



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DAS ENGENHARIAS
CAMPUS MOSSORO
ENGENHARIA DE PETRÓLEO

LINNEU BARROSO DE ALBUQUERQUE

UTILIZAÇÃO DO PÓ DE SERRAGEM NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
ORIUNDOS DE CAMPOS DE PETRÓLEO

MOSSORÓ – RN
2021

LINNEU BARROSO DE ALBUQUERQUE

UTILIZAÇÃO DO PÓ DE SERRAGEM NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
ORIUNDOS DE CAMPOS DE PETRÓLEO

Monografia apresentada a
Universidade Federal Rural do
Semi-Árido – UFERSA, campus
Mossoró para a obtenção do título
de engenheiro de petróleo.

Orientador (a): Prof^a. Dra. Keila
Regina Santana Fagundes –
UFERSA

MOSSORÓ – RN

2021

LINNEU BARROSO ALBUQUERQUE

Monografia apresentada a
Universidade Federal Rural do
Semi-Árido – UFERSA, campus
Mossoró para a obtenção do título
de engenheiro de petróleo.

APROVADO EM:

BANCA EXAMINADORA

KEILA REGINA SANTANA
FAGUNDES:05101455407

Assinado de forma digital por KEILA REGINA
SANTANA FAGUNDES:05101455407
Dados: 2021.06.01 14:48:34 -03'00'

Prof. Dra. Keila Regina Santana Fagundes (UFERSA)
Presidente

FABIO PEREIRA FAGUNDES:
02534180460

Assinado de forma digital por FABIO PEREIRA FAGUNDES:
02534180460
Dados: 2021.06.01 15:24:52 -03'00'

Prof. Dr. Fabio Pereira Fagundes (PRH/ANP UFERSA)
Membro Examinador

ANTONIO ROBSON
GURGEL:03510725433

Assinado de forma digital por ANTONIO
ROBSON GURGEL:03510725433
Dados: 2021.06.01 15:24:52 -03'00'

Prof. Dr. Antonio Robson Gurgel (UFERSA)
Membro Examinador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa M^a das Dores e meu filho Felipe que me deu toda base e compreensão durante todo o curso.

Dedico ainda a todos os amigos que me acompanharam nessa jornada de graduação e me deram apoio para que eu conseguisse chegar ao fim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por nunca ter me abandonado e ter me dado força e perseverança para concluir o curso de Engenharia de Petróleo.

Sou grato a minha professora orientadora Keila Regina Santana Fagundes, por todo apoio e por acreditar em mim e na minha capacitação.

Agradeço ainda aos demais professores que me acompanharam ao longo do curso de Engenharia de Petróleo da UFERSA me passando o conhecimento necessário para me tornar um bom profissional.

Obrigado aos grandes amigos que fiz durante esse período que me deram força e me ajudaram a enfrentar dias difíceis e comemorar os dias de glória. As noites de sono perdidas estudando valeram à pena.

RESUMO

A água produzida é aquela que chega até a superfície em conjunto com o petróleo e o gás natural, e destaca-se como uma potencial fonte poluidora, pois apresenta em sua composição substâncias nocivas, como metais pesados, alto nível de salinidade, gases dissolvidos, óleo emulsionado, entre outros contaminantes. Por esse motivo, essa água passa por tratamentos que visam a remoção dessas impurezas, principalmente o óleo emulsionado. Nos últimos tempos, desenvolveram-se novas tecnologias para se utilizar nesse processo, dentre elas, a utilização de rejeitos industriais como materiais adsorventes, tornando este método mais atrativo devido a sua grande disponibilidade e o baixo custo. Milhões de toneladas desses resíduos são produzidos no mundo anualmente e, na maioria das vezes, removidas por meio de queimadas provocando problemas maiores de poluição ambiental. A serragem de madeira aparece como um rejeito de baixo custo no tratamento de efluentes líquidos. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a utilização do pó de serragem como adsorvente para o tratamento de efluentes oriundos de campos de petróleo. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que no processo de adsorção utilizando o pó de serragem o sistema contendo 1,5 g de adsorvente em 30 mL de hexano foi responsável por promover uma maior eficiência no processo de adsorção do óleo. Além disso, o aumento da adsorção com o aumento da massa de adsorvente pode ser atribuído ao aumento da superfície de contato e a disponibilidade de espaços livres para reter o óleo, entretanto, em concentrações superiores a 1,5 g/30 mL foi observado um declínio no percentual de remoção (%).

Palavras-Chave: Pó de Serragem, Tratamentos de Efluentes, Adsorção.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema do processo de adsorção.....	16
Figura 2-(A) Estrutura da celulose (B) Monômeros formadores da hemicelulose, (C) Estrutura da Lignina	20
Figura 3- Absorbância em função do tempo para o sistema óleo cru/hexano à temperatura ambiente (25 °C).....	23
Figura 4- Absorbância em função de diferentes concentrações de petróleo	24
Figura 6- Diagrama de Pareto – Percentual de Remoção.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição percentual da madeira.....	20
Tabela 2- Intervalo de análise dos parâmetros avaliados	22
Tabela 3- Absorbