo de coco saponificado  
OGS – Óleo de girassol saponificado  
OMS – Óleo de mamona saponificado  
OSS – Óleo de soja saponificado  
PA – Peso da amostra  
pH – Potencial hidrogeniônico  
PPM – Parte por milhão  
REFA – Reator expandido de flocos adsorventes  
SB – Sabão base  
SBC – Subproduto beneficiamento do carvão  
SH – Substância húmica  
TXRF – Espectrometria de fluorescência de raio-X  
Va – Volume de HCl gasto na titulação na amostra  
Vb – Volume de HCl gasto na titulação em branco  
Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O – Acetato uranilo de zinco

---

---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

---

---

## 1 - INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo a geração de resíduos nocivos ao meio ambiente é um fato inevitável. Mesmo com o atual avanço tecnológico existe uma grande dificuldade para tratar estes resíduos, logo se faz necessário desenvolver e aprimorar os atuais processos de tratamento. Diante deste contexto podemos destacar a quantidade de águas residuais geradas em todas as etapas do processo, desde a produção do óleo até o seu refino, principalmente, no que diz respeito àquela produzida juntamente com o petróleo, que apresenta alto teor de óleo e metais dissolvidos. A quantidade dessa água de produção, no processo de exploração de petróleo, dependerá das características dos mecanismos naturais ou artificiais de produção, e das características de composição das rochas reservatórios.

Na maioria das vezes, a água de produção apresenta alta salinidade e alta concentração de metais alcalinos, alcalino terrosos e metais pesados. Atualmente, a indústria petrolífera utiliza a flotação como tratamento para remoção de resíduos particulados, óleos e graxas. Porém, este processo é pouco eficiente na remoção conjugada de sais e metais pesados. Na água de produção, além dos sais de sódio, existe também cálcio, magnésio, dentre outros, e óleo disperso. Se essa água for reinjetada, sem o devido tratamento, ocorrerão incrustação e corrosão nos dutos além da obstrução e diminuição da porosidade da rocha, diminuindo a produção e o tempo de vida do poço. O tratamento biológico tem sido estudado como uma alternativa, mas apesar de atingir valores aceitáveis de remoção, tem como problemática a aclimatação de microorganismos, pois o meio de cultura é a água de produção, que possui alta salinidade, e o tempo de tratamento é lento.

Dentro deste contexto verifica-se a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam, de forma eficiente, executar o tratamento da água produzida, associando a remoção do óleo à dos metais; isto porque não existem processos que operem de forma conjugada.

O presente trabalho avalia a remoção conjugada de metais (Mg, Ca, Cd e Ba) e óleo da água de produção, isto utilizando tensoativos aniônicos. O fato de os tensoativos utilizados neste trabalho apresentarem grande interação com os metais



## Introdução

estudados, formando complexos insolúveis, possibilita a remoção do óleo através destes complexos, devido á interação entre a parte lipofílica do tensoativo e o óleo.

Tendo como objetivo geral desenvolver um processo de remoção conjugada de petróleo e metais da água de produção utilizando tensoativos derivados de óleos vegetais, dividido em três itens específicos: Obter as constantes de equilíbrio das interações entre os tensoativos e os metais em estudo no sistema tensoativo/água/metals; determinar o comportamento do processo de remoção do óleo disperso na água de produção associado aos complexos formados entre os tensoativos e os metais; e estabelecer os parâmetros de concentração e constantes de equilíbrio entre os metais, o óleo e os tensoativos no processo de tratamento da água de produção de petróleo.

O trabalho consiste em seis capítulos. No primeiro tem-se a introdução, seguida pela revisão bibliográfica, onde se faz uma abordagem dos aspectos teóricos sobre o assunto estudado. O terceiro capítulo mostra o estado da arte, apresentando o que tem sido estudado na remoção do óleo e metais de água de produção ou efluentes aquosos. O quarto capítulo apresenta os materiais e métodos experimentais utilizados neste trabalho para seu bom desenvolvimento. No quinto capítulo apresentam-se os resultados experimentais e suas discussões, que levam ao sexto e último capítulo, com a conclusão do trabalho.

---

## **CAPÍTULO 2**

### **ASPECTOS TEÓRICOS**

---

## 2 – ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Petróleo

O Petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro, sendo encontrado em rochas sedimentares, é originário da decomposição de matéria orgânica. O mesmo não necessariamente permanece na rocha em que foi gerado (rocha matriz) e geralmente migra para outras rochas até encontrar um terreno apropriado denominado rocha reservatório.

A reconstrução da história geológica de uma área, através da observação das rochas e formações rochosas, determina a probabilidade da ocorrência de rochas reservatório, figura 2.1. As acumulações de petróleo dependem das características e do arranjo de certos tipos de rochas sedimentares no subsolo. Basicamente, é preciso que existam rochas geradoras que inicialmente contenham a matéria orgânica que se transforma em petróleo, e rochas reservatório, compostas por espaços vazios, chamados poros, capazes de armazenar o petróleo (Dalemont, 1961).

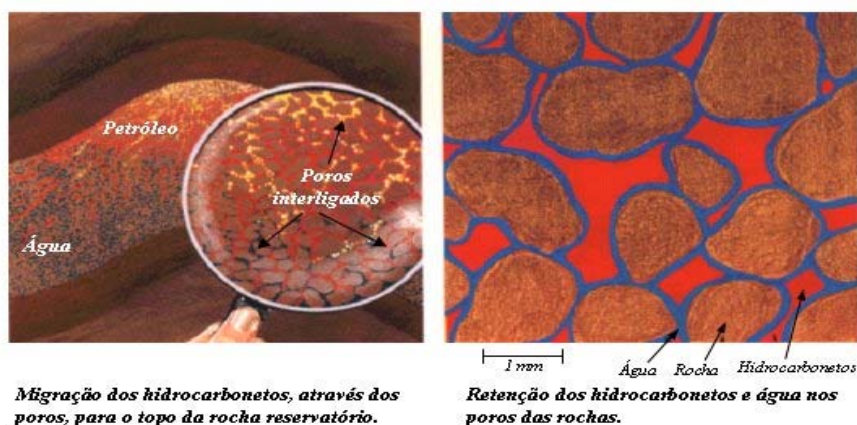


Figura 2.1: Comportamento dos Hidrocarbonetos, Água e Rochas no Reservatório  
 Fonte: [www.esec-odivelas.rcts.pt](http://www.esec-odivelas.rcts.pt)

O esquema da figura 2.2, mostra a composição média do óleo cru, juntamente com alguns exemplos representativos de cada classe de compostos

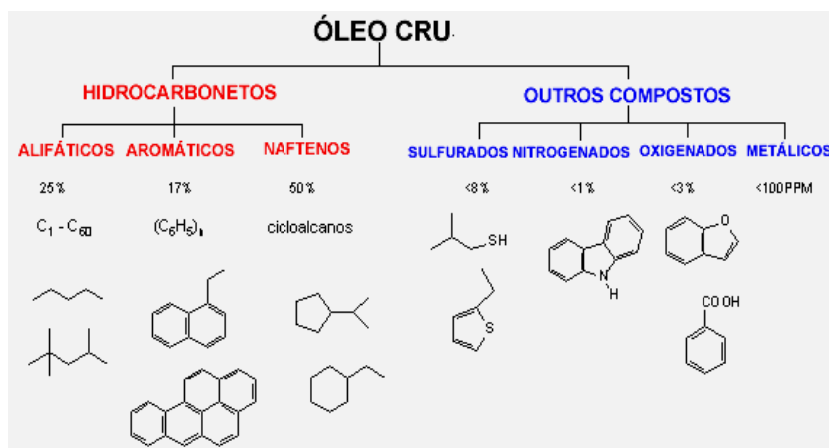


Figura 2.2: Representatividade de compostos no petróleo

O petróleo (do latim *petroleum*, *petrus*, pedra e *oleum*, óleo, do Grego *πετρέλαιον* (*petrelaion*) óleo da pedra, do grego antigo *πέτρα* (*petra*), pedra + *έλαιον* (*elaion*) óleo de oliva, qualquer substância oleosa.), no sentido de óleo bruto, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro e coloração característico. Combinação complexa de hidrocarbonetos. Composta na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. Também pode conter quantidades pequenas de nitrogênio (N), oxigênio (O), compostos de enxofre (S) e metais, principalmente níquel (Ni) e vanádio (V). Esta categoria inclui petróleos leves, médios e pesados, assim como os óleos extraídos de areias impregnadas de alcatrão. Materiais hidrocarbonatados que requerem grandes alterações químicas para a sua recuperação ou conversão em matérias-primas para a refinação do petróleo tais como óleos de xisto crus, óleos de xisto enriquecidos e combustíveis líquidos de hulha não se incluem nesta definição. O petróleo é um recurso natural abundante, porém sua pesquisa envolve elevados custos e complexidade de estudos. É também atualmente a principal fonte de energia. Serve como base para fabricação dos mais variados produtos, dentre os quais destacam-se: benzinhas, óleo diesel, gasolina, alcatrão, polímeros plásticos e até mesmo medicamentos. Já

provocou muitas guerras, e é a principal fonte de renda de muitos países, sobretudo no Oriente Médio. Além de gerar a gasolina que serve de combustível para grande parte dos automóveis que circulam no mundo, vários produtos são derivados do petróleo como, por exemplo, a parafina, gás natural, GLP, produtos asfálticos, nafta petroquímica, querosene, solventes, óleos combustíveis, óleos lubrificantes, óleo diesel e combustível de aviação. Sendo a principal fonte de energia do planeta, uma riqueza distribuída de forma não igual entre os países e um recurso não-renovável, o petróleo se tornou provavelmente a mais importante substância negociada entre países e corporações, e tem sido, a partir do século XX, um fator político importante e causador de crises entre governos, levando explícita ou, na maior parte dos casos, implicitamente a guerras, massacres e extermínios. Entre os eventos históricos mais importantes que podem ser diretamente ou parcialmente ligados ao petróleo estão: A Crise do petróleo na década de 1970: A Primeira Guerra do Golfo, diferentes guerras entre os países árabes, inclusive a Guerra Irã-Iraque, A luta pela independência da Chechênia, Guerra Iraque-Estados Unidos (Invasão do Iraque) etc. (Ribeiro, A., 2007).

A idade de uma jazida pode variar de 10 a 400 milhões de anos. Dessa forma, o petróleo está localizado apenas nas bacias sedimentares, figura 2.3. Junto desse recurso mineral, encontram-se associados à água e o gás natural (metano e etano).



Figura 2.3: Camadas de Óleo, Água e Gás no Reservatório

## **2.2 Água de Produção**

O termo água de produção é dado a toda água produzida (carreada) junto com o óleo, sendo originária da formação geológica (água de formação) ou água da injeção de água dos processos de recuperação de petróleo (Fernandes Jr., 2002).

Os constituintes da água de produção, geralmente, incluem minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. De acordo com Fernandes Jr. (2002) a água produzida é salina (salmoura) e contém sólidos dispersos (areia, argila, lodo, outros silicatos, gipsita) e teores de sais variando de 15.000 mg/L a 300.000mg/L. Ele também relata que a corrosão está associada aos cloretos e que a incrustação está associada aos sulfatos e carbonatos. A solubilidade dos hidrocarbonetos na água produzida aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da salinidade (Lima, 1996).

Segundo Brasileiro e co-autores (2005), a presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão associados à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc., além do maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição (material em suspensão, microrganismos, sais e gases dissolvidos) a água produzida pode sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios (válvulas, instrumentos, etc.), podendo redundar em acidentes humanos e/ou ambientais.

A água produzida, pelo fato de ser carreada com o petróleo, forma em seu seio emulsões tipo óleo em água (O/A), as quais posteriormente devem ser quebradas em um processo de tratamento, pois a legislação ambiental (resolução nº 357/2005 do CONAMA) determina que o teor deste óleo não deva ser superior a 20 ppm.

*Aspectos Teóricos*

No caso dos íons, estes são provenientes de depósitos subterrâneos, como calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) ou a dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) que agregam à composição da água uma quantidade excessiva de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , na forma de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) e sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Dependendo da concentração deles, a água passa a ser classificada da seguinte maneira: água branda (com teores entre 0 e 40 mg/L), água moderada (com teores entre 40 e 100 mg/L), água dura (com teores entre 100 e 300 mg/L), água muito dura (com teores entre 300 e 500 mg/L) e água extremamente dura (com teores acima de 500 mg/L).

Na indústria do petróleo as águas citadas anteriormente são impróprias para o abastecimento de equipamentos geradores de vapor, pois causam problemas de incrustação, diminuição da eficiência na geração do vapor e aumento da temperatura da película do metal, além da possibilidade de rompimento de tubos e explosões.

Na exploração e produção de petróleo e gás, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água de produção pode exceder até dez vezes o volume de óleo produzido. Assim, o descarte deste efluente, que contém uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos, representa um grave problema ambiental.



Figura 2.4: Incrustação Sulfato de Bário e Estrôncio



Figura 2.5: Incrustação a base de cálcio, magnésio, sílica e fosfato



Figura 2.6: Incrustação carbonato de cálcio

### **2.2.1 - Compostos Inorgânicos**

As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .....) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .....), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. Além destes íons, estas águas também contêm traços de vários metais pesados.

Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas nos campos de petróleo estão normalmente associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. A radioatividade dessas águas se deve a presença de traços dos íons de  $\text{K}^{40}$ ,  $\text{U}^{238}$ ,  $\text{Th}^{232}$ ,  $\text{Ra}^{226}$  e  $\text{Ra}^{228}$ . Em presença dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , o  $\text{Ra}^{226}$  pode co-precipitar com os



cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , formando incrustações radioativas nas tubulações. (Hansen, 1994).

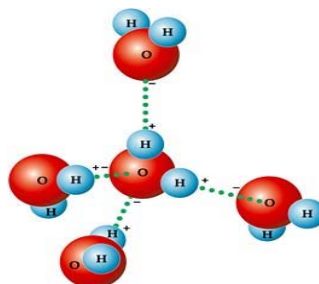


Figura 2.7: Composto inorgânico estrutura tetraédrica molécula de água

### 2.2.1.1 Cálcio

O cálcio é um elemento químico, símbolo Ca. Foi isolado pela primeira vez em 1808, numa forma impura, pelo químico inglês Humphry Davy mediante a eletrólise de uma amálgama de mercúrio ( $\text{HgO}$ ) e cal ( $\text{CaO}$ ). Posteriormente, Robert Bunsen em 1854 e Matthiessen em 1856 obtiveram o metal, Ca, por eletrólise do cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e, Henri Moissan obteve o cálcio com uma pureza de 99% por eletrólise do iodeto de cálcio ( $\text{CaI}_2$ ). (Peixoto, 2004). As características mais importantes estão ilustradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Propriedades do Cálcio.

PROPRIEDADES	VALORES
Número Atômico	20
Massa Molar (g/mol)	40,08
Estado Normal	Sólido
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	1,53
Ponto de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	840
Ponto de Ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )	1490
Eletroafinidade (kJ/mol)	-29
Energia de Ionização kJ/mol)	590
Eletronegatividade	1,3
Raio Atômico (pm)	197
Raio Iônico (pm)	100



Figura 2.8: Cálcio

### 2.2.1.2 Magnésio

O magnésio é um elemento químico de símbolo Mg. O magnésio foi descoberto em 1755 pelo escocês Joseph Black. Em 1808 Sir Humphry Davy obteve o metal puro mediante a eletrólise de uma mistura de magnésia e HgO (óxido de mercúrio). O metal é obtido principalmente pela eletrólise do cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ), método que já foi empregado por Robert Bunsen, obtendo-o de salmouras e água de mar. (Peixoto, 2004). As características mais importantes estão ilustradas na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Propriedades do Magnésio.

PROPRIEDADES	VALORES
Número Atômico	12
Massa Molar (g/mol)	24
Estado Normal	Sólido
Densidade ( $g/cm^3$ )	1,74
Ponto de Fusão ( $^{\circ}C$ )	650
Ponto de Ebulição ( $^{\circ}C$ )	1090
Eletroafinidade (kJ/mol)	-21
Energia de Ionização (kJ/mol)	737,7
Eletronegatividade	1,3
Raio Atômico (pm)	145
Raio Iônico (pm)	72



Figura 2.9: Magnésio

### 2.2.1.3 – Cádmi

O cádmio ( do latim, *cadmia*, e do grego *kadmeia*, que significa "calamina", o nome que recebia antigamente o carbonato de zinco ) foi descoberto na Alemanha em 1817 por Friedrich Strohmeyer, observando que algumas amostras de calamina com impurezas mudavam de cor quando aquecidos, o que não ocorria com a calamina pura. O cádmio é um metal branco azulado, dúctil e maleável. Pode-se cortá-lo facilmente com uma faca. As características mais importantes estão ilustradas na tabela 2.3.

Tabela 2.3. Propriedades do Cádmi.

PROPRIEDADES	VALORES
Número Atômico	48
Massa Molar (g/mol)	112,411
Estado Normal	sólido
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8,65
Ponto de Fusão (°C)	321,1
Ponto de Ebulição (°C)	767
Eletroafinidade (kJ/mol)	-57,8
Energia de Ionização (kJ/mol)	867,8
Eletronegatividade	1,69
Raio Atômico (pm)	161
Raio Iônico (Å)	0,95



Figura 2.10: Cádmi

### 2.2.1.4 – Bário

O bário é um elemento metálico quimicamente semelhante ao cálcio, contudo é macio e, na forma pura, apresenta aspecto branco prateado semelhante ao chumbo. Este metal oxida-se muito facilmente quando exposto ao ar e é altamente reativo com água ou álcool. O bário ( do grego "barys" que significa "pesado" ) foi primeiramente identificado em 1774 por Carl Scheele num minério de espato denominado "pedra de Bolonha" ( baritina ) , do qual extraiu um mineral de sulfato insolúvel em água. Como o bário é facilmente oxidado pelo ar, é difícil obter este metal na forma pura. É encontrado e extraído da barita, que é o sulfato de bário cristalizado. As características mais importantes estão ilustradas na tabela 2.4.

Tabela 2.4. Propriedades do Bário.

PROPRIEDADES	VALORES
Número Atômico	56
Massa Molar (g/mol)	137,327
Estado Normal	sólido
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,51
Ponto de Fusão (°C)	727
Ponto de Ebulição (°C)	1897
Eletroafinidade (kJ/mol)	-52
Energia de Ionização (kJ/mol)	502,9
Eletronegatividade	0,89
Raio Atômico (pm)	253
Raio Iônico (Å)	1,34



Figura 2.11: Bário

### 2.2.2 - Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos naturais presentes nas águas de produção, sendo estes divididos em quatro grupos: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves ( $< C_5$ ), pois são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil.

Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, são relativamente solúveis na água, estando ainda presentes em pequenas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares de alto peso molecular. Os compostos aromáticos juntamente com os alifáticos, constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida. Os compostos polares, como os fenóis, também são relativamente solúveis na água. Todavia, como estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

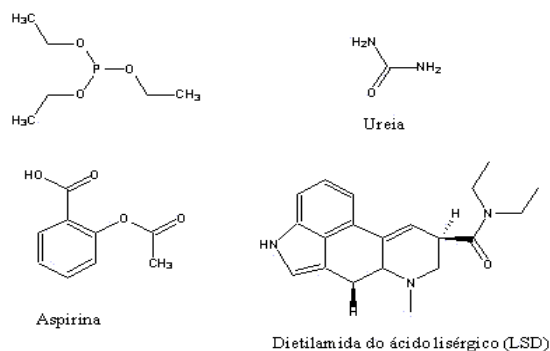


Figura 2.12: Molécula de composto orgânico

### **2.2.3 - Produtos Químicos**

Além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos é adicionada durante o processo de produção. Os produtos químicos são, geralmente, chamados de aditivos e são empregados para resolver ou prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção é único na necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico - químicas. Os principais aditivos utilizados durante o processo de produção de petróleo são: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento da água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes. (Hansen, 1994).

### **2.3 Tratamento**

A remoção de contaminantes tais como íons, metais pesados, elementos radioativos e ânions tóxicos é possível através de diversas técnicas (Tessele et al., 1998). Vários processos foram desenvolvidos para a remoção de metais dissolvidos em efluentes industriais, tais como precipitação química, troca iônica, separação por membranas, processo de adsorção em resinas sintéticas, extração por solvente e flotação. Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local do descarte do efluente tratado.

Os métodos de tratamento das águas produzidas dependem de muitos fatores, incluindo os volumes envolvidos, a composição da água produzida, a localização do campo e os limites da legislação ambiental vigente. Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência.

Os tratamentos para a remoção conjugada de óleo e alguns metais (Mg, Ca, Cd e Ba) serão estudados, no intuito de serem aplicados;

### **2.3.1 Método de remoção de compostos dispersos**

Embora os fluidos produzidos deixem a cabeça-do-poço, estes são transferidos para algum sistema de separação. Os separadores bifásicos são usados para separar o gás natural e os líquidos, ao passo que os separadores trifásicos separam o gás natural, os hidrocarbonetos líquidos e a água produzida.

Muitas vezes, no processamento de petróleo, os separadores não são eficientes na dispersão de emulsões estáveis. Neste caso, podem ser empregados tanques de decantação de maiores dimensões e tempo de repouso, tornando a separação mais eficiente. Ao final do processo de separação gravitacional, a água produzida ainda possui elevada concentração de hidrocarbonetos que precisam ser removidos antes de seu descarte.

Dentre os processos convencionais de tratamento, citam-se os vasos gravitacionais, os sistemas de filtração em meio granular, a flotação por gás induzido ou dissolvido, a centrifugação e o emprego de hidrociclones. Na prática, estes métodos são utilizados de forma combinada, visando a atingir maior eficiência na separação dos compostos dispersos nas águas produzidas. (Hansen, 1994).

### **2.3.2 Método de remoção de compostos dissolvidos**

Os compostos dissolvidos merecem maior atenção, pois são certamente os maiores causadores de poluição nos meios aquáticos onde as águas produzidas são descartadas. Existem tecnologias que podem ser aplicadas para a remoção de alguns compostos específicos dissolvidos nas águas produzidas. Na Tabela 2.9, apresenta-se um resumo das tecnologias aplicadas na remoção de metais pesados, compostos orgânicos e produtos químicos dissolvidos em áreas offshore. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

Tabela 2.5. Tecnologias Aplicadas Para a Remoção de Compostos Dissolvidos

Processos de Remoção de Contaminantes Dissolvidos	
Metais Pesados	Material Orgânico e Produto Químico
Precipitação Química	Tratamento Biológico
Troca Iônica	Filtração por Membranas
	Adsorção em Zeólitos Sintético
	Adsorção em Carbono Ativado
	Stripping

Fonte: Fernandes,1995; Hansen,1994.

### 2.3.2.1 Precipitação

Através da precipitação remove-se os metais pesados na forma de hidróxidos ou carbonatos, na faixa de pH entre 8,5 e 9,5. Nestas condições a concentração de metais ainda em solução, é relativamente baixa, atendendo na maioria dos casos, às exigências da legislação ambiental. Para o processo de retirada de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e outros metais, realizado por precipitação química. Faz-se uso da cal( $\text{CaO}$ ) para elevar o pH da água fornecendo a alcalinidade necessária e o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), fornecendo a alcalinidade para a reação e também os íons carbonatos necessários. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

### 2.3.2.2 Troca iônica

A troca iônica é uma reação química reversível, onde íons de uma solução são trocados por outros íons ligados a um leito de resina imobilizado. No tratamento de água produzida, a remoção de íons de metais pesados pode ser realizada por meio de resina de troca catiônica em leito recheado ou coluna. Como o leito de resina é facilmente obstruído pelo óleo disperso e pelos sólidos suspensos, torna-se necessário um pré-tratamento de água produzida, utilizando-se meios filtrantes que devem ser instalados a jusante do sistema de tratamento. A escolha adequada da resina de troca iônica é fundamental para garantir uma boa eficiência da planta. No caso do tratamento de águas



produzidas, as resinas devem ser escolhidas para dar uma seletividade preferencial aos íons de metais pesados, pois outros cátions estão também presentes nestas águas. Desta forma, devido à complexidade e variedade das águas produzidas, é necessário a realização de ensaios preliminares, em laboratório, antes da escolha do tipo de resina a ser utilizada na planta industrial. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

Desta forma, a troca iônica, consiste em fazer a água atravessar uma resina catiônica que captura os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e outros, substituindo-os por íons que formarão compostos solúveis e não prejudiciais ao homem, tais como o  $\text{Na}^{2+}$ . As resinas possuem limites para a troca iônica, ficando saturadas no referido metal. Esta saturação recebe o nome de ciclo e este, após completado, deve ser feito a regeneração da resina, que ocorre com a adição de NaCl.

### **2.3.2.3 Adsorção em carvão Ativado**

A remoção de compostos orgânicos e alguns metais pesados utilizando carvão ativado, tem por base o processo de adsorção, no qual os compostos aderem a superfície dos grãos de carvão ou ficam presos dentro dos poros destes grãos. O material adsorvido pode ser removido, sempre que for necessário, permitindo a reutilização do carvão. O carvão ativado tem uma elevada superfície de contato por unidade de massa, maximizando assim sua capacidade de adsorção. Um dos processos de adsorção utilizados para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos nas águas produzidas é o leito móvel de carvão ativado granulado (GAC). Este processo tem a vantagem sobre o leito fixo, pois o carvão granulado, já saturado, pode ser continuamente removido do processo e regenerado num sistema de oxidação a gás úmido. Neste sistema de oxidação, os compostos nitrogenados são convertidos em amônia, os compostos de enxofre são convertidos em sulfatos e os hidrocarbonetos são convertidos em gás carbônico e água. Em condições menos drásticas, pode-se formar ácido acético, a partir da oxidação dos hidrocarbonetos. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

#### **2.3.2.4 Adsorção em zeólitos sintéticos**

Os zeólitos atuam da mesma forma que as resinas de troca iônica empregado-as na adsorção de compostos orgânicos dissolvidos nas águas produzidas. Utiliza-se o processo em leito fixo e antes da passagem da água produzida através do leito adsorvedor é necessária a remoção do óleo disperso e dos sólidos em suspensão. A temperatura da água produzida deve ser mantida próxima à temperatura ambiente e a etapa de regeneração do leito requer primeiro a retirada da umidade por evaporação. Posteriormente, os compostos orgânicos são removidos pela passagem da fase gasosa aquecida a temperaturas entre 200 °C e 300 °C. A fase gasosa é resfriada a 20 °C e as fases líquidas (orgânica e aquosa) condensadas, são separadas. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

#### **2.3.2.5 Filtração por membranas**

As membranas utilizadas no processo de filtração podem ser divididas em quatro classes principais: microfiltração (até 0,05µm), ultrafiltração (até 0,05 µm), nanofiltração (até 0,0008 µm) e osmose reversa (até 0,0001 µm).

Teoricamente, consegue-se uma boa remoção de compostos dissolvidos utilizando-se a nanofiltração ou a osmose reversa. Porém, tendo em vista que a osmose reversa opera sob elevadas pressões, a nanofiltração apresenta-se como o processo de filtragem de maior potencial de aplicação na remoção de compostos dissolvidos. Um sistema de nanofiltração muito utilizado é o fluxo transversal em estruturas de celulose. Como a celulose é pouco porosa, este tipo de membrana apresenta baixa tendência à obstrução. Neste caso, a água passa através desta membrana pelo processo de difusão.

Tendo em vista que este processo é indicado para a remoção de constituintes dissolvidos, é fundamental que o óleo disperso e os sólidos em suspensão sejam previamente removidos. Outro fato importante para garantir a integridade física da membrana é a manutenção da temperatura do processo abaixo de 50 °C. Devido à operação em fluxo transversal, somente de 20% a 25% em volume de carga passam através da membrana na primeira passagem. A carga não-filtrada retorna ao sistema de

separação primária com maior conteúdo de óleo e de sólidos em suspensão. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

#### **2.3.2.6 Borbulhamento com gás**

O borbulhamento com gás, também chamado de stripping, é empregado para transferir para a fase gasosa um componente volátil presente, inicialmente, numa mistura líquida, podendo ser ar, nitrogênio, gás natural ou vapor. Tanto quanto os parâmetros físicos, a taxa de remoção dos compostos voláteis da mistura líquida para a fase gasosa é governada pela temperatura e pelas propriedades químicas e físicas das fases e dos componentes a serem removidos. Vários recursos podem ser utilizados para aumentar a área de contato gás/líquido. As colunas recheadas têm sido amplamente aplicadas em indústrias petroquímicas e no tratamento de águas produzidas. Neste processo, o gás é introduzido na base da coluna e os dois fluidos entram em contato em contra - corrente. O gás contaminado é resfriado até 20 °C, para condensação dos compostos orgânicos. Sendo possível remover 90% dos compostos aromáticos e 60% dos compostos alifáticos. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

#### **2.3.2.7 Tratamento Biológico**

Existem dois tipos deste tratamento: aeróbio e anaeróbio. Apenas o tratamento aeróbio pode ser considerado economicamente viável para o tratamento de águas produzidas em áreas aquáticas, uma vez que o processo anaeróbio é muito lento.

O desempenho do processo aeróbio é governado pela biodegradabilidade dos contaminantes da água produzida, apesar da maioria destas águas serem considerada de fácil degradação. A presença de compostos tóxicos nas águas produzidas, tais como os biocidas e o metanol, reduzem, consideravelmente, a taxa de biodegradação. (Fernandes, 1995; Hansen, 1994).

### **2.3.2.8 Remoção de $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ com ácido tetra-acético dietilenotriamino com resina polimérica de metacrilato glicídico**

Segundo Senkal, B.F. & Bicak, N., 2001, a remoção de poluentes inorgânicos da água é um processo tedioso em comparação aos orgânicos. Pois a maioria dos contaminantes orgânicos podem ser removidos simplesmente por carbonos ativados sem muita consideração à sua origem. Os contaminantes inorgânicos, entretanto, necessitam usar os adsorventes que podem unir dando forma a ligações químicas. A maioria dos materiais comuns para sua remoção são os trocadores iônicos. Os polímeros quelantes podem ser considerados como uma segunda geração para os adsorventes inorgânicos.

A química do cálcio revela que o ácido etilenodiamino tetra-acético é um dos agentes quelantes mais importantes. O EDTA é um composto quimicamente estável e um quelato capaz de transições com íons metálicos, incluindo Ca e Mg. O EDTA é um poderoso agente quelante que mesmo o  $\text{CaCO}_3$ , que tem estrutura uniforme, se torna solúvel na solução. Baseados nas considerações precedentes, preparou-se reticulados sulfonados de poliestireno com EDTA e com grupos quelantes, sendo usados o metacrilato glicídico – metilmetacrilato – grânulos termopolímeros de divinil benzeno como suporte reativo. Assim, esses polímeros mostraram eficiência na remoção de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e metais pesados, fazendo exigências como a habilidade elevada do quelante, regenerabilidade e estabilidade. Sendo o único inconveniente das resinas baseadas em poliestireno é a desintegração de uso a longo prazo.

### **2.3.2.9 Processo de precipitação de cálcio e magnésio por adição da barrilha (carbonato de sódio)**

O processo propicia a precipitação de metais através da adição da barrilha em água de produção. O carbonato de sódio, assim como a cal, é empregado no processo de redução da dureza da água por precipitação. O processo de precipitação é combinado à remoção de sólidos suspensos com o carbonato de sódio agindo como coagulante. Existem produtos pré-hidrolizados bastante utilizados, que é o produto da adição controlada de hidróxido ou carbonato de sódio ao cloreto de alumínio concentrado. Esses

coagulantes são relativamente estáveis depois de formados e possuem uma elevada razão área/volume promovendo uma melhor neutralização de carga quando adsorvidos na superfície de uma partícula negativamente carregada (Araki et al, 1997).

## 2.4 Tensoativo

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja: uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica.

A presença, na mesma molécula, de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (Mittal, 1979). Dentre as suas propriedades destacam-se: a formação de bolhas e espumas na superfície de um líquido, e a adsorção nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superficial ou interfacial.

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DeNunzio, 1990; Rosen, 1978). A representação esquemática de um Tensoativo pode ser visualizada na Figura 2.13.

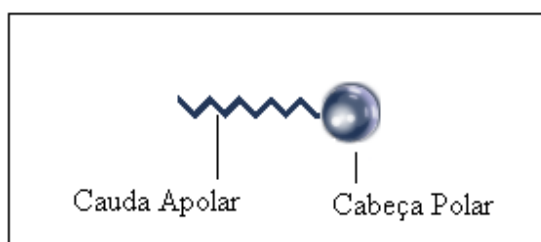


Figura 2.13. Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

### 2.4.1 Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar, ou hidrofílica, em: Tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e Tensoativos

não-iônicos (Shaw, 1975). As Figuras 2.14 e 2.15 expressam, de forma esquemática, esta classificação.



Figura 2.14. Representação esquemática dos tipos de tensoativos iônicos.

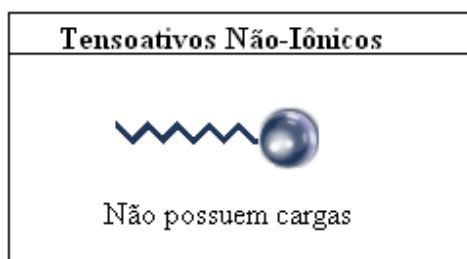


Figura 2.15. Representação esquemática dos tensoativos não-iônicos.

#### 2.4.1.1 Tensoativos iônicos

Os tensoativos iônicos são aqueles que em meio aquoso ionizam sua parte hidrofílica. São tensoativos que facilmente podem ser afetados pela salinidade e pH do meio tendo suas propriedades sensivelmente afetada por estes parâmetros. Podem ser classificados como aniônicos, catiônicos e anfóteros, e apresentam a temperatura de Kraftt como característica fundamental de sua aplicação.

##### 2.4.1.1.1 Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos são aqueles que liberam para o meio aquoso cátions, por exemplo,  $\text{Na}^+$ , e assumem uma carga negativa que pode ser oriunda da presença de grupos carboxílicos ou sulfonados, etc. Figura 2.16.

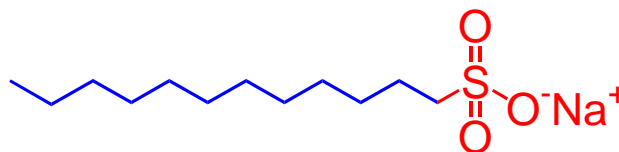


Figura 2.16 – Representação esquemática do tensoativo aniônico dodecil sulfato de sódio

#### 2.4.1.1.2 Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos são aqueles que liberam para o meio aquoso ânions, por exemplo,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ , e assumem uma carga negativa em sua parte hidrofílica. Figura 2.17.

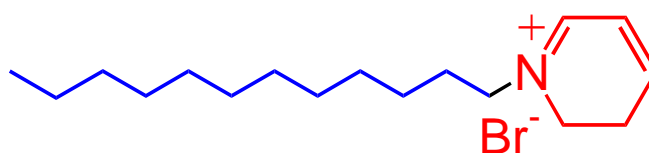


Figura 2.17 – Representação esquemática do tensoativo catiônico brometo de cetilpiridina

#### 2.4.1.1.3 Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros são aqueles que dependendo do pH em que se encontram liberam íons para o meio aquoso. No caso de pH ácido o mesmo tem uma função de tensoativo catiônico e sendo o pH alcalino assume um comportamento de tensoativo aniônico. No caso de pH neutro o mesmo assume uma dupla função. Figura 2.18.

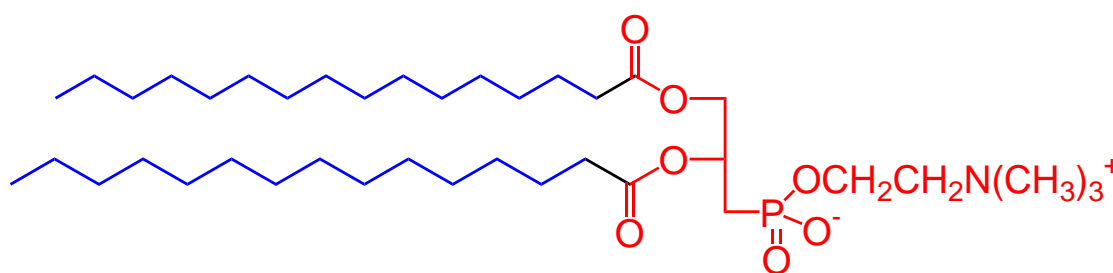


Figura 2.18 – Representação esquemática do tensoativo anfótero dipalmitolfosfatidilcholine (lecitina)

### 2.4.1.2 Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que, a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, temperatura de Krafft, é que se inicia o processo de micelização.

De acordo com a Figura 2.19, verifica-se que, em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft, tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, entretanto, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

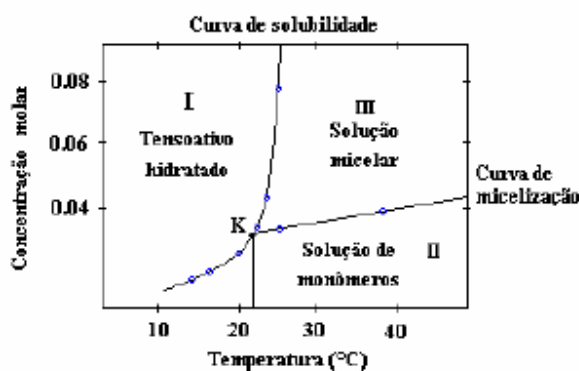


Figura 2.19. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft.

A temperatura de Krafft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, sendo eles: método espectrofotométrico ou turbidimétrico. Entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido (Barros Neto, 1999).

### 2.4.1.3 – Balanço hidrofílico-lipofílico (BHL)

Como os tensoativos podem ser adsorvidos às superfícies de duas fases, a hidrofília e a lipofília dos mesmos deverão estar equilibradas ou eles serão totalmente adsorvidos no interior de uma das fases. Na realidade, esse equilíbrio não acontece perfeitamente, pois uma substância sempre será mais solúvel ou na fase aquosa ou na fase oleosa. Para isso, o cientista Griffin em 1949 desenvolveu um método para o balanço hidrofílico-lipofílico, com a



finalidade de ajudar na escolha do tensoativo a ser utilizado para preparar emulsões dos tipos água/óleo (A/O) ou óleo/água (O/A) (Griffin, 1949 apud Souza Filho, 2004). Griffin escolheu dois tensoativos de referência, o ácido oléico e o oleato de sódio, e fixou arbitrariamente de 1 e 20 os números BHL, respectivamente. Todos os outros números decorreram desses dois padrões primários. Desta maneira, os tensoativos mais hidrofílicos possuem valores de BHL mais altos e atuarão principalmente em emulsões óleo/água (O/A).

Analogamente, os que possuem menores valores de BHL, são mais lipofílicos e sua ação dar-se-á nas emulsões água/óleo (A/O).

O balanço se dá através da seguinte fórmula:

$$BHL = \sum_{i=1}^n Hi - \sum_{i=1}^n Li + 7 \quad (1)$$

Onde:

BHL: balanço hidrofílico-lipofílico;

Hi: contribuição dos grupos hidrofílicos;

Li: contribuição dos grupos lipofílicos.

A Figura 2.20 mostra proporcionalmente os tamanhos das cadeias hidrofílicas e lipofílicas (hidrófobas). Num tensoativo de alto BHL há uma molécula, por exemplo, mais etoxilada (maior cadeia hidrofílica) do que num tensoativo de baixo BHL.



Figura 2.20. Representação dos tensoativos de baixo e alto BHL.

Apesar de ajudar na escolha do tensoativo, o BHL é um sistema empírico e não é o único fator de influência. Existem outros, como a estrutura do substrato, as condições do meio, a temperatura, etc. que, na escolha do tensoativo mais apropriado, podem ser decisivos também.

#### 2.4.1.4 Tensoativos Não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. O seu poder hidrófilo se origina de grupos polares do tipo éter (R-O-R), álcool (R-OH), carbonila (R-CO-R) ou mesmo amina (R-NH-R). A maioria desses tensoativos é obtida através da policondensação de moléculas de óxido de etileno sobre um composto lipófilo com hidrogênio móvel (Viana, 1994) (Figura 2.21). Estes tensoativos têm como propriedade fundamental o ponto de turbidez.

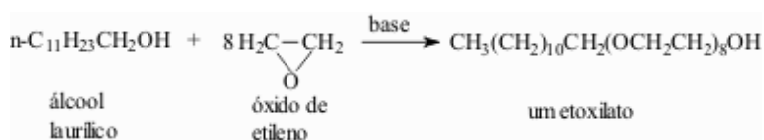


Figura 2.21: Reação de formação de um tensoativo não iônico etoxilado

Os tensoativos não-iônicos apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação da salinidade e pH. Possuem um vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, fármacos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração. A solubilidade desses tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade com a água. Exemplos comuns desse tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilado, propileno glicol etoxilado e o polioxietileno(4)laurileter, figura 2.22.



Figura 2.22 – Representação esquemática do tensoativo não iônico polioxietileno(4)laurileter

A maior razão para o uso dessa classe de tensoativos refere-se à possibilidade de controle do Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL), que pode ser realizado apenas pela variação no número de etoxilações da parte hidrofílica do tensoativo. Este parâmetro representa a relação entre as forças hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, onde quanto maior o BHL maior a afinidade do tensoativo pela água e maior a tendência a estabilizar emulsões de óleo em água (O/A). No caso de BHL baixo a afinidade do tensoativo é maior pela fase óleo e o mesmo tem uma tendência a estabilizar emulsões de água em óleo (A/O).

#### 2.4.1.5 Ponto de Turbidez

Os tensoativos não-iônicos podem ser caracterizados pelo ponto de turbidez (Tiemann, 1965), que consiste na separação do sistema em duas fases. Este fato é provocado pela diminuição da afinidade da parte hidrofílica do tensoativo pela água, que ocorre com o aumento da temperatura.

As moléculas de tensoativos não-iônicos polietoxilados, em solução aquosa, apresentam um fenômeno de separação de fases (ponto de turbidez) formando um equilíbrio entre uma fase rica em tensoativo, chamada “coacervato”, e uma outra fase com baixa concentração de tensoativo, denominada “diluída” (Gullickson et al, 1989).

A concentração de tensoativo na fase diluída é da ordem da cmc (Figura 2.23). A curva de turbidez é extremamente assimétrica, provavelmente devido a grande diferença entre as medidas moleculares do tensoativo e da água (Gullickson et al, 1989).

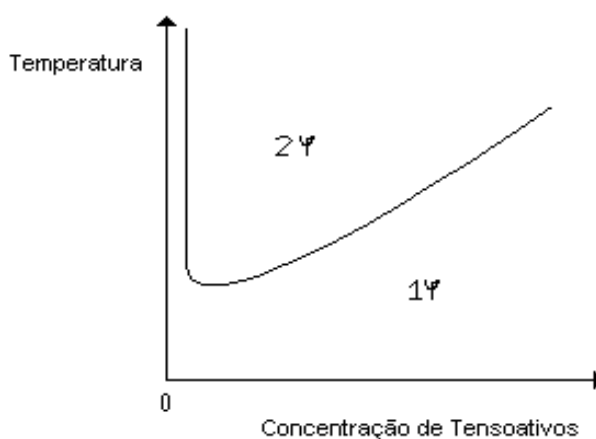


Figura 2.23. Diagrama de fases do ponto de turbidez

A separação de fases através do aumento da temperatura acima do ponto de turbidez ocorre devido à quebra do equilíbrio entre as interações repulsivas e as interações atrativas soluto-soluto e água-soluto, associada ao aumento de entropia. Somente abaixo do ponto de turbidez é possível a formação de soluções micelares (Santos, 2002).

## **2.4.2 Propriedades**

As propriedades características dos tensoativos em solução, e que permitem suas aplicações como auxiliares na lavagem, limpeza, umectação, emulsificação, dispersão e formação de espuma dependem, em qualquer caso, da tendência desses compostos se acumularem nas interfaces entre as soluções e as fases adjacentes gasosas, líquidas ou sólidas. As soluções de tensoativos são empregadas em concentrações relativamente baixas, e, em tais condições, as moléculas só exercem seu efeito quando adsorvidas em locais apropriados (Lange, 1966).

Assim, os tensoativos tendem a se concentrar como uma monocamada nas interfaces de um sistema químico, numa tendência que cresce com o aumento do caráter lipofílico e hidrofílico da molécula. Nas interfaces, as moléculas se arranjam de forma tal que a parte hidrofóbica se direciona de forma oposta às regiões polares ou aquosas, com as quais a parte hidrofílica permanece em contato. Esta orientação molecular é consistente com várias observações experimentais (Bourrel e Schechter, 1988).

### **2.4.2.1 Micelização**

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DeNunzio, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos se dissolvem até sua saturação e orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. Quando ocorre a saturação da interface, os monômeros iniciam a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico (Figura 2.24).

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica, ou simplesmente cmc, que é uma característica de cada tensoativo.

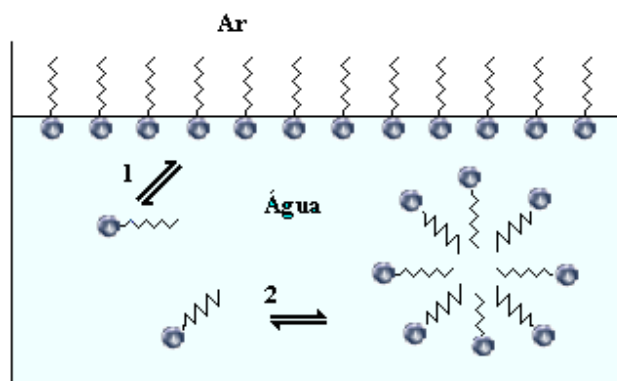


Figura 2.24: Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa, (1) equilíbrio monômero/filme interfacial, (2) equilíbrio monômero/mv

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas. As micelas diretas, também conhecidas como micelas normais, se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas, como mostra a Figura 2.25.

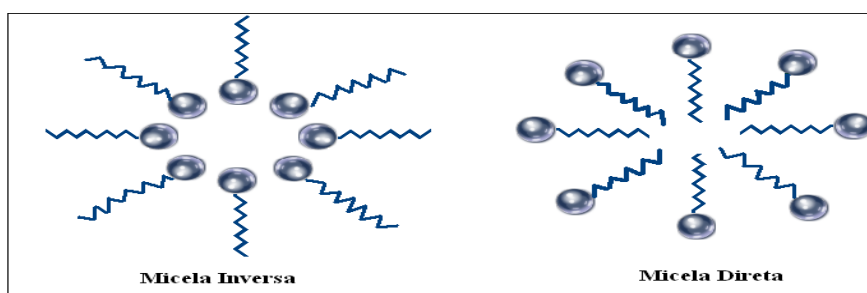


Figura 2.25. Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

Freqüentemente, as moléculas anfífilicas tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 2.26.

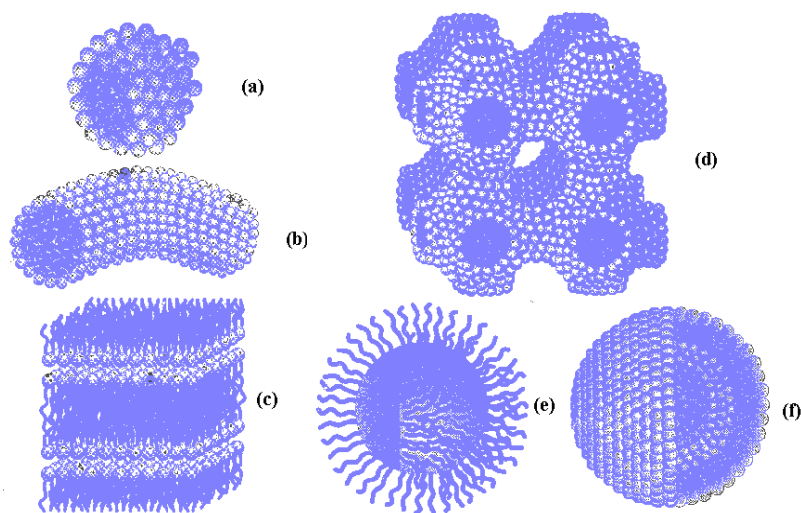


Figura 2.26. Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica. (Evans e Wennerström, 1994).

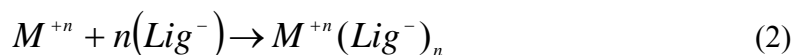
## 2.5 Impacto e Legislação Ambiental

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida, é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Após o descarte, alguns destes contaminantes permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida.

Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado. Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que, em águas produzidas, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

## 2.6 Extração de metais utilizando tensoativos

A extração de metais utilizando ligantes consiste de uma reação entre o metal  $M^+$  e o ânion do ligante, equação 2.



Onde o complexo formado entre o metal e o ligante, por ser lipossolúvel, se dissolve em uma fase orgânica que ao ser posta em contato com uma fase aquosa, onde inicialmente se encontra o metal dissolvido, promove o processo de extração. A Figura 2.27 mostra algumas interações entre os tensoativos aniônicos e metais com valências diferentes. Pode-se observar nesta figura que quanto maior a valência do metal mais lipossolúvel se torna o complexo, pois uma maior valência do metal aumenta o número de moléculas ligantes do tensoativo e isto promove a formação de uma espécie de micela inversa que tende a ter uma grande afinidade por meios apolares.

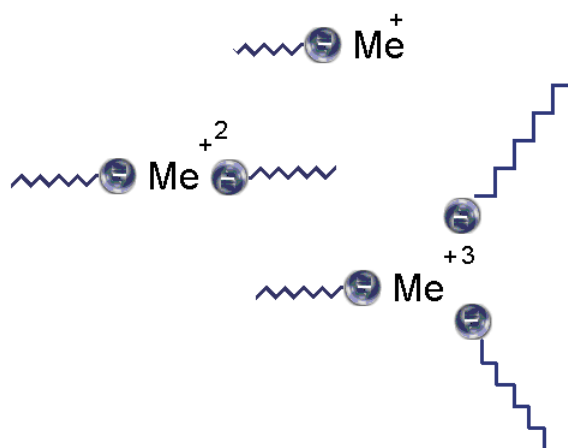
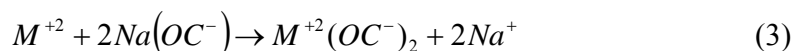


Figura 2.27 Representação das interações entre os tensoativos e metais com diferentes valências.

No caso particular da utilização de tensoativos aniônicos na extração de metais, podemos relacionar o ligante do processo convencional aos ânions dos tensoativos que ao interagirem com o metal formam um complexo lipossolúvel ou mesmo um floco que

*Aspectos Teóricos*

pode ser removido do meio aquoso por um processo de flotação, de filtração ou mesmo uma decantação. A equação 3 mostra a reação do tensoativo com o metal.



Como os íons do  $Na^+$  não sofrem hidrólise pode-se tratar o equilíbrio baseado na hidrólise do ânion do tensoativo ( $OC^-$ ), equação 4. Esta reação consiste na remoção de prótons da água para formar as moléculas do ácido  $H(OC)$  e íons hidróxidos, tornando o meio básico.



A partir da equação 4 pode-se obter a constante de ionização do ácido carboxílico,

$$K_a = \frac{[H(OC^-)][OH^-]}{[(OC^-)][H_2O]} \quad (5)$$

Sabendo que a água apresenta sua equação de hidrólise temos,



$$K_w = \frac{[OH^-][H^+]}{[H_2O]} \quad (7)$$

Diante disto pode-se obter a constante de hidrólise do tensoativo pela combinação das equações 5 e 7,

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[(OC^-)][H^+]}{[H(OC^-)]} \quad (8)$$



*Aspectos Teóricos*

Onde,

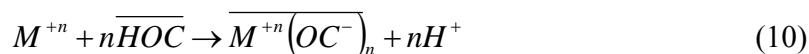
$$K_w = \text{constante de ionização da água} = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_a = \text{constante de ionização do ácido} = 1,096 \times 10^{-5}$$

A equação 8 ainda pode ser simplificada considerando que  $[(OC^-)] = [H^+]$ , logo,

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+]^2}{[H(OC^-)]} \quad (9)$$

A partir da reação apresentada na equação 3 e pelo fato de que as interações entre o metal e o tensoativo ocorrem baseadas na ionização do ácido correspondente do tensoativo, pode-se expressar o seguinte equilíbrio,



Onde a constante de equilíbrio pode ser da seguinte forma,

$$K = \frac{[\overline{M^{+n}(OC^-)}_n][H^+]^n}{[M^{+n}][\overline{HOC}]^n} \quad (11)$$

$$D = \frac{[\overline{M^{+n}(OC^-)}_n]}{[M^{+n}]} \quad (12)$$

D é o coeficiente de distribuição do metal entre as fases complexo e aquosa;

Sendo,  $\frac{[H^+]^n}{[\overline{HOC}]^n} = \frac{K_h^n}{[H^+]^n}$  podemos substituir na equação 11 onde obtemos:

$$K = \frac{D \cdot [H^+]^n}{[\overline{HOC}]^n} = \frac{D \cdot K_h^n}{[H^+]^n} \quad (13)$$

Sabendo que o  $pH = -\log[H^+]$ ,  $pK_h = -\log[K_h]$ ,

$$\log K = \log D - n.pK_h + n.pH \quad (14)$$

Onde K é a constante de equilíbrio da reação de complexação do metal pelo tensoativo;

### 2.7 Extração conjugada de metais e óleo utilizando tensoativos

A extração conjugada do óleo disperso na água com os metais solúveis utilizando tensoativos aniônicos é baseada em dois tipos de interações. A primeira, como explicada no item anterior, do metal com a parte aniônica do tensoativo e a segunda da parte lipofílica do tensoativo com o óleo (Figura 2.28), que viabiliza a formação de um floco carregado com o óleo disperso (Figura 2.29).

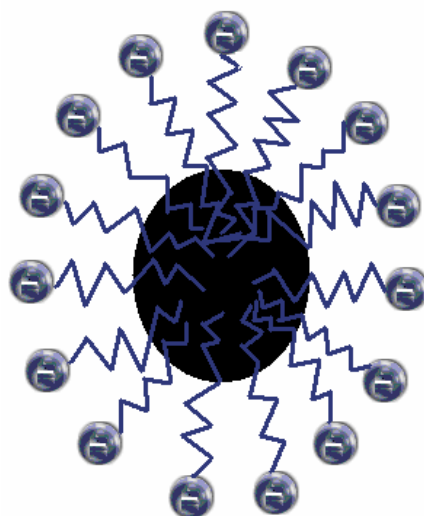


Figura 2.28 Representação da interação do tensoativo com as gotículas de óleo disperso na água.

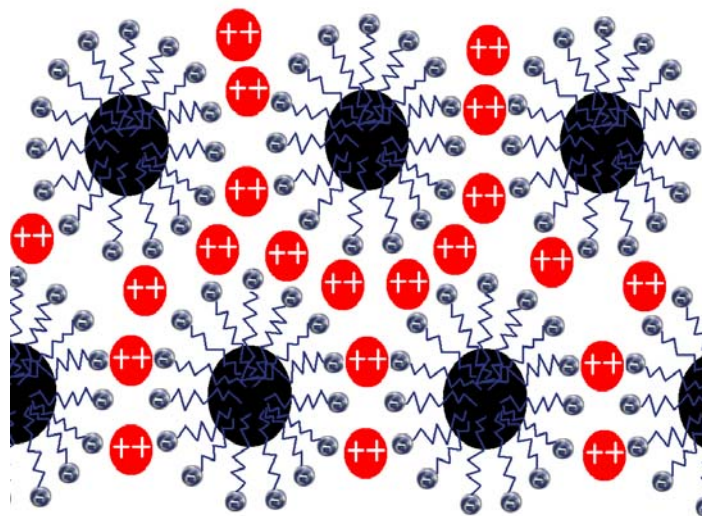


Figura 2.29 Representação da interação do tensoativo com os íons do metal e as gotículas de óleo disperso na água, formando a estrutura dos flocos carregados com o óleo.

A estrutura apresentada na Figura 2.29 mostra um floco carregando na sua estrutura íons do metal interagindo com a parte iônica do tensoativo e o óleo disperso interagindo com a parte lipofílica do tensoativo. Estes dois tipos de interações viabilizam uma alternância entre os íons do metal, o tensoativo e as gotículas de óleo formando uma estrutura contínua que viabiliza o crescimento do floco o que facilita sua separação por decantação ou filtração, aumentando assim a eficiência do processo de extração.

---

## **CAPÍTULO 3**

### **ESTADO DA ARTE**

---

### 3 - ESTADO DA ARTE

O presente capítulo tem como objetivo mostrar os trabalhos mais recentes desenvolvidos na área de extração de metais bem como de compostos orgânicos de meios aquosos.

**Dentel (1991)**, fez uma revisão bastante completa sobre a necessidade de otimização da dosagem de coagulante no tratamento de águas. As diferenças existentes entre os processos de coagulação e floculação nem sempre são muito claras. Em termos de características do processo, a coagulação pode ser considerada como a etapa inicial de desestabilização da dispersão. Por sua vez, a floculação ocorre em um ambiente menos turbulento e, normalmente, o floculante é adicionado posteriormente ao coagulante.

Os principais coagulantes inorgânicos são os sais de alumínio e ferro, em especial o sulfato de alumínio e o cloreto de ferro. Um diagrama completo de estabilidade pode ser gerado através da realização de diversos testes de jarro (*jar tests*) para diversas dosagens de coagulantes e valores de pH. Ensaio de mobilidade eletroforética podem ser realizados para se compreender melhor os mecanismos de coagulação.

A cal é tipicamente empregada no processo de redução da dureza da água por precipitação. O processo de precipitação é combinado à remoção de sólidos suspensos com a cal agindo como coagulante. Esse reagente também pode ser usado no controle de pH quando coagulantes ácidos como os sais de alumínio e ferro são utilizados, no entanto seu efeito nos mecanismos de coagulação não são muito bem conhecidos. Os polímeros orgânicos empregados no tratamento de águas são cadeias de unidades monoméricas ligadas em uma configuração linear ou ramificada. Esses coagulantes são também conhecidos como polieletrólitos, apesar da definição formal do termo ser atribuída somente aos tipos catiônicos e aniônicos. Tendo em vista que o meio coloidal presente em águas naturais é negativamente carregado, os polímeros coagulantes catiônicos agem no sentido de atrair eletrostaticamente a superfície coloidal resultando em uma neutralização de cargas. Desta forma, as forças atrativas superam as forças repulsivas e ocorre a coagulação (teoria DLVO). Na floculação, o peso molecular dos polímeros (floculantes) governa o desempenho do processo, principalmente no que se refere à aparência do floco e à taxa de sedimentação. Para que a floculação seja eficiente, sugere-

*NUNES, Shirlle Kátia da Silva*

*Estado da Arte*

se que o tamanho do polímero seja superior à espessura da dupla camada elétrica, o que é mais comum para polímeros de alto peso molecular. Cabe ressaltar que polímeros com peso molecular acima de  $10^7$  tornam o processo de preparação de solução muito difícil e, portanto, sua seleção deve ser evitada. Tendo em vista que o mecanismo associado à floculação refere-se à formação de pontes entre as partículas, os floculantes podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros. A escolha de coagulantes e floculantes ainda tem se baseado em resultados empíricos e nem mesmo modelos semi-empíricos foram desenvolvidos para auxiliar inicialmente no processo de seleção. Obtendo resultados, como: medidas de turbidez, tempo de aparecimento do primeiro floco, análises de mobilidade eletroforética, analisadores de tamanho de partículas e cor.

**Hansen & Davies (1994)**, remoção de fenóis, aminas, ácidos, alcoóis e uma série de outros compostos orgânicos. Em processos envolvendo troca iônica, onde ocorre uma reação química reversível na qual os íons de uma solução são trocados por íons ligados a um leito de resina imobilizado. Quando o leito de resina está saturado com os íons contaminantes adsorvidos, há a remoção desses íons mediante contato do leito com uma solução regeneradora. No tratamento de águas, a remoção de íons de metais pesados pode ser realizada através de uma resina de troca iônica em leito recheado ou coluna. Tendo em vista que o leito da resina é facilmente obstruído por sólidos suspensos, torna-se necessário um pré-tratamento da água através de filtração. Quando a resina apresenta saturação com íons de metais pesados, deve haver a sua regeneração com um ácido forte que troca íons de metais pesados por íons de hidrogênio. A seguir, faz-se uma lavagem com hidróxido de sódio que promove a troca de íons de hidrogênio por íons de sódio. Esse processo possui normalmente um número extra de leitos para que não haja uma redução na capacidade de tratamento da água da usina, durante o processo de regeneração. A escolha adequada do sistema de troca iônica é fundamental para garantir sua boa eficiência, sendo necessária a realização de ensaios preliminares em laboratório antes da escolha do tipo de resina a ser utilizada na usina industrial.

**Gusek (1995)**, analisou os processos de tratamento de água divididos em dois grandes grupos: tratamento ativo e tratamento passivo. O tratamento ativo procura

*Estado da Arte*

maximizar a taxa de remoção do poluente pela otimização da atividade metabólica das espécies biológicas envolvidas, enquanto que o tratamento passivo se utiliza da atividade das espécies biológicas em condições naturais. Cabe ressaltar que o tratamento ativo requer infraestrutura, pessoal, controle de processo e manutenção da mesma forma que uma unidade de tratamento convencional e o tratamento passivo necessita somente de controles básicos, manutenção e monitoramento periódicos. No caso do tratamento passivo para remoções de contaminantes, incluem-se processos de precipitação de hidróxidos em condições aeróbicas, precipitação de carbonatos e sulfetos em condições anaeróbicas, filtração de material suspenso, remoção de metal em biomassas, precipitação e neutralização de amônia gerada e adsorção e troca com plantas ou outros materiais biológicos.

**Forte (1998)**, estudou a extração de metais pesados por microemulsão utilizando óleos vegetais regionais como tensoativos. Os principais parâmetros que têm influência na região de microemulsão, tais como: natureza das co-tensoativo, influência da razão co-tensoativo (C) / tensoativo (T) e salinidade foram estudados, com o objetivo de escolher o melhor sistema de extração. O processo de extração / reextração por microemulsão é constituído de duas fases. Na primeira, os íons de metais pesados presentes na fase aquosa são extraídos pela microemulsão. Em uma segunda etapa do processo ocorre a reextração: a fase microemulsão, rica em metal, é acidificada e do metal é recuperado em uma nova fase aquosa, com maior concentração. O sistema utilizado tinha os seguintes parâmetros: tensoativo- óleo de coco saponificado; co-tensoativo-n-butanol; fase óleo querosene, razão C / T = 4; salinidade-2% (NaCl); temperatura de  $27 \pm 1$  ° C; fase água - solução aquosa que variou de acordo com o metal em estudo (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb). A metodologia de planejamento experimental foi usada (Rede Scheffé ) para estudar o comportamento da extração em um determinado domínio. A extração, realizada em uma etapa, forneceu percentagem de extração superior a 98%, para todos os metais. Na reextração HCl-8M foi utilizado como agente reextratante e as influências do pH e do tempo foram verificadas. Este trabalho mostrou a grande eficiência da microemulsão, indicando que é possível extrair seletivamente os metais pesados a partir de uma fase aquosa.

**Muñoz (1998)**, apresentou estudos de separação-remoção (óleos minerais) emulsificados em água por técnicas não convencionais de flotação. Ele desenvolveu e otimizou um equipamento de flotação de alta capacidade (flotação a jato) e um novo processo baseado no conceito de flotação transportadora, onde óleo é removido após a sorção em materiais sorventes. Os estudos comparativos em escala de bancada mostraram que o sistema FAI ( flotação de ar induzido) foi muito mais eficiente que a FAD (flotação de ar dissolvido). As melhores condições da FAI foram o condicionamento prévio da água oleosa sob condições hidrodinâmicas de alta turbulência e elevadas vazões de ar, utilização do floculante não-iônico, álcool polivinílico (APV), uso dos sorventes carvão mineral ou rejeito de carvão. Os melhores resultados permitiram remover 96% do óleo contido em águas oleosas com concentrações iniciais da ordem de 600 mg/L de óleo emulsificado em gotas de diâmetro volumétrico da ordem de 15  $\mu$ m. Os estudos em escala piloto no sistema FJC (flotação a jato convencional) na presença de PVA, adicionado em um misturador estático "online", apresentaram uma eficiência de remoção da ordem de 80%. Entretanto, a versão FJM ( flotação a jato modificada) permitiu aumentar a eficiência da remoção de óleo para 85%, quando se trataram águas oleosas a temperatura ambiente e para 97%, quando se trataram águas oleosas a 52° C e com 65.000 mg/L de NaCl. O sistema de flotação a jato apresenta um grande potencial na área de tratamento de efluentes oleosos devido à simplicidade do seu "design", elevada capacidade de tratamento, e baixo custo de operação.

**Chianevato (1999)**, propôs um novo misturador-separador chamado de MDIF (misturador-decantador à inversão de fases), com o objetivo de avaliar a eficiência de separação de fases para dispersões e/ou emulsões do tipo óleo/água. O estudo deste equipamento constituiu uma alternativa em relação aos misturadores-separadores convencionais, devido ao seu "design" verticalizado, a sua fácil operação e manutenção. Para alimentações com teor de óleo em torno de 41 mg/L, obteve-se eficiência de separação de 70%, enquanto que para a alimentação com 4.609 mg/L a eficiência de separação foi de 99,6%. Os resultados concluíram que quanto maior a quantidade de óleo bruto na dispersão, maior a eficiência de separação do MDIF.



**Dantas (1999)**, avaliaram a sorção de metais pesados, impregnando diatomita bruta com uma microemulsão e mostraram um aumento significativo na capacidade de sorção de cromo, em comparação a não tratado com diatomita microemulsão. As amostras com duas diferentes granulometrias foram investigadas, ambas levando a praticamente uma completa adsorção. O processo de adsorção é pH dependente e os melhores resultados para os primeiros Cr (III) concentração de 1,5 g / L foram obtidos em pH 2,95. O efeito da concentração do cromo também foi investigado. As isotermas de adsorção foram obtidas (30, 40 e 50 ° C) e os modelos Freundlich e Langmuir foram utilizados para determinar a capacidade de adsorção do adsorvente. Após a etapa de adsorção, um processo de dessorção foi realizado utilizando diferentes soluções eluente. Os melhores resultados foram obtidos utilizando ácido clorídrico como eluente, e mostrou que 100% do cromo adsorvido pode ser facilmente eluído com HCl.

**Finborud et al (1999)**, apresentaram o separador conhecido como Hidroflock, que tem como base de funcionamento a adição de um agente coagulante, para neutralizar as cargas eletrostáticas das gotas de óleo e, depois, um floculante para facilitar a coalescência entre gotas, gerando gotas maiores e, conseqüentemente, mais fáceis de serem separadas.

**Gu e Chiang (1999)**, desenvolveram uma coluna de flotação para estudar seu desempenho na recuperação de águas oleosas. A característica principal do equipamento consistia no uso de tubos internos, que proporcionavam uma maior hidrodinâmica e uma maior eficiência de separação. As constantes cinéticas foram correlacionadas aos parâmetros hidrodinâmicos, diâmetro de bolhas e a taxa de circulação de líquidos. Foi concluído que com o aumento da circulação de líquido houve um contato maior entre as partículas, resultando em uma melhoria na eficiência de remoção. O percentual de remoção maior foi alcançado para desenho de tubos menores.

**Petroni et al (1999)**, utilizaram colunas de turfa para adsorver íons de Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. Onde a turfa é capaz de adsorver aproximadamente 99% dos metais estudados, em solução, em uma faixa de pH de 3,7 a 6,5. A pesquisa realizada permitiu a determinação de parâmetros importantes necessários ao desenvolvimento de estudos de equilíbrio de

*Estado da Arte*

adsorção em batelada para avaliação da capacidade adsortiva da turfa visando o dimensionamento de sistemas de tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados.

**Senkal & Bicak (2001)**, analisaram a remoção de poluentes inorgânicos da água como um processo tedioso em comparação aos orgânicos. Pois, a maioria dos contaminantes orgânicos podem ser removidos por carvão ativado. Os contaminantes inorgânicos, entretanto, necessitam usar adsorventes que podem unir esses contaminantes, dando forma a ligações químicas. A maioria dos materiais comuns para sua remoção são os trocadores iônicos. Os polímeros quelantes podem ser considerados como uma segunda geração para os adsorventes inorgânicos. O ácido etilenodiamino tetra-acético é um dos agentes quelantes mais importantes. O EDTA, quimicamente estável, é um quelato capaz de adsorver com muitas transições de íons metálicos incluindo Ca e Mg. O EDTA é um poderoso agente quelante que mesmo o  $\text{CaCO}_3$ , que tem estrutura uniforme, se torna solúvel na solução. Preparou-se reticulados sulfonados de poliestireno com EDTA e com grupos quelantes, sendo usados o metilmetacrilato – grânulos termopolímeros de divinil benzeno como suporte reativo. Assim, esses polímeros mostraram eficiência na remoção de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e metais pesados, como habilidade elevada do quelante, regenerabilidade e estabilidade. O único inconveniente das resinas baseadas em poliestireno é a sua desintegração de uso a longo prazo.

**Tavares (2001)**, utilizou a remoção de metais pesados por biofilmes suportados em carvão ativado, em estudos preliminares já realizados apontam para a forte potencialidade de utilização industrial do sistema de biossorção, composto por um biofilme bacteriano, suportado em carvão ativado. Os compostos orgânicos poderão ser fixados pelo carvão, enquanto o biofilme remove os metais pesados. utilizou soluções metálicas diluídas,  $< 100 \text{ mg/l}$ , em mini-colunas de leito expandido de carvão ativado granular usado como suporte de um biofilme bacteriano. Estudou a remoção de Cr e de Cd. Verificou que o cromo hexavalente pode acumular no biossorvente até valores da ordem de  $58.8 \text{ mg/g}$  carvão, acumulação máxima atingida a um pH de 2.6.

*NUNES, Shirle Kátia da Silva*

*Estado da Arte*

**Aguiar (2002)**, utilizou aluminossilicatos para remover metais pesados de águas residuárias, observando parâmetros que influenciam a remoção de metais pesados como pH, concentração metal, efeito da remoção ligantes e capacidade de zeólitos e argilas. Demonstrou que os aluminossilicatos podem ser utilizados com êxito para a remoção de metais pesados no âmbito das condições otimizadas. Os resultados mostraram que na faixa de pH entre 4 a 7, a taxa de remoção permaneceu relativamente constante, tendo uma média de remoção de 85, 83, 60 e 35% para o  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , e  $Zn^{2+}$ , respectivamente.

**Fernandes Jr. (2002)**, realizou um planejamento experimental aplicado ao MDIF. Este planejamento tinha como objetivo localizar uma região ótima de operação do aparelho, a partir de um número otimizado de experimentos, tomando como base cinco variáveis operacionais pré-determinadas, e desta forma, verificando a influência de cada uma delas na eficiência de separação do equipamento. Os resultados obtidos pelo autor, além de comprovar os trabalhos anteriores, estabeleceu um modelo probabilístico extremamente útil para predição da eficiência de separação numa ampla faixa de operação do equipamento. Além disso, pôde comprovar a importância individual de cada variável estudada, destacando a importância do teor de óleo na alimentação e a altura do leito orgânico.

**Fungaro et al (2002)**, utilizou zeólitas sintetizadas com as cinzas residuárias de carvão como eficientes trocadoras de íons para a remoção de cádmio, zinco e cobre de soluções aquosas. Sendo preparada a partir da cinza da base da chaminé e apresentou a maior eficiência de retenção para os íons metálicos em relação àquelas preparadas com a cinza da Tremonha e com a cinza do Malachador. Quanto mais fina era a partícula da zeólita, maior foi a capacidade de troca iônica. A zeólita da cinza da base da chaminé mostrou uma eficiência de remoção maior ou igual 70% para os íons cádmio, zinco e cobre após 2 h de agitação, revelando o grande potencial para o seu uso como adsorvedor de baixo custo no tratamento de efluentes contaminados com níveis altos de metais.

*Estado da Arte*

**Lucena Neto et al (2002)**, utilizaram os tensoativos KELEX-100, o AMINADO e o OCS (Óleo de Coco Saponificado) em sistemas microemulsionados, com o objetivo de testar suas eficiências na extração do Gálio e Alumínio. As conclusões se estendem desde a síntese do tensoativo, passando pelo estudo dos fatores que influenciam as regiões de microemulsões (cotensoativo e razão C/T) e a extração (pH, razão C/T, concentração de metal), até chegar à etapa de aplicação do sistema desenvolvido na extração dos metais utilizando uma coluna de pratos perfurados recíprocos. Os resultados com KELEX-100 levaram a percentuais de extração de até 100% para o Gálio e 99,99% para o Alumínio. O sistema com AMINADO obteve extração de 96,64% para o Gálio e de 98,76% para o Alumínio, e por fim, o sistema com OCS apresentou percentual de extração de Gálio de 88,06% e de 85,06% para o Alumínio. O sistema com OCS foi escolhido por sua viabilidade econômica para a extração de Gálio e Alumínio, em sistemas microemulsionados, utilizando um extrator de pratos perfurados recíprocos. Os melhores percentuais de extração foram obtidos quando a microemulsão foi usada como fase dispersa e o licor de Bayer como fase contínua. Neste caso o percentual de extração do Gálio atingiu um valor de 95% e do Alumínio chegou a 97%. Afirmando que os sistemas microemulsionados podem ser utilizados efetivamente na extração de Gálio e Alumínio e o OCS como um extratante de baixo custo e oriundo de uma matéria prima da região nordeste, muito eficaz.

**Moreira et al (2002)**, Utilizaram a bio sorção de metais pesados em óleos lubrificantes, concluindo que, pela caracterização do óleo lubrificante usado, os teores de Fe, Cu, Pb, Ni e Cr estão dentro da faixa de teores encontrados na literatura, ou seja, foi possível remover os metais pesados presentes para a sua reutilização. Verificaram, ainda, que o bio sorvente utilizado, alga marinha, foi eficiente no processo de remoção de metais pesados. A alga marinha protonada foi mais eficiente na remoção de Fe e Cu, com eficiência de 17,63% e 13,07%, respectivamente, enquanto que em sua forma natural apresentou maior eficiência na remoção de Pb e Cr, com resultados de remoção de 13,54% e 15,20%. Outro aspecto importante é a seleção do bio sorvente, a alga marinha *Sargassum sp.*

**Nunes et al (2002)**, utilizou a inovação da remoção de contaminantes em adsorventes, reator não convencionais e de um reator agitado, tipo CSTR (continuous stirring reactor), que possibilita a realização das etapas de adsorção e separação adsorvente/solução (efluente contaminado) em um único estágio. O reator denominado de REFA (reator expandido de flocos adsorventes) resolve o problema geral de uso de adsorventes pulverizados em processos de adsorção. Os adsorventes são previamente agregados com polímeros floculantes, formando flocos que sedimentam e adsorvem os contaminantes de forma simultânea. Os adsorventes desenvolvidos e pesquisados são a biomassa de plantas aquáticas, resíduos de beneficiamento de carvão mineral, rejeito do processamento da indústria do camarão e bentonita modificada. Os contaminantes removidos por esses adsorventes são íons, corantes, fenóis, óleos emulsionados e ânions. o estudo deu ênfase ao emprego de bentonitas nacionais modificadas com fenantrolina (FENAN) para a remoção de íons cobre em soluções aquosas. Foram alcançadas remoções superiores a 95 % de íons cobre em um amplo intervalo de pH. Ensaios de adsorção em flocos desta mesma bentonita modificada quimicamente e de todos os adsorventes estudados indicaram a viabilidade do uso de técnicas de adsorção com adsorventes floculados. O reator desenvolvido tem formato aproximadamente esférico, possibilita uma maior homogeneização do sistema adsorvente/efluente, evitando a formação de linhas preferenciais de fluxo, além de dispensar a utilização de agitador mecânico, diminuindo os gastos com energia e manutenção do equipamento.

**Rosa (2002)**, desenvolveu um processo de tratamento de águas oleosas, baseado nas técnicas de floculação pneumática em linha, seguida de separação por flotação (processo FF ou de Floculação- Flotação), e realizou estudos piloto com água oleosa da refinaria de petróleo e de plataformas marítimas (PNA-1, Bacia de Campos-RJ). Nas melhores condições operacionais, o processo FF apresentou remoções de óleo superiores a 90 %, diminuições substanciais da turbidez, sólidos suspensos e DQO, proporcionando um efluente com níveis de poluentes abaixo do exigido pela CONAMA 357/2005. As principais vantagens do processo FF são os baixos custos de investimento e operacional, a simplicidade dos equipamentos (compactos) e sua elevada capacidade de tratamento (>

*Estado da Arte*

60 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h). Concluiu que o sistema desenvolvido, em parceria com a PETROBRAS, possui um grande potencial de depuração de águas poluídas com óleos.

**Rubio et al (2002)**, fizeram uma avaliação dos diversos processos de flotação encontrados, bem como, sua utilização na recuperação de águas contaminadas com vários tipos de poluentes. Concluíram que múltiplos fatores deveriam ser levados em consideração ao selecionar um equipamento de flotação, sua capacidade e as técnicas a serem empregadas. Alguns fatores foram destacados, como: o tamanho das bolhas formadas, a natureza dos poluentes que podem ser voláteis, inorgânicos, orgânicos, livres ou em forma de complexos, mistura de um ou mais compostos e em que concentrações se apresentam, a necessidade da utilização de coletores e os fatores como temperatura, pH, tempo de residência, densidade, viscosidade, tensão superficial etc. Como avaliação final consideraram o uso da flotação vantajoso devido à capacidade de tratar grandes volumes de efluentes, alta seletividade e eficiência de separação a um baixo custo operacional.

**Vieira (2002)**, utilizou um tratamento biológico anaeróbico para água de produção, investigada em um biorreator de bancada. Após 15 dias de operação, foram atingidas reduções de COT, óleos & graxas e fenóis totais de 20%, 55% e 57%, respectivamente. Demonstrando que o consórcio microbiano isolado da própria água de produção, com predominância de bactérias redutoras de sulfato (BRS), foi capaz de usar como substrato parte dos hidrocarbonetos – incluindo fenóis totais – e que é possível tratar anaerobiamente a água de produção.

**Féris (2003)**, utilizou o processo FPS (flotação de partículas sorventes), Inovação na remoção de metais pesados em águas poluídas usando rejeitos de carvão e flotação, esse tratamento de efluentes contendo como principais poluentes, os metais pesados dissolvidos. O processo recicla um subproduto do beneficiamento do carvão (SBC) como sólido sorvente, utilizou a técnica de sorção (absorção e adsorção) para remoção de íons metálicos (Cu, Zn, Ni) seguida da flotação por ar dissolvido (FAD) na separação do sorvente carregado. Esta técnica, batizada como flotação de partículas sorventes (FPS), foi estudada em escala de bancada e piloto na remoção-separação desses

*Estado da Arte*

íons em efluentes metalúrgicos (galvanoplastia). Foram estudados parâmetros químicos (pH, concentração de sólido sorvente e reagentes de flotação) e operacionais (tempo de residência, taxa de reciclo e pressão de saturação). Foram elucidados todos os mecanismos envolvidos e otimizados os parâmetros do processo. Os melhores resultados (remoção dos poluentes acima de 90%) foram obtidos com pressões de 3,5 atm e reciclo de 20% comprovam a alta eficiência da FPS como tecnologia de grande potencial para polimento final de águas industriais.

**Bandeira (2004)**, realizou ensaios de precipitação química com cal virgem, empregando a quantidade estequiométrica necessária e com excesso de 10% à 50%. O tempo de residência foi de 15 minutos e a velocidade de agitação de 400 rpm. Verificou uma considerável redução da concentração de íons magnésio e dos metais pesados (Cd e Pb), bem como, que o aumento do consumo de cal e, conseqüentemente, a elevação dos valores de pH, fez com que houvesse um incremento na remoção dos íons Mg e Cd. O processo de precipitação química mostrou-se eficiente na remoção dos íons Mg e Cd, contudo a concentração de íons sulfatos permaneceu na faixa de 4500 ppm a 1900 ppm, uma vez que o cálcio não precipita na forma de hidróxido nas condições operacionais utilizadas. Tal fato, inviabiliza o reuso do efluente em alguns pontos da unidade industrial. Visando elevar a remoção de íons sulfatos no efluente foram realizados ensaios utilizando a técnica de membranas filtrantes. Optou-se por utilizar a nanofiltração em virtude dessa técnica possibilitar o emprego de menores pressões de operação. O processo de precipitação química utilizando cal virgem mostrou-se capaz de remover 99,4% dos íons magnésio e 99,9% dos íons cádmio. Em relação aos íons de sulfato, a remoção foi de 78,6%, gerando uma água de reuso que poderia ser utilizada em alguns pontos da unidade industrial, após correção do valor de pH. A membrana filtrante DK (nome fictício da 1ª membrana) apresentou a maior rejeição a íons sulfatos em todos os efluentes testados. A membrana HL (nome fictício da 2ª membrana) apresentou o maior fluxo de permeado quando comparada com as demais testadas.

**Bezerra (2004)**, desenvolveu um destilador solar para tratamento da água de produção de petróleo, com vistas a obter um efluente passível de utilização na agricultura e

*Estado da Arte*

geração de vapor. A metodologia para conservação e análise dos parâmetros físico-químicos obedeceu preconização do APHA (1995). A amostragem foi do tipo composta. Foram realizados experimentos no destilador solar piloto e simulação em banho termostático. A operação foi em sistema de batelada e por períodos de 4, 6 e 12 h. O destilador apresentou rendimentos mínimo de 2,50 L/m<sup>2</sup>d e máximo de 7,5 L/m<sup>2</sup>d. As remoções de sais foram superiores a 98%. A remoção de TOC na simulação foi superior a 90%. Pode-se inferir que a água destilada obtida atende aos requisitos CONAMA em quase todos os pontos, podendo ser utilizada, com ressalvas, na irrigação de culturas não comestíveis como o algodão e a mamona. Como a água destilada tem características de água doce pode ser utilizada na geração de vapor.

**Francischetti (2004)**, aplicou um tratamento de filtração adsortiva, para remoção de metais, utilizando um compósito e um carvão adsorvente para remover Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> em solução aquosa. Os adsorventes foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, caracterização textural e difração de raios-X. A capacidade adsortiva dos adsorventes para remover íons de metais pesados dissolvidos foi avaliada através do método estático. O equilíbrio da remoção de Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup> obedeceu ao modelo de isoterma linear, enquanto o modelo de Langmuir foi utilizado para descrever o equilíbrio da remoção de Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. A dinâmica da remoção de íons metálicos dissolvidos em água foi avaliada em coluna de leito fixo. Os resultados mostraram que a remoção de íons metálicos é, em geral, maior do que aquela prevista pelo equilíbrio termodinâmico obtido através do método estático, indicando que outros mecanismos como a precipitação é responsável pela remoção dos íons metálicos. Um modelo matemático que considera os fenômenos de adsorção, reação de precipitação e dispersão axial foi aplicado e resultou que o modelo é satisfatório na descrição da dinâmica de remoção desses íons metálicos em leito fixo, resultando na filtração adsortiva dos íons metálicos. O compósito apresentou alta capacidade de remoção para todos os íons metálicos avaliados, e este resultado pode estar associado à presença de óxidos e hidróxidos de ferro superficiais, que possuem elevada capacidade adsortiva.



*Estado da Arte*

**Jimenez et al (2004)**, analisaram a capacidade de troca catiônica da zeólita naturalmente brasileira, identificada como escolecita para aplicação no tratamento de águas residuárias, investigando o processo de sorção de cromo (III), níquel (II), cádmio (II) e manganês (II) em efluentes aquosos sintéticos, incluindo isotermas de adsorção de soluções de um único metal. O zeólita natural mostrou a capacidade de retomar de fazer ensaios com metais pesados na ordem Cr (III)> Cd (II)> Ni (II)> Mn (II), e este poderia estar relacionado à valência e ao raio de hidratação dos cátions metálicos. A influência da temperatura (25, 40 e 60 °C) e pH inicial (4-6) também foi avaliada. Verificaram que a adsorção aumentou consideravelmente quando a temperatura foi de 60 °C e que a capacidade máxima de adsorção foi observada em pH 6. Esses resultados demonstram que escolecita podem ser utilizado para a remoção de metais pesados de efluentes aquosos, sob condições otimizadas.

**Caproni et al (2005)**, aplicaram a extração líquido-líquido visando o tratamento de águas residuárias contendo cádmio e chumbo. Com um sistema aquoso bifásico composto de Triton X-114, com o uso do agente complexante Sorbitol, apresentou bons resultados, próximos a 100%. Porém, devido ao elevado tempo necessário para haver a separação de fases à temperatura ambiente e, devido à necessidade do uso de centrífuga, este processo não é indicado para operação em contínuo, sendo este um fator que limita a sua aplicação em processos em larga escala.

**Cortés (2005)**, usou Na<sub>2</sub>S devido a impossibilidade de gerar H<sub>2</sub>S por problemas de baixa taxa de crescimento e contaminação com outros microorganismos, avaliando de forma análoga a precipitação dos metais presentes no efluente (As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn). O sulfeto de sódio ao reagir com ácido gera H<sub>2</sub>S o qual em contato com o metal pesado gera o respectivo sulfeto metálico. Os metais precipitados com Na<sub>2</sub>S podem ser disponibilizados como sulfetos e reutilizados para a recuperação de Zn ou Cu. A precipitação dos metais pesados provenientes do sistema de lavagem de gás da UAS com Na<sub>2</sub>S permitiu avaliar a percentagem de efetividade do processo, sendo de 99 % para os metais mais tóxicos como As e Cd e gerando uma pequena quantidade de material sólido comparado com a quantidade de sólidos gerados no tratamento com leite de cal, com exceção do Zn, que não chegou a 80%.

**Pino (2005)**, utilizou a casca de coco como material adsorvente de metais pesados, tais como: Cd, Cr(III), Cr(VI), As, Ni e Zn. Porém os melhores resultados obtidos, com relação à remoção, foi com a adsorção de Cr (III), Cr (VI) e Cd. As concentrações estudadas variaram de 15 a 2000 mg/L para Cd e Cr(III) e de 15 a 100 mg/L para o Cr(VI). Os testes foram realizados em erlenmeyers de 500 mL contendo 100 mL da solução do metal estudado e 5 g/L de biomassa (pó de coco). O sistema foi agitado em shaker a 175 rpm por 120 min a 270 C. O filtrado foi, então, analisado por espectrometria de absorção atômica. Houve remoção de 90% de Cd para concentrações de até 900 ppm, para o Cr(III) houve remoção de mais de 84% em todas as concentrações analisadas e para o Cr (VI) remoções em torno de 85% foram obtidas até a concentração máxima de 60 mg/L. Foi realizado um estudo cinético apenas para o cádmio por ter apresentado uma melhor remoção em relação aos outros metais estudados. O experimento foi realizado a partir de uma solução de cádmio de concentração de 80 mg/L e uma concentração de biomassa de 5 g/L. O estudo mostrou que após 5 min de contato da casca de coco com a solução de cádmio houve uma remoção de 93% do metal. Após esse tempo houve uma ligeira queda até atingir a remoção máxima de 98% com um tempo de 120 min.

**Santos et al (2005)**, estudaram a viabilidade de aplicação de tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo. Para este estudo utilizaram DSA® como material eletrodico e testaram a metodologia no tratamento de amostras de água produzida coletada na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas (Estação Coletora de Pilar). Foi avaliada a influência da densidade de corrente e da concentração da água produzida. No estudo da densidade de corrente obteve-se a relação de consumo de 4,8 C de energia para a degradação de 1 ppm de carbono, a carga excedente é utilizada em reações paralelas. A metodologia se mostrou eficiente para o tratamento da solução diluída, tendo sido observada a redução de 100% de carbono após 8 horas de eletrólise. No entanto, em função de exigências legais os estudos com soluções concentradas deverão ser otimizados. Os estudos confirmaram a aplicabilidade da tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes da extração do petróleo tanto através da oxidação direta, flotação ou eletrodeposição dos metais.

**Faller (2006)**, avaliou a viabilidade da utilização de SH (Substâncias húmicas naturalmente formadas durante a humificação de matéria orgânica por microorganismos e a propriedade de capturar íons metálicos) no tratamento da água de produção, considerando a utilização de três diferentes compostos húmicos (HMC). Em relação ao tempo para a completa coagulação/floculação, observou-se uma variação em função da concentração utilizada, para todos os três casos de HMC. HMC-3 apresentou os menores intervalos de tempo, além de interface bem definida e sobrenadante final de aspecto límpido. Os resultados do teor de bário, após adição das HMC, mostram a redução do valor inicial em todos os casos. Ensaio realizados com as algas detectaram tanto um aumento da clorofila quanto das áreas médias das algas na presença de água de produção, sendo este mais acentuado quando também da presença de HMC-3. Os resultados mostraram ser factível o uso de substâncias húmicas em tratamentos que envolvam uma etapa de cogulação/floculação e confirmam a capacidade das SH de reter espécies metálicas como o bário. Nos ensaios com algas, teve-se forte indicativo da contribuição positiva da presença da água de produção para seu crescimento, especialmente da água de produção com SH.

**Júnior (2007)**, utilizou a adsorção de metais em água de produção através de um argilomineral, onde os testes de remoção de metais pesados foram realizados com amostras de vermiculita bruta e expandida, em solução, com e sem agitação, afim de comparar a eficiência da propriedade de remoção de íons metálicos por esse argilomineral. Verificou que a vermiculita bruta tem uma capacidade de troca catiônica maior que a vermiculita expandida. Nos testes realizados, a vermiculita bruta conseguiu diminuir a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  em até 36%, que pode ser relacionada com a própria massa de vermiculita usada, ou seja, maior massa do argilomineral maior percentual de troca do metal. Para a  $\text{Ag}^+$  esse valor aumenta para 46%. Com a vermiculita expandida esses valores diminuíram para 10% do  $\text{Cu}^{2+}$  e 7,2% para a  $\text{Ag}^+$ . Quanto ao fator agitação do sistema, verificou-se que os testes realizados sob agitação aumentaram a porcentagem de diminuição da concentração do íon  $\text{Cu}^{2+}$  para 69%, no ensaio com vermiculita bruta e 36%, no ensaio com vermiculita expandida. Para a  $\text{Ag}^+$  não existe uma diferença

*Estado da Arte*

significativa nestas circunstâncias. Isso quer dizer que todo o metal passível de troca de  $\text{Ag}^+$  foi removido com a solução em repouso.

**Silva (2007)**, estudou a influência do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) em um processo de flotação utilizado para tratamento de efluentes oleosos oriundos da indústria de petróleo. Para isso preparou emulsões óleo/água por agitação mecânica com concentrações de 50, 100, 200 e 400 ppm, e determinou a concentração ótima de tensoativo para cada uma das emulsões. Estas emulsões são estáveis num período de 8 horas. A vazão de borbulhamento foi fixada em  $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ , de acordo com o estudo realizado por Patrício (2006). A operação ocorreu em batelada com um volume de 1500 mL, utilizou concentrações de tensoativo abaixo da CMC e verificou que o aumento da concentração do tensoativo no processo, para uma emulsão com uma determinada concentração inicial de óleo, não acarreta maior eficiência na remoção de óleo. Constatou, ainda, que a cinética da remoção do óleo, para este sistema, segue um modelo de 1ª ordem.

**Urdaneta et al (2008)**, analisaram a técnica do EFRN (Espectometria de fluorescência de raio-x) e demonstraram com vantagens de análise multielementar direta e simultânea da matriz com elevado conteúdo orgânico proveniente da vermicompostagem após tratamento da amostra. O processo de adsorção do metal é afetado pelo pH, massa de vermicompostagem, tempo de agitação e tamanho da partícula. Removeram níveis de Pb, Cr, e Ni na ordem de 95% mostrando que a vermicompostagem é adequada para a remoção. O Ni, Pb e Cr obtiveram remoção de 100,65% e 40%, respectivamente.

---

---

**CAPÍTULO 4**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**

---

---

## **4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Estudo Experimental**

O presente capítulo descreve os reagentes e equipamentos, bem como os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.

### **4.2 Equipamentos**

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

- Espectrofotômetro de absorção atômica (SpectrAA – 20 plus, VARIAN), com lâmpadas específicas dos metais em estudo;
- Espectrofotômetro de absorção molecular UV-Visível (Hitach U2000);
- Estufa (Tecnal 393/I);
- Sistema de filtração (montado na UFRN);
- Bomba à vácuo (Tecnal 058);
- Agitador Ultraturrax (27000 rpm) (Tecnal 102);
- Medidor de pH (Tecnal 3MP).

### **4.3 Metodologia e Condições Experimentais**

A água utilizada nos processos de extração foi preparada segundo seu respectivo estudo, seja a avaliação da extração do metal com o tensoativo sem a presença de petróleo disperso, ou uma extração conjugada do metal na presença do petróleo disperso.

A primeira amostra advém da formulação de várias soluções aquosas sintéticas com concentrações iniciais de 300 ppm em cada um dos metais estudados neste trabalho quais sejam, cálcio, magnésio, cádmio e bário. Pois a composição média da água de produção do terminal de São Sebastião tem valores similares, e será esta água que será futuramente tratada pelo processo desenvolvido neste trabalho.

*Materiais e Métodos*

A segunda amostra consiste em uma formulação contendo aproximadamente 300 ppm de óleo disperso, que é obtida através da agitação em um agitador Ultraturrax, que atinge uma velocidade de até 27000 rpm, e viabiliza a dispersão de uma pequena quantidade de petróleo na água. Esta concentração é uma referência utilizada em trabalhos envolvendo flotação de petróleo disperso em água produzida. (Lima, 2005). Depois de acertada a concentração do óleo é também ajustada a concentração do metal, para assim estudar a remoção conjugada do petróleo com o metal.

A síntese da água de produção foi estimada numa concentração de 300 ppm, referência da água de produção em análise. Preparou-se 1 (um) litro de água de produção para o estudo, diferenciado dos metais. Pois, cada um foi feito com a concentração de um metal em análise.

Calculou-se então o peso molecular da substância que continha o metal em estudo, depois fez-se uma proporcionalidade entre o peso molecular da substância e do referido metal a ser caracterizado na água, e então obteve-se a quantidade, para uma concentração de 300 ppm, da substância a ser utilizada para a concentração do metal.

Foram usados, para sintetizar as soluções de Ca, Mg, Cd e Ba, as seguintes substâncias:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Os extratantes utilizados neste trabalho são os tensoativos derivados dos óleos de coco, soja e girassol a mistura gordura animal e coco, foi utilizado como agente precipitante a barrilha. O estudo de extração consiste em adicionar à corrente a ser tratada uma concentração do extratante variando de 10 % a 100 % do valor estequiométrico da reação entre o extratante e o metal. Esta relação pode verificar se a relação da eficiência da extração obedece a relação de equilíbrio reacional. Sabendo-se que o tensoativo utilizado será aniônico, faz-se um cálculo onde se encontra a massa de tensoativo que reage com os 300 ppm de metal, que será a concentração no estudo. Assim, foi possível obter uma escala de concentrações, onde se tinham valores abaixo e acima do valor de massa que reagiria.

### *Materiais e Métodos*

O pH da água inicial foi regulado em 7 (sete) com a adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 0,1 N, pois o pH da água de referência utilizada neste trabalho é igual a 7.

#### **4.4 Reagentes**

- Cloreto de Cálcio (Merck)
- Cloreto de Magnésio (Merck)
- Cloreto de Cádmio (Merck)
- Sulfato de Bário (Merck)
- Barrilha (carbonato de sódio (Merck)
- Petróleo cedido pela Petrobrás unidade RN/CE
- Ácido clorídrico (Merck)
- Hidróxido de sódio (Merck)
- OCS - Óleo de coco saponificado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos/DEQ/UFRN
- OSS - Óleo de soja saponificado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos/DEQ/UFRN
- OGS - Óleo de girassol saponificado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos/DEQ/UFRN
- SB - Óleos de coco 5% + gordura animal 95% saponificados no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos/DEQ/UFRN

##### **4.4.1 Saponificação do Óleo**

É necessário conhecer a quantidade de hidróxido de sódio a ser consumida na reação de saponificação (Figura 4.1), que será função da quantidade de material saponificável contido no óleo. Um método simples para se obter este valor é o índice de saponificação do óleo.



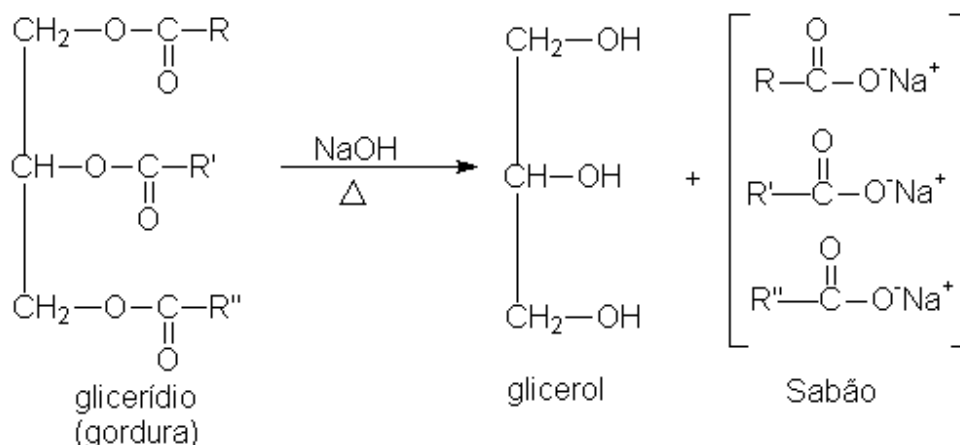


Figura 4.1. Reação de saponificação de um óleo.

#### 4.4.1.1 Índice de Saponificação de Koststosfer

O índice de saponificação expressa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, necessária para saponificar 1,00g de óleo (Morreto e Fett, 1989). A metodologia de determinação do índice de saponificação de Koststosfer (ISK) é realizada com 2,00 g do óleo em estudo e 20 mL de uma solução alcoólica de KOH a 4% num sistema de refluxo durante 1 hora. Terminada a reação de saponificação resfria-se e, em seguida, titula-se com uma solução de HCl a 0,5 N, utilizando a fenolftaleína como indicador. Há necessidade de um branco para efeito comparativo.

Dessa forma, o ISK é calculado pela equação (15).

$$\text{ISK} = \frac{[(\text{VB} - \text{VA}) * \text{NHCl} * \text{FHCl} * \text{EqKOH}]}{\text{PA}} \quad (15)$$

Onde:

VA → Volume de HCl 0,5 N gasto na titulação da amostra;

VB → Volume de HCl 0,5 N gasto na titulação em branco;

NHCl → Normalidade do HCl;

FHCl → Fator de padronização do HCl;

EqKOH → Equivalente grama do KOH (PM=56 g/mol);

PA → Peso da amostra.

Com o auxílio do ISK e da equação (16), que correlaciona a quantidade de KOH com a quantidade de hidróxido de sódio, pode-se calcular de maneira precisa a massa, em gramas, do NaOH para saponificar 1,00g do mesmo óleo.

$$\text{ISNaOH} = \frac{(\text{ISK} * \text{EqNaOH})}{(\text{EqKOH} * 1000)} \quad (16)$$

Onde:

ISNaOH → Índice de saponificação do NaOH;

ISK → Índice de saponificação de Kosttstorfer;

EqNaOH → Equivalente grama do NaOH (PM=40 g/mol);

EqKOH → Equivalente grama do KOH (PM=56 g/mol).

#### **4.4.2 Óleos utilizados na saponificação (síntese dos tensoativos)**

Os óleos utilizados na saponificação para obtenção dos tensoativos possuem características típicas segundo a sua mistura de ácidos graxos.

Óleo de Coco → Procede de frutos do coqueiro, palmeira dos países tropicais (no Brasil, coco babaçu). A polpa do coco é comestível, de agradável aroma e delicado sabor. Desta polpa se extrai o óleo mediante extração com água quente e trituração posterior. Emprega-se muito para a fabricação de sabões duros, sabões líquidos e, sobretudo, para preparação de sabões a frio. Os sabões à base de óleo de coco podem reter grande quantidade de água, embora conservem seu aspecto comum e certa dureza, formando abundante espuma. Para a fabricação destes sabões, empregam-se lixívias cáusticas muito concentradas.

Óleo de Girassol → Obtém-se da semente desta planta. É de sabor agradável, inodoro, de cor amarelo pálido, muito transparente e bastante secante. É dificilmente saponificável e emprega-se na fabricação de sabões de pouca consistência.

Óleo de Soja → A soja que hoje em dia é também no Brasil bastante cultivada contém de 17% a 22% de óleo, extraído mediante trituração ou pressão. É de coloração amarelo-claro, como a do milho, de cheiro e gosto agradável. Seu peso específico é de 0,924 – 0,927 e o índice de saponificação de 190,6 – 192,9.

*Materiais e Métodos*

Gordura animal → É obtida da fusão de resíduos do corte de carnes em frigoríficos, relativamente de baixo custo, entra na composição dos sabões para propiciar uma melhor textura e maior rigidez.

A Tabela 4.1 mostra a composição e peso molecular dos tensoativos utilizados neste trabalho.

Tabela 4.1. Composição dos óleos base dos tensoativos utilizados neste trabalho. As massas moleculares dos tensoativos foram inseridas na tabela para o armazenamento dos dados.

Ácidos graxos (%)	Óleos			
	soja	girassol	Coco	sebo bovino
Cáprico (10:0)			6	
Láurico (12:0)			47	
Mirístico (14:0)			18	5
Pamítico (16:0)	6,8	3,7	9	29
Esteárico (18:0)	4,4	1,6	3	25
Oleico (18:1)	34	42	6	36
Linoleico (18:2)	51	52	2	1,5
Palmitoleico (20:0)				3
Massa molecular do sabão (g/mol) calculado	301,2	302,0	241,2	294,9
Massa molecular do sabão-base (g/mol) calculado a partir de 5% óleo de coco e 95% de sebo bovino	292,2			

Fonte: Silveira 2001

#### 4.5 Determinação da concentração dos metais por espectrometria de absorção atômica

O método de análise por espectrometria de absorção atômica (EAA) consiste na aspiração da amostra para uma chama que é atomizada. A solução do elemento a ser investigado é vaporizada na chama e dispõe-se uniformemente em microgotículas, assemelhando-se a um aerosol (Gonçalves, 1990; APHA, AWWA e WEF, 1995).

Por apresentar raias de absorção atômica estreitas e transmissões únicas para cada elemento, o método torna-se altamente específico. A fonte responsável pelas linhas de

### *Materiais e Métodos*

emissão é uma lâmpada de cátodo-odo; onde o componente ativo é o cátodo do elemento em estudo e um ânodo é constituído por um fio metálico. Desta forma, a sua estabilidade é evidenciada, promovendo a reprodutibilidade do método.

Entretanto, para se obter uma elevada reprodutibilidade é importante controlar os possíveis parâmetros sujeitos a variabilidade, tais como: solvente, emissor, eliminador de interferentes, chama, abertura da fenda e os fatores relativos à qualidade da amostra.

As condições operacionais utilizadas para cada metal foram obedecidas segundo o manual do equipamento, o qual fornece informações sobre o combustível da chama, a corrente da lâmpada, a faixa de concentração com o respectivo comprimento de onda e abertura da fenda, como também os compostos químicos eliminadores de interferências.

#### **4.6 Determinação do teor de óleo na água**

O método utilizado para determinar o teor de óleo disperso na água, consiste em coletar uma amostra de 5 mL de água, adicionar 5 mL de clorofórmio, agitar por 1 minuto, em seguida centrifugar para facilitar a separação de fases, para assim analisar a fase clorofórmio no espectrofotômetro de absorção molecular UV-visível, a um comprimento de onda de 260 nm<sup>-1</sup>. Desse modo, a concentração da amostra de clorofórmio corresponde à concentração de óleo na água.

#### **4.7 Características da água de produção**

A caracterização da água de produção nas estações é apresentada em valores médios, visto que esses valores diferem a cada produção.

As análises foram determinadas no laboratório da UN-RNCE/Pólo de Guimarães, mediante as normas laboratoriais petrolíferas (Tabela 4.2).

Tabela 4.2. Características da água de produção.

<b>Característica</b>	<b>Valor</b>
<b>pH</b>	<b>6 – 7</b>
<b>Teor de Óleos e Graxas (mg/L)</b>	<b>26</b>
<b>Dureza (mg/L)</b>	<b>300</b>

Os valores apresentados nesta tabela são utilizados como referência para a obtenção das amostras de água sintética, salvo o teor de óleos e graxas, que foi fixado em 300 mg/L, pois este é o valor base apresentado em estudos anteriores (Lima, 2005).

#### 4.8 Separação conjugada do óleo e dos metais

Na indústria petrolífera e petroquímica se utiliza do tratamento convencional para remover o óleo da água, sem remover os metais existentes na mesma, assim, o tratamento consiste de uma aditivção à corrente aquosa, seguido do processo usual de flotação do óleo (figura 4.2);

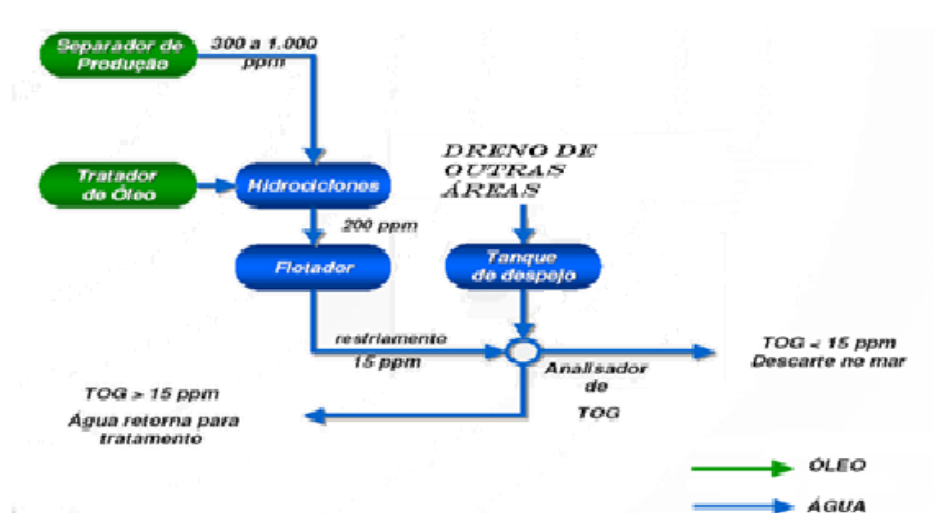


Figura 4.2 – tratamento convencional da indústria de petróleo

Diante das análises deste trabalho é necessário um tratamento em que se remova conjuntamente o óleo e os metais presentes na água de produção de petróleo. Os tratamentos atualmente desenvolvidos não desempenham essa função, como visto anteriormente. Logo, apresentamos um fluxograma de um tratamento alternativo para o tratamento na indústria de petróleo em que consiste da aditivção do tensoativo à corrente aquosa, mas ao invés da flotação o sistema é submetido a uma floculação que pode ou não ser seguida de filtração (como nos processos usuais de tratamento de água potável).

### Materiais e Métodos

Após a floculação o decantado é removido contendo o óleo e o tensoativo associado ao metal (figura 4.3).

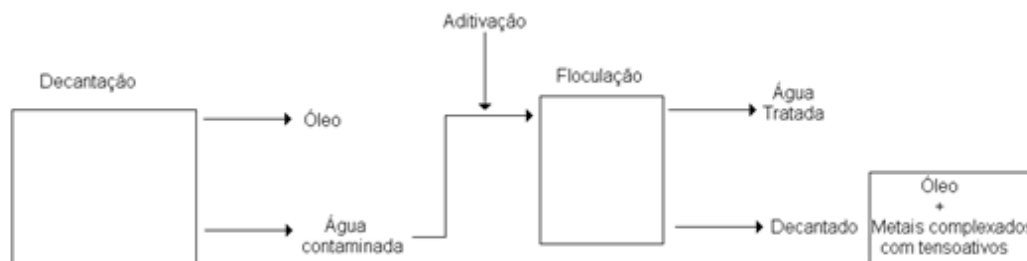


Figura 4.3 Tratamento para remoção conjugada de óleo e metais

Para confirmação da validação dessa proposta de tratamento, fez-se em laboratório uma simulação do tratamento com leitura de absorbância, para analisar a concentração de metal que foi absorvido pelo tensoativo (figura 4.4) e também pela absorção molecular a concentração de óleo absorvido, conjuntamente. Assim, observamos (figura 4.5) o fluxograma dessas análises.

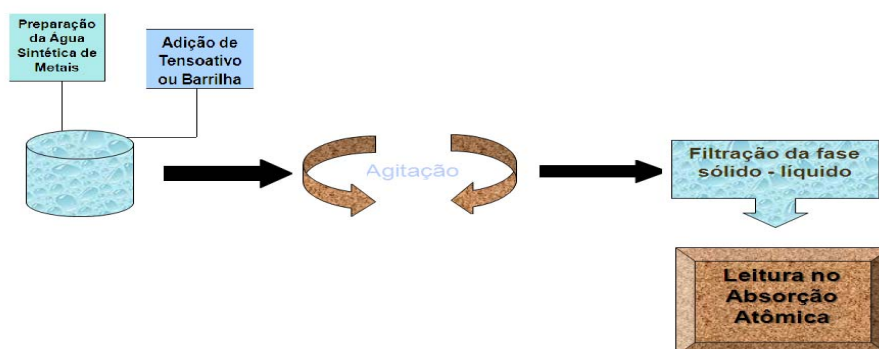


Figura 4.4 Esquema do tratamento para remoção de metais

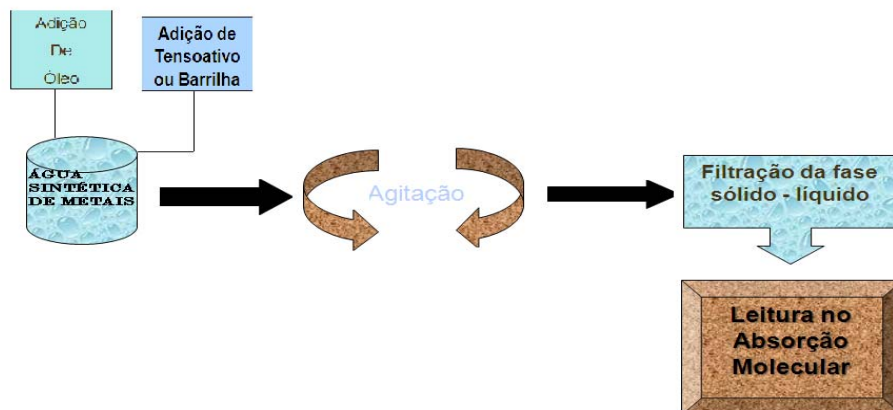


Figura 4.5 Esquema do tratamento para remoção de óleo

---

**CAPÍTULO 5**  
**RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---



## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

O presente capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos neste trabalho, e inicia pelo estudo da remoção do cálcio e do magnésio através dos tensoativos previamente selecionados (OCS, OSS, OGS e SB), comparados à remoção com barrilha que tradicionalmente é um redutor de dureza de água. Esta etapa tem por objetivo selecionar o melhor tensoativo para aplicação nas etapas seguintes.

Depois de selecionado o melhor tensoativo o mesmo é aplicado na extração dos outros metais estudados neste trabalho, cádmio e bário, para, assim, buscar o entendimento das interações do tensoativo com os metais.

De posse dos resultados de extração, é realizado o estudo da remoção conjugada do óleo com os metais, também utilizando o melhor tensoativo selecionado na primeira etapa do trabalho, para, assim, efetivar a principal proposta deste trabalho, que é remover conjuntamente os metais dissolvidos com o óleo disperso utilizando tensoativos aniônicos.

### **5.1 Seleção dos tensoativos**

Inicialmente avaliaram-se os tensoativos OCS, OSS, OGS e SB na remoção do cálcio e magnésio observando o percentual de extração dos metais em função da quantidade de tensoativo adicionado ao processo. As figuras 5.1 a 5.4 mostram os resultados destes estudos. Também foi observado o percentual de extração do cálcio e magnésio utilizando a barrilha como precipitante, pois os carbonatos de cálcio e magnésio são bem menos solúveis que os sais de sódio. Logo, ao se adicionar à barrilha no meio, induz-se a precipitação dos sais de cálcio e magnésio. Este estudo tem então como objetivo comparar a eficiência dos tensoativos com um produto utilizado atualmente na indústria (Figura 5.5).

## Resultados e Discussões

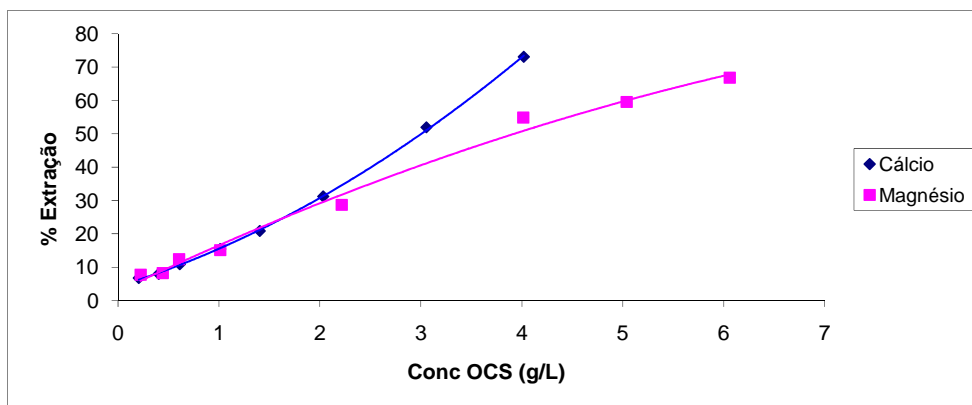


Figura 5.1 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando OCS.

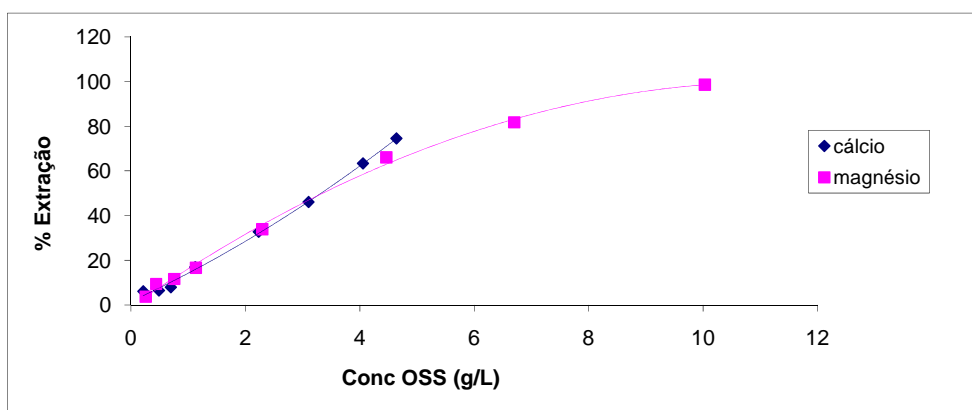


Figura 5.2 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando OSS.

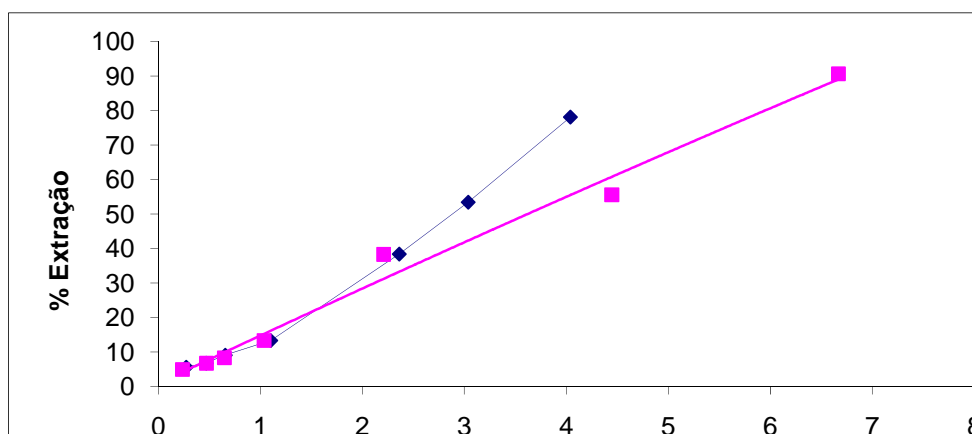


Figura 5.3 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando SB.

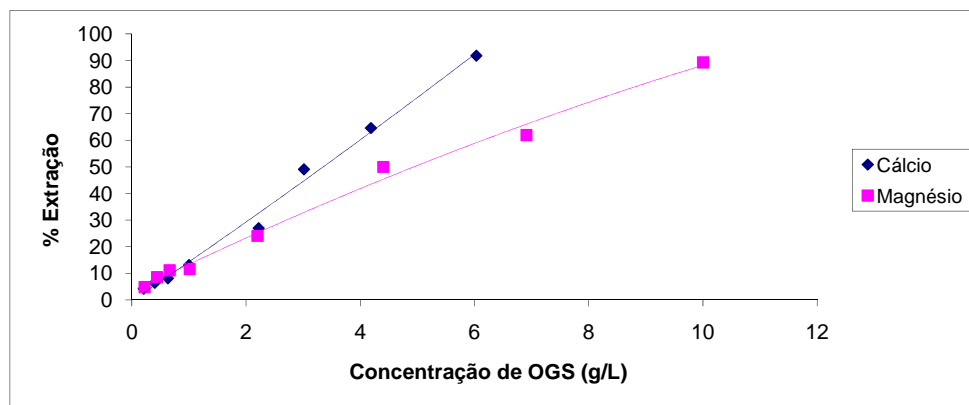
*Resultados e Discussões*

Figura 5.4 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando OGS.

Analisando as figuras 5.1 a 5.4 podemos observar que os tensoativos estudados apresentam um bom percentual de extração para ambos os metais, contudo percebe-se que a eficiência para o cálcio é maior que para o magnésio. Isto ocorre, devido ao fato de que a massa atômica do magnésio ideal a 24 gramas/mol é menor que a do cálcio (40 gramas/mol). Relacionando-se com a estequiometria da reação de equilíbrio do processo de extração, apresentada na equação (2) no capítulo 2, onde um mol de metais bivalentes interage com dois moles do tensoativo. Tem-se então uma menor relação mássica do magnésio com o tensoativo, de forma que a eficiência de extração mássica é maior para o cálcio.

A partir destes resultados é de se esperar que quanto maior a massa atômica do metal menor a quantidade mássica de tensoativo para ser efetivada a extração.

As curvas para cada metal apresentadas nos gráficos anteriores, atingem seus valores máximos em concentrações diferentes, isto devido à diferença entre a relação estequiométrica do tensoativo e o metal.

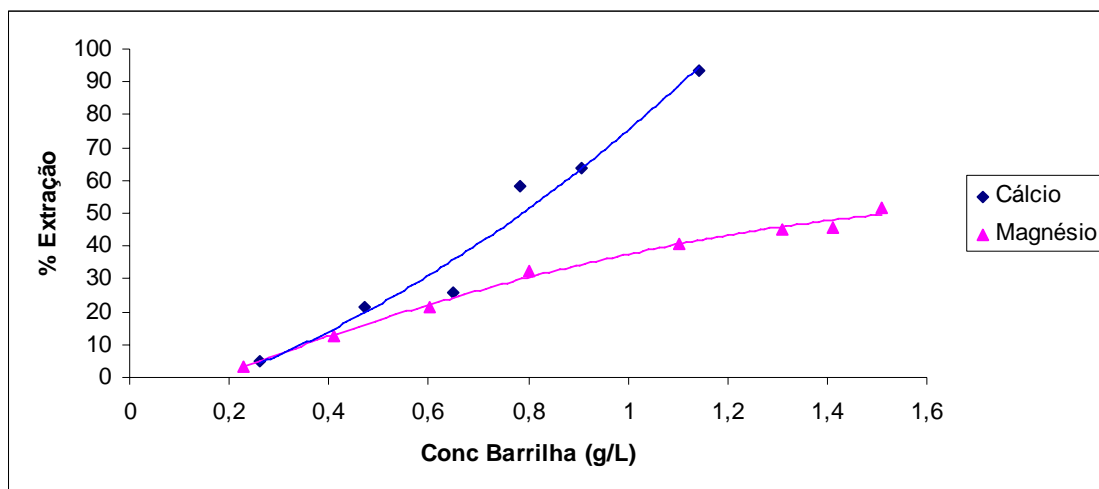


Figura 5.5 Percentual de extração de cálcio e magnésio utilizando barrilha.

Analisando as figuras 5.1 a 5.3 e comparando com as figuras 5.4 e 5.5 podemos observar que para baixas concentrações em tensoativo a curva de extração do magnésio mostra melhor percentual de extração que para o cálcio. Isto pode ser referente a problemas de análise no espectrômetro de absorção atômica, pois o magnésio sofre muita interferência de contaminantes, logo sua faixa de leitura de concentração é bastante reduzida, o que pode ter interferido nos resultados do percentual de extração. Este fato também pode ser reforçado observando-se que, nas figuras em questão, para concentrações maiores em tensoativo, o percentual de extração de magnésio é menor que o do cálcio. Neste caso, o fato de a concentração em magnésio na água ser menor e as interferências analíticas no equipamento serem reduzidas; gera leituras mais próximas dos valores esperados.

Para uma melhor visualização dos resultados foram construídas as curvas de extração do cálcio e magnésio em separado (figuras 5.6 e 5.7).

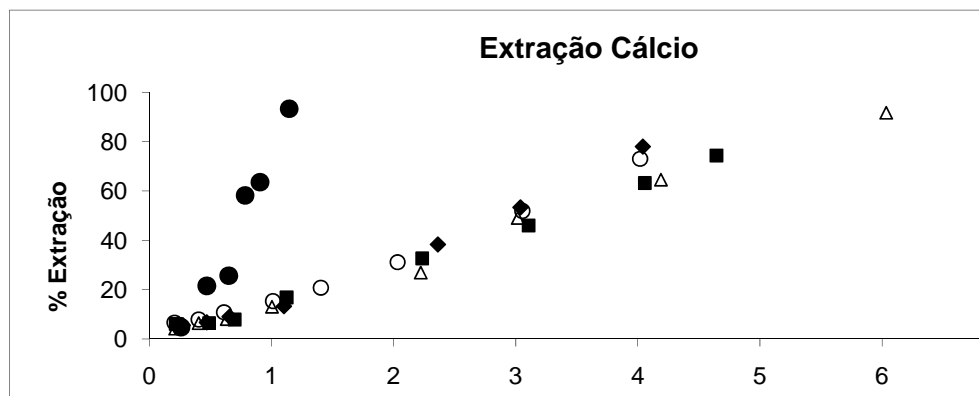


Figura 5.6 Percentual de extração de cálcio utilizando os tensoativos OCS, OSS, SB, OGS e barrilha.

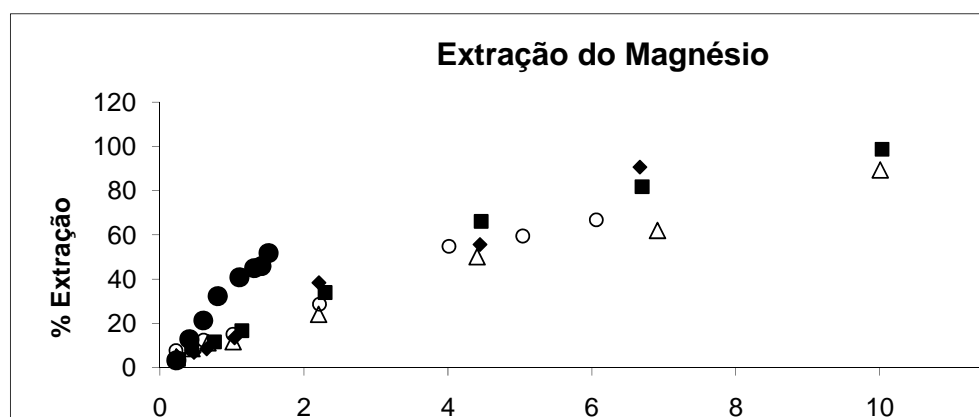


Figura 5.7 Percentual de extração do magnésio utilizando os tensoativos OCS, OSS, SB, OGS e barrilha.

Analisando as figuras 5.6 e 5.7 podemos observar que a eficiência da extração tanto para o cálcio quanto para o magnésio é praticamente igual para todos os tensoativos estudados. Isto pode ser explicado pelo fato de que as massas moleculares dos tensoativos são praticamente iguais e o processo obedece à estequiometria da reação (equação 3), logo a eficiência é praticamente a mesma.

Também podemos observar nas figuras 5.6 e 5.7 que a eficiência da barrilha é maior que a dos tensoativos testados. Isto pode ser justificado pela baixa solubilidade dos carbonatos de cálcio e magnésio formados quando da solubilização do carbonato de sódio na água e também a barrilha não pode ser utilizada como extratante devido ao fato da mesma aumentar muito o pH da água inviabilizando o uso da barrilha como agente do tratamento conjugado, e seu uso será como comparativo em relação aos metais. Fazendo uma comparação estequiométrica da barrilha com as amostras de tensoativo, podemos

*Resultados e Discussões*

observar que a proporção entre as massas moleculares da barrilha e dos tensoativos se relacionam com a concentração dos mesmos na água durante o processo de precipitação dos metais.

Diante do exposto podemos concluir que qualquer um dos tensoativos pode ser utilizado como extratante dos metais testados. Assim, como o óleo de soja é comercialmente o de menor preço de aquisição, optou-se pelo uso do OSS para avaliar a extração dos outros metais deste trabalho.

**5.2 Avaliação da extração de cádmio, cálcio, bário e magnésio utilizando OSS**

Os tensoativos utilizados neste trabalho são derivados de óleos vegetais, salvo sabão-base que é derivado de gordura animal e óleo de coco na proporção de 95% e 5%, respectivamente. Estes tensoativos foram selecionados devido à possibilidade e viabilidade econômica de sua aplicação, pois os mesmos são produzidos em larga escala no Brasil.

Diante dos resultados apresentados no item anterior podemos observar que todos os tensoativos tiveram eficiências de extração do metal similares ( Ca, Mg, Cd e Ba) o que viabilizou a escolha do tensoativo baseado apenas na disponibilidade do mercado.

O tensoativo selecionado foi o derivado do óleo de soja, que abrange uma grande produção e chega a todas as partes do país com preços bastante favoráveis.

Uma vez selecionado o tensoativo, foram testados os metais bário, cádmio, cálcio e magnésio, avaliando o percentual de extração dos mesmos em relação à concentração do tensoativo utilizado. Para visualizar melhor a análise foram aplicados modelos matemáticos, um linear e outros quadráticos como uma função da massa atômica do metal e da concentração do tensoativo utilizado em cada experimento. A figura 5.8 mostra o comportamento do percentual de extração dos metais em estudo como função da concentração em tensoativo na água a ser tratada.

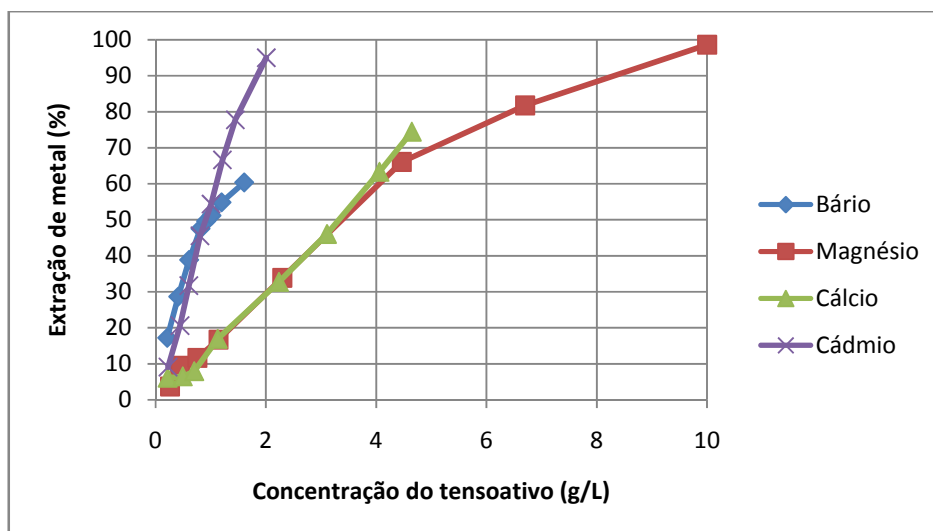


Figura 5.8 Percentual de extração dos metais bário, cádmio, cálcio e magnésio como função da concentração de óleo de soja saponificado (OSS). A concentração inicial dos metais foi sempre a mesma e igual a 0,3 g/L.

Analisando a figura 5.8 podemos observar que as curvas do percentual de extração do bário e cádmio atingem um valor alto para concentrações em tensoativo na ordem de 2 g/L. Isto pode ser explicado pelo fato de que a massa atômica dos metais bário e cádmio (137,4 e 112 g/mol, respectivamente) são bem maiores que as do cálcio e do magnésio (40 e 24 g/mol, respectivamente), pois, como a interação do tensoativo com os metais ocorre estequiometricamente, quanto maior a massa atômica do metal menor é a massa de tensoativo para interagir com o mesmo. Logo, a eficiência de remoção para estes metais se torna maior.

A representação dos percentuais de extração dos metais como função da concentração de tensoativo e da massa atômica dos metais é apresentada na figura 5.9, modelo linear, e na figura 5.12, modelo quadrático.

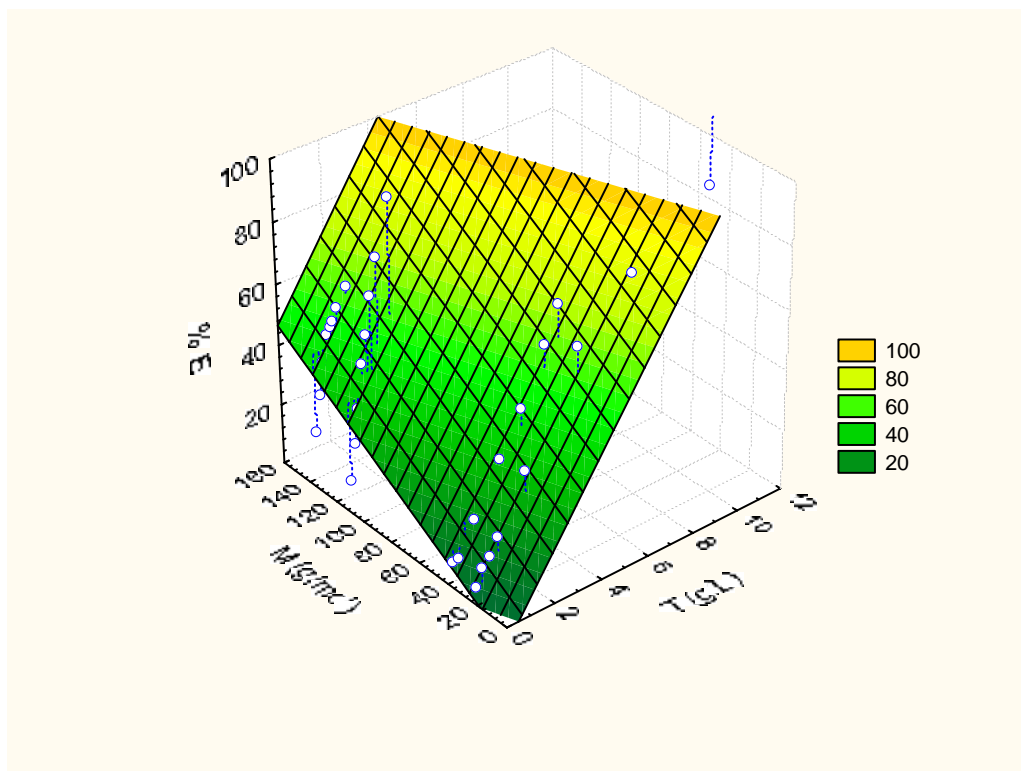


Figura 5.9. Representação linear da tendência do percentual de extração (%E) dos metais bário, cádmio, cálcio e magnésio como função da concentração em OSS (T (g/L)) e da massa atômica destes metais (M (g/L)). A concentração inicial dos metais foi sempre a mesma e igual a 0,3 g/L.

Analisando a figura 5.9 podemos observar que o percentual de extração dos metais aumenta tanto com a massa atômica quanto com a concentração em tensoativo o que efetivamente está relacionado com a relação estequiométrica entre o metal a ser extraído e o tensoativo utilizado no processo.

Utilizando o programa statistica versão 7.0, com os dados dos resultados experimentais, obtemos a equação (17) que mostra a dependência do percentual de extração dos metais em estudo com relação aos coeficientes de cada parâmetro, utilizando o programa citado.

$$E = 12,13T + 0,328M - 5,964 \quad (17)$$

Analisando a equação 17 podemos observar que o coeficiente da concentração em tensoativo (T) tem um valor aproximadamente 40 vezes maior que o coeficiente da massa



*Resultados e Discussões*

molecular do metal (M), e sendo a massa atômica média em torno de 50 g/mol e a concentração em tensoativo aproximadamente 5 g/L, tem-se uma relação entre elas de 10, que é quatro vezes menos que a relação entre as massas atômicas, logo podemos dizer que a interferência da massa atômica no percentual de extração é mais importância.

Quanto à representação linear do percentual de extração dos metais como função da concentração em tensoativo e a massa atômica dos metais (figura 5.10), pode-se dizer que pelo fator de o coeficiente de correlação obtido ( $R^2$ ) ser igual a 0,8661, o modelo pode representar a tendência do percentual de extração mas sem precisão, apenas estimando os valores.

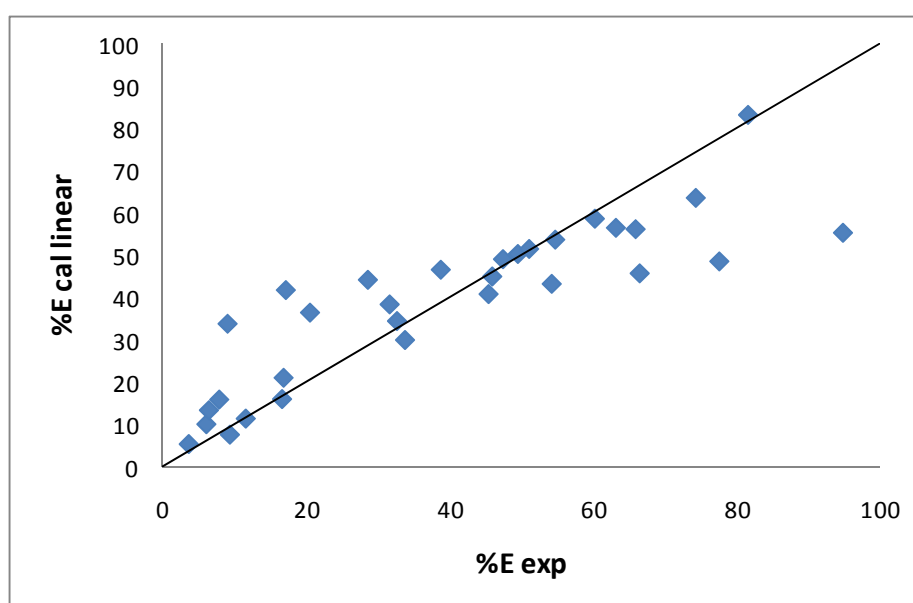


Figura 5.10. Relação entre os valores calculados pelo modelo linear e experimental do percentual de extração como função da concentração em tensoativo e massa atômica do metal.

Analisando ainda a figura 5.10 podemos observar a pequena dispersão dos pontos em relação à diagonal do gráfico, o que mostra a distorção entre os valores calculados e os experimentais.

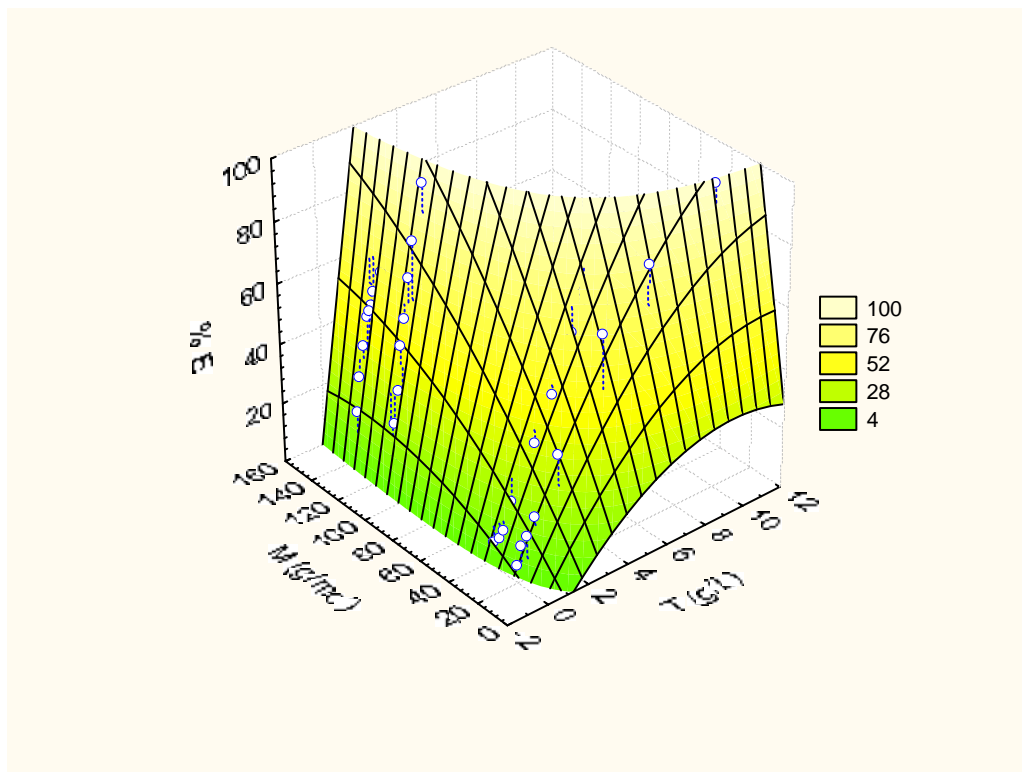


Figura 5.11. Representação quadrática da tendência do percentual de extração dos metais bário, cádmio, cálcio e magnésio como função da concentração em OSS e da massa atômica destes metais. A concentração inicial dos metais foi sempre a mesma e igual a 0,3 g/L.

Analisando a figura 5.11 observar, assim como no caso da figura 5.9, que o aumento da concentração em tensoativo e da massa atômica dos metais em estudo provoca o aumento do percentual de extração dos metais.

A tabela 5.1 mostra os coeficientes da equação quadrática, equação 18, bem como o coeficiente de correlação da equação (18) com os respectivos coeficientes.

$$E = a.T + b.M + c.T^2 + d.T.M + e.M^2 + f \quad (18)$$

Tabela 5.1. Representação dos coeficientes da equação 18 e suas respectivas correlações.

<i>Coef. de correlação (<math>R^2</math>)</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
0,9637	9,0476	0,3635	- 0,4835	0,2524	- 0,0016	- 10,5995
0,9621	8,7342	0,1007	-0,4920	0,2615	-	-3,5534
0,9578	4,2084	-	-0,2415	0,3310	-	3,8164
0,7347	17,6659	-	-1,0338	-	-	17,7512

Analisando a Tabela 5.1 podemos observar que na primeira linha de coeficientes temos um valor de “e”, igual a -0,0016 considerado como insignificante, onde foi ajustada uma nova equação sem o parâmetro ( $M^2$ ), para assim obter os coeficientes da segunda linha, com um ajuste de 0,9621 muito próximo ao da primeira linha 0,9637. Em um terceiro momento desconsiderou-se o parâmetro “b”, também por ser baixo. Realizou-se então outro ajuste, também sem o parâmetro (M), promovendo um ajuste de 0,9578, que também é muito próximo dos outros ajustes encontrados. Por fim foi desconsiderado o coeficiente “d”, e realizado um novo ajuste sem o item (T.M), que promoveu um ajuste de 0,7347, que por sua vez se distanciou dos outros ajustes que eram na ordem de 0,96.

Diante disto pode-se apresentar uma nova equação quadrática (equação 19), que representa o comportamento do percentual de extração dos metais como uma função da concentração e da massa atômica do metal.

$$E = 4,2084.T - 0,2415.T^2 + 0,3310.T.M + 17,7512 \quad (19)$$

A figura 5.12 mostra a dispersão dos pontos calculados a partir da equação 19 e experimentais em relação à diagonal da curva.

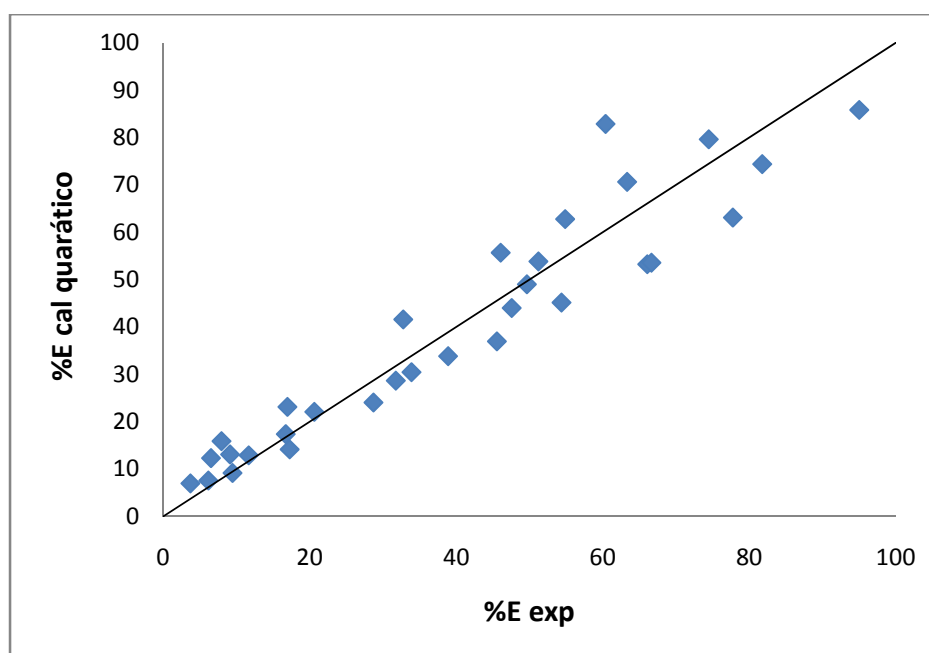


Figura 5.12. Relação entre os valores calculados pelo modelo quadrático e experimental do percentual de extração como função da concentração em tensoativo e massa atômica do metal.

Analisando a figura 5.12 podemos observar que a dispersão dos pontos é pequena, o que mostra uma boa aproximação dos valores calculados pelo modelo em relação aos experimentais.

Apesar do objetivo deste modelo matemático ser de visualizar a tendência do comportamento do percentual de extração dos metais em função da concentração de tensoativo e da massa atômica dos metais podemos dizer que os resultados apresentados pela equação quadrática (equação 19) representam muito bem a relação entre os parâmetros estudados.

### 5.3 Avaliação da extração do óleo conjugada com os metais

A adição do tensoativo aniônico para remoção do óleo da água de produção sintética foi realizada utilizando o tensoativo OCS a uma concentração variando de 274 a 6230 mg/L. O óleo teve sua concentração fixada em 80 mg/L, que é um valor médio de referência da água de produção. A concentração de cálcio foi fixada em 300 mg/L, que é

*Resultados e Discussões*

um valor próximo dos valores mínimos encontrados na água de produção. A Tabela 5.2 mostra os resultados deste estudo.

Tabela 5.2 Avaliação da concentração do óleo na água, inicialmente a 80 mg/L, contendo cálcio a 300 mg/L, o tensoativo utilizado é o OCS.

<i>Ponto</i>	<i>Concentração do tensoativo (mg/L)</i>	<i>Absorbância a 260 nm<sup>-1</sup></i>	<i>Concentração de óleo (mg/L)</i>
1	274	0,001	0,08
2	470	0,000	0,00
3	656	0,002	0,16
4	1102	0,001	0,08
5	2362	0,001	0,08
6	3038	0,001	0,08
7	4040	0,002	0,16
8	6230	0,000	0,00

Analisando os resultados apresentados na Tabela 5.2 podemos observar que as concentrações de óleo obtidas após o tratamento com o tensoativo mostram valores muito baixos, próximos aos valores mínimos de detecção da absorbância do espectrofotômetro, que é de 0,001. Este valor limite mínimo leva os valores obtidos pelas análises dos resultados a uma faixa de incerteza da medida, indicando que os valores da concentração de óleo obtida neste estudo chegaram a valores tão baixos que o método de análise utilizado neste trabalho não conseguiu detectar as concentrações reais das amostras. Este fato também ocorreu com os outros metais analisados (magnésio, cádmio e bário).

A partir destes resultados pode-se concluir que as concentrações utilizadas de tensoativo para a concentração de cálcio, presente na água de produção, são mais do que suficientes para remover o óleo disperso e até mesmo o solúvel, que é de difícil remoção, pois os métodos físicos de flotação, filtração e centrifugação são pouco eficientes para remover este tipo de contaminação com óleo.

Diante deste fato pode-se dizer que nas condições geralmente encontradas de concentração de cálcio, sua remoção utilizando os tensoativos aniônicos empregados neste trabalho garante a remoção conjugada do óleo contaminante da água de produção.

#### 5.4 Avaliação das constantes de equilíbrio do processo de extração dos metais com tensoativo

A aplicação do modelo desenvolvido no capítulo 3 tem como base final as equações 12 e 14,

$$D = \frac{[M^{+n}(OC^-)_n]}{[M^{+n}]} \quad (12)$$

$$\log K = \log D - n.pK_n + n.pH \quad (14)$$

A determinação da constante “K” partiu dos valores experimentais dos coeficientes de distribuição “D”, dos sistemas (OCS, OSS, SB e OGS)/(cálcio e magnésio)/água, seguido dos sistemas (OSS)/(cálcio, magnésio, cádmio e bário)/água. Estes valores são apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Representação da constante de partição “D” dos sistemas tensoativo/metálo/água

<b>Tensoativo</b>	<b>Metal</b>	<b>D</b>
SB	Mg	0,189
OGS	Mg	0,211
OSS	Mg	0,211
OCS	Mg	0,263
SB	Ca	0,187
OGS	Ca	0,169
OSS	Ca	0,232
OCS	Ca	0,243
OSS	Cd	1,113
OSS	Ba	1,027

Analisando a tabela 5.3 pode-se observar que os valores do coeficiente de distribuição são maiores para os metais com maior massa atômica que é o caso do cádmio e do bário. Já com relação aos tensoativos, pode-se dizer que o coeficiente de distribuição é maior para o OCS, pois este tem a menor massa atômica (tabela 4.1); logo, a razão mássica metal/tensoativo aumenta.

Pode-se ainda observar na tabela 5.3 que o valor de “D” no sistema contendo o SB é menor que no caso dos outros tensoativos OSS e OGS, apesar de o mesmo

*Resultados e Discussões*

apresentar uma massa molecular próxima a dos outros. Este fato se justifica por ser o SB um tensoativo comercial, possuindo umidade em torno de 10% ou mais, o que confere ao tensoativo uma redução do teor de massa e, por conseguinte, um potencial de recuperação menor. Os valores de “D” para o OSS e o OGS são muito próximos, salvo no caso do sistema OGS/Cs/água, que apresentou um valor igual a 0,169, que pode ser um problema de erro experimental.

Os valores da constante de hidrólise do tensoativo ( $K_h$ ) e do pH dos sistemas, foram determinados a partir dos dados fornecidos experimentalmente. É o caso do pH, o qual foi mantido em torno de 7,5, e dos valores do  $K_w$  da água e  $K_a$  dos ácidos graxos envolvidos nos sistemas de extração.

O valor de  $K_a$  para os ácidos graxos envolvidos neste estudo é de  $1,096 \times 10^{-5}$ , enquanto que o valor do  $K_w$  é igual a  $1,0 \times 10^{-14}$ . Através da equação (9), tem-se um valor de  $K_h = 9,12 \times 10^{-10}$ .

A partir do valor de  $\text{pH} = 7,5$ , do  $K_h = 9,12 \times 10^{-10}$  e dos dados experimentais de “D”, pode-se determinar o valor da constante “K” dos sistemas estudados. A tabela 5.4 mostra estes valores.

Tabela 5.4. Representação da constante de partição “K” dos sistemas tensoativo/metal/água

<b>Tensoativo</b>	<b>Metal</b>	<b>K</b>
SB	Mg	0,0001570
OGS	Mg	0,0001758
OSS	Mg	0,0001758
OCS	Mg	0,0002185
SB	Ca	0,0001559
OGS	Ca	0,0001404
OSS	Ca	0,0001932
OCS	Ca	0,0002021
OSS	Cd	0,0009259
OSS	Ba	0,0008544

Assim como no caso dos coeficientes de partição “D”, o coeficiente “K” também apresentou o mesmo comportamento, evidenciando que o processo de recuperação de metais por tensoativos depende da estequiometria entre o metal e o tensoativo.

*Resultados e Discussões*

A equação (20) mostra a equação geral do modelo.

$$C_{m,a_0} \cdot V_a = C_{m,a} \cdot V_a + C_{m,t} \cdot m_t \quad (20)$$

Substituindo  $C_{m,t} = D \cdot C_{m,a}$  na equação (20) e isolando  $C_{m,a}$ , obtem-se a equação (21), que representa o valor da concentração do metal na água após a separação de fases no processo de extração do metal com o tensoativo.

$$C_{m,a} = \frac{C_{m,a_0} \cdot V_a}{V_a + m_t \cdot D} \quad (21)$$

A partir da equação (14) pode-se relacionar “D” diretamente com “K”, ou seja:

$$D = \frac{K \cdot 10^{-npH}}{K_h^n} \quad (22)$$

Logo a equação 21 se torna,

$$C_{m,a} = \frac{C_{m,a_0} \cdot V_a}{V_a + m_t \frac{K \cdot 10^{-npH}}{K_h^n}} \quad (23)$$

que é a equação final do modelo proposto neste trabalho.

As figuras 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam a relação entre os valores calculados e experimentais das concentrações dos metais na fase aquosa após a extração. Os valores calculados foram obtidos a partir do balanço de massa dos constituintes entre as fases e as concentrações iniciais dos metais, que ficou na ordem de 0,3 g/L, enquanto que as concentrações dos tensoativos variaram de 0,2 a 10 g/L.



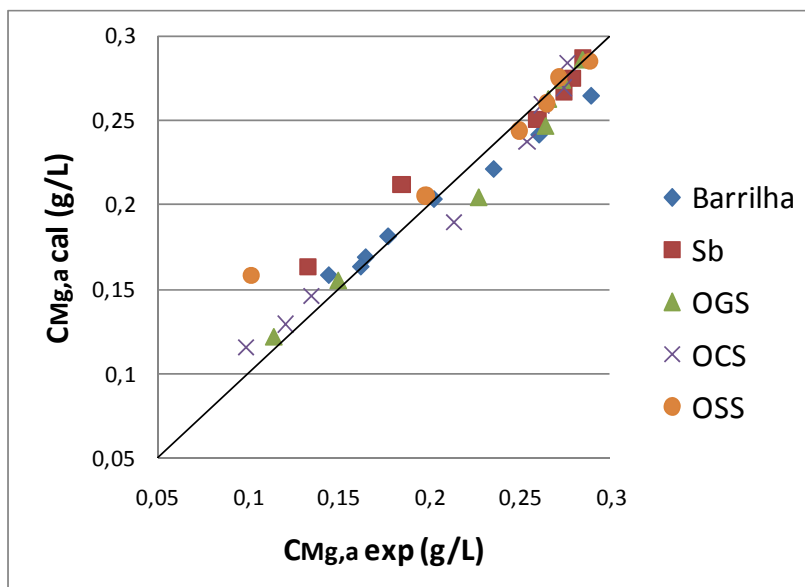


Figura 5.13. Relação entre os valores calculados pelo modelo de equilíbrio e experimental das concentrações do magnésio na água para o sistema Mg/tensoativo/água.

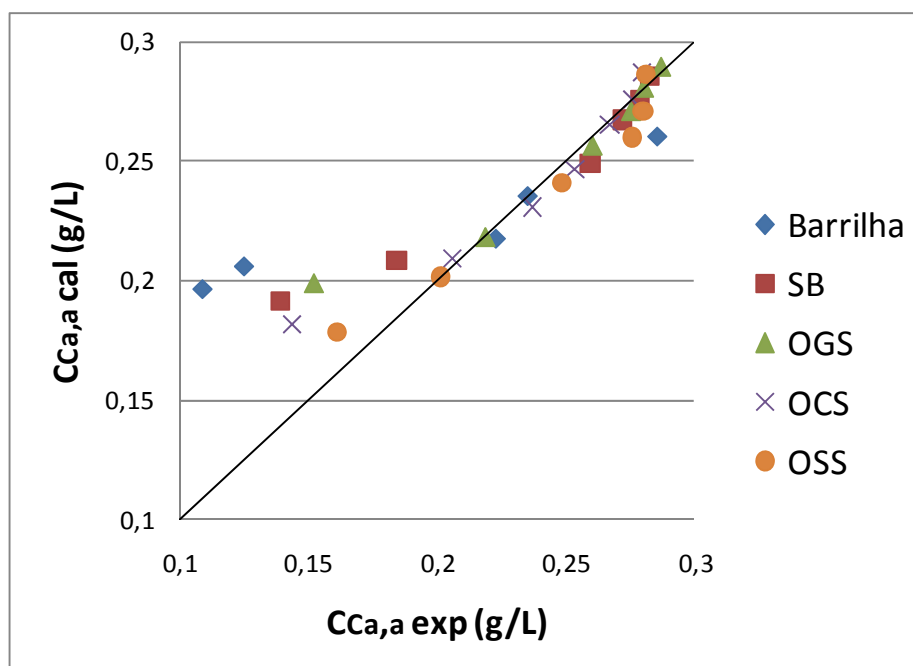


Figura 5.14. Relação entre os valores calculados pelo modelo de equilíbrio e experimental das concentrações do cálcio na água para o sistema Ca/tensoativo/água.

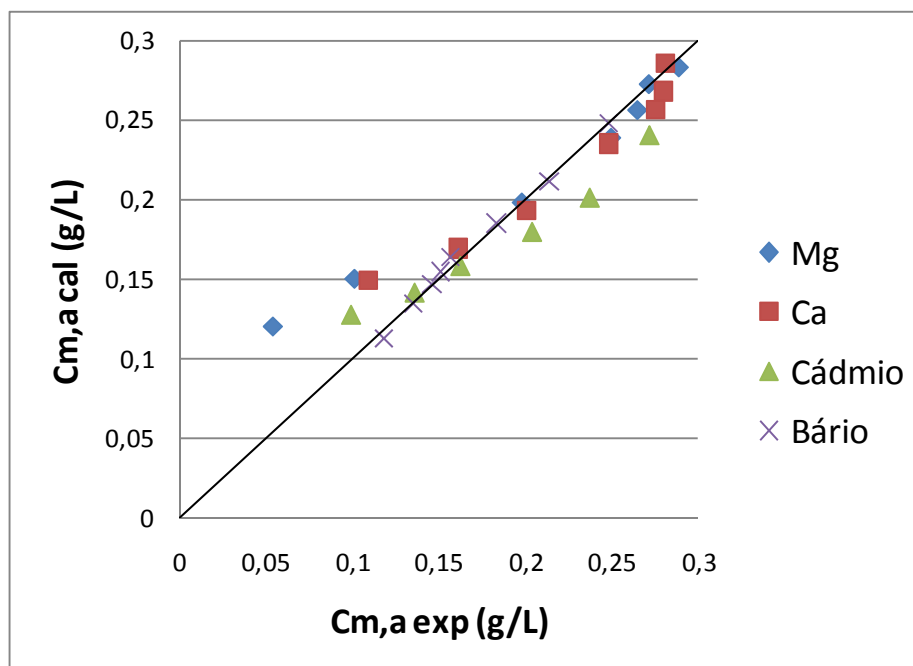


Figura 5.15. Relação entre os valores calculados pelo modelo de equilíbrio e experimental das concentrações dos metais cálcio, bário, cádmio e magnésio na água para o sistema metal/OSS/água.

Analisando as figuras 5.13, 5.14 e 5.15 pode-se observar que os valores calculados pelo modelo em relação aos experimentais estão com uma boa dispersão, o que permite concluir que o modelo representa muito bem o sistema estudado.

Diante dos resultados apresentados nesta etapa do trabalho pode-se confirmar que a dedução dos balanços das equações de equilíbrio, mostrada no capítulo 2, podemos concluir que a relação proposta na equação (14) representa os sistemas de extração de metais utilizando tensoativos aniônicos.

---

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSÕES**

---

## **6 – CONCLUSÕES**

O presente trabalho mostrou no seu desenvolvimento as seguintes conclusões:

É possível extrair metais bivalentes de água através da adição de tensoativos aniônicos, onde os mesmos ao interagirem com o metal formam complexos insolúveis na água o que promove sua separação do meio.

A remoção do óleo juntamente com os metais pode ser realizada quando da extração utilizando tensoativos aniônicos. Isto ocorre devido à formação de complexos lipossolúveis que sequestram as gotículas de óleo dispersas, promovendo assim a formação de agregados contendo na sua parte lipofílica o óleo e na hidrofílica, o metal.

É possível representar o percentual de extração de metais da água através de modelos empíricos quadráticos, nos quais é possível observar a dependência da eficiência de extração com o aumento da concentração em tensoativo e da massa atômica do metal.

A obtenção de um modelo de equilíbrio entre o metal e o tensoativo aniônico foi realizada, podendo-se observar que a eficiência do coeficiente de partição do metal entre a fase tensoativo e a aquosa obedece à relação estequiométrica entre o metal e o tensoativo. Os valores do coeficiente de partição “D” variaram de 0,2 a 1,1, enquanto que os do coeficiente “K” ficaram entre 0,0002 e 0,0009.

A remoção do óleo conjugada com os metais teve eficiência de 100%, o que foi constatado com a detecção de traços de óleo nas análises do absorção molecular.

A eficiência da remoção dos metais pelo tensoativo é ligada diretamente à estequiometria da reação.

### Conclusões

É possível representar o percentual de extração de metais da água através de modelos empíricos quadráticos, nos quais é possível observar a dependência da eficiência de extração com o aumento da concentração em tensoativo e da massa atômica do metal.

---

**CAPÍTULO 7**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## **7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGUIAR, M.R.M.P., Guarino A.W.S., 2002, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicato, *Quím. Nova* vol.25, nº.6b São Paulo - SP

AIROLDI, C., Farias, R. F., 1999, O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, *Química Nova*, 23(4), 496 - 503

BANDEIRA, L.F.M., ARAÚJO, R.V.V., LEMOS, F.A., Estudo de Reuso de Água Industrial Após Remoção de Metais Pesados e Íons Sulfatos, UFF, 2004.

BARROS NETO, E.L., Extração de cobre utilizando microemulsões. 69f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-DEQ/PPGEQ, 1994.

BRASILEIRO, I. M.N., VILAR, E. O., CAVALCANTE, E.B., TONHOLO, J., Eletro oxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. 3º congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás, Salvador - BA, 2005.

CAPRONI, J. M., Rabelo, A. P. B., Soler, J.G.M., 2005, Avaliação da aplicação da extração líquido-líquido na remoção de metais pesados de águas residuárias, VI COBEQ – IC, Unicamp, São Paulo – SP

CARVALHO, D. L., Barbosa, C. C. R. et al, Tratamento de águas oleosas com polímeros de dimetacrilato de etileno glicol, 2º congresso brasileiro de P & D em petróleo e gás, 2003, Rio de Janeiro – RJ

CARVALHO, L. P. Estudo comparativo do desempenho de coletores derivados de óleos vegetais na flotação de rejeitos de scheelita. 108 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.

CASTRO DANTAS, T.N., DANTAS NETO, A.A., MOURA, M.C.P.A., BARROS NETO, E.L., FORTE, K.R., LEITE, R.H.L. Heavy metals extraction by microemulsion. *Water Research*, v.37, p. 2709-2717, 2003

CHIANEVATO, M. C. Construção de um novo extrator para tratamento de águas residuais contaminadas com óleo. 174 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1999.

CORTÉS, O. E. J., Avaliação técnica da utilização de H<sub>2</sub>S no tratamento de efluentes líquidos ácidos contendo metais pesados. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2005, Brasil.

*Referencias Bibliográficas*

CUNHA, G. M. A., Chiavone-Filho, O., Silva, D.N., Nascimento, C. A. O., Tratamento de águas produzidas em campos de petróleo: estudo de caso da estação de guamaré/RN, VI COBEQ, 2005, São Paulo – SP

DALEMONT, E. Petróleo. 2. ed. São Paulo: Difusão Européia, 1961. 186 p. (Col. Saber Atual )

DANTAS TNC, Dantas Neto AA, Moura MCPA, Barros Neto EL, Telemaco EP. *Langmuir* 2001;17:4256–60.

DANTAS TNC, Dantas Neto AA, Moura MCPA. *Water Res* 2001;35(9):2219–24.

DANTAS TNC, Lucena Neto MH, Dantas Neto AA. *Talanta* 2002;56:1089–97.

DANTAS, T. N. C., Dantas Neto A. A. and Moura M. C. P. A. (1999) Use of impregnated natural clay with microemulsion in the treatment of effluents containing heavy metals. *Proceedings of International Conference of Urban Pollution Control Technology (ICUPCT), Hong Kong*, pp. S1\_S6.

DUARTE, L. J. N. Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais, Natal/RN, Brasil.

ESEC: Escola Secundária Odivelas, Lisboa, Portugal,2008. Disponível em: < <http://www.esec-odivelas.rcts.pt/biogeno/e10.jpg> > Acesso em 15 de janeiro de 2009.

FALLER, M. C. K., 2006, Aspectos da Utilização de Substância Húmica no Tratamento de Água de Produção, Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

FERNANDES JR, W. E. Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo. 2002. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

FERRIS, L. A.; Rubio, J. Processo FPS, Inovação na remoção de metais pesados em águas poluídas usando rejeito de carvão e flotação. XIX Prêmio Jovem Cientista. CNPq. Água-Fonte de Vida. Categoria Graduado, 2003.

FINBORUD, A.; Faucher, M.; Sellman, E. New method for improving oil droplet growth for separation enhancement. SPE 56643, 1999.

NUNES, Shirlle Kátia da Silva



*Referencias Bibliográficas*

FORTE, K.R. Extração de metais pesados utilizando microemulsão. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

FRANCISCHETTI, J., 2004, Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorviva, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

FUNGARO, D. A., Silva, M. G., 2002, Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água, *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 6B, 1081-1085.

GIORDANO, G., Tratamento e controle de efluentes industriais, Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ.

GU, Xuqing e CHIANG, Shiao-Hung, A novel flotation column for oily water cleanup, *Separation and Purification Technology* 16 (1999) 193–203.

HANSEN, B.R. & DAVIES, S.R.H. 1994, Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Transactions of the institution of chemical engineers*, London. V 72/P 176-188

JIMENEZ, R. S., Dal Bosco, S. M., Carvalho, W. A., 2004, Remoção de metais pesados de efluentes aquoso pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares, *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 734-738.

LEITE R. H. L. (1995) Chromium extraction from Tannery industries wastewater using microemulsion. Master of Science Thesis, Rio Grande do Norte University - PPGEQ, Natal, Brazil (In Portuguese).

LEITE, J. Y. P. Estudo e modelagem da flotação de barita utilizando como coletor óleo de mamona saponificado. 87 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.

LIMA, A. F. Caracterização e estudo da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte. 1996. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

*Referencias Bibliográficas*

LIMA, L. M. O., Silva J. H., Barros Neto E. L., Dantas Neto A. A., Tratamento de Efluentes Oleosos Através de um Processo de Separação por Adsorção em Bolhas sem Espuma, ISEC, 2005.

LUCENA NETO, M. H. Estudo da influência de tensoativos em sistemas microemulsionados na extração do gálio e alumínio. 2005. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

MOREIRA, A.S., Duarte, M. M. L., Macedo, G. R., Remoção de metais pesados de óleos lubrificantes usados por biossorção, 2º congresso brasileiro de P & D em petróleo e gás, 2003, Rio de Janeiro – RJ

MUÑOZ, M. E. S. Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: DEMIN/PPGEMM, 1998.

NUNES, D.G., León, A.T., Rubio, J., 2002, Inovação na remoção de contaminantes em adsorventes e reator não convencionais, Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental – LTM/ Departamento de Engenharia de Minas/ PPGEM/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

OLIVEIRA, A.P.A., Luz, A.B., Recursos Hídricos e Tratamento de Águas na Mineração, CETEM, 2001.

OLIVEIRA, R.C.G, Oliveira, M.C.K Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção de Petróleo no Mar, Bol. téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 43 (2): 129-136, abr./jun. 2000.

PEIXOTO, E. M. A. Elemento químico: cálcio / magnésio. Química Nova na Escola, n. 20 nov. 2004.

PERRIN, R., Scharff J.P. Chimie Industrielle, Dunod, 2ª édition, Paris, 2002.

PETRONI, S. L. G., Munita, C. S., Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfas, Química Nova 23(4), 477-481, 2000.

PINO, G. A. H., 2005, Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera), Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

*Referencias Bibliográficas*

Qnesc : Química Nova na Escola, Petróleo: um tema para o ensino de química. Disponível em:< <http://qnesc.sbq.org.br>, Química Nova na Escola, Nº 15, Maio 2002> Acesso em 02 de Junho de 2008.

RAMOS A. C., Dantas Neto A. A. and Castro Dantas T. N. (1997) Application of an experimental methodology in the optimization of a tungsten concentration process by microemulsion. *Brazilian J. Chem. Eng.* 14(02), 159–165.

ROCHA SILVA, C. R., 2000, monografia água produzida na extração de petróleo, Departamento de hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica – SP.

ROSA, J. J. Separação otimizada de compostos orgânicos por floculação-flotação. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: DEMIN/PPGEMM, 2002.

RUBIO, J.; Souza, M. L.; Smith, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 139-155, 2002.

S. JUNIOR, U. G., Dantas, H. V., Lima, M.B., 2007, Adsorção de metais em água de produção através de um argilomineral, II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educacao Tecnologica, Joao Pessoa – PB.

SENKAL, Bahire Filiz, Bicak, Niyazi Glycidyl methacrylate based polymer resins with diethylene triamine tetra acetic acid functions for efficient removal of Ca(II) and Mg(II) *Reactive & Functional Polymers* v.49, p.151-157, 2001.

SHREVE, R. N.; Brink JR., J. A. *Chemical Process Industries*; 4º ed.; McGraw-Hill: N.Y., 1977; Cap. 13, Soda-Alcali Industries; Solvay Process, pág. 208.

SILVA, J. H., monografia “Estudo da captura de óleo em uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de água produzida” – natal, janeiro 2007 PRH-14 ANP/UFRN/NUPEG.

SILVA, S. R., Tonholo, J., Zanta C.L.P. S., Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo, 3º congresso brasileiro P & D em petróleo e gás, 2005, Salvador – Ba.

TAVARES, M. T., Silva, I. S., 2001, Remoção de metais pesados por biofilmes suportados por carvão ativado, Centro de Engenharia Biológica - IBQF, Universidade do minho, Portugal.

TOREM, M. L., Casqueira, R. G., 2003, Flotação aplicada à remoção de metais pesados, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Ministério da Ciência e Tecnologia Coodenação de Inovação Tecnológica – CTEC – Rio de Janeiro.

*Referencias Bibliográficas*

URDANETA, C., Parra, L. M., Matute, S., Garabota, M. A., Barros, H., Vázquez, C., 2008, Avaliação de vermicomposto como substrato bioadsorvente de Pb, Ni, V e Cr para remediação de águas residuais usando Reflexão Fluorescente Total de raio - X , *spectrochimica acta part B: Atomic spectroscopy*, volume 63, Issue 12, Pags. 1455-1460.

VIANA, F. A. Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica. 159 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.

VIEIRA, D. S.; Cammarota M. C.; Camporese E.F.S., Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo, 2º congresso brasileiro de P & D em petróleo e gás, 2003, Rio de Janeiro – RJ.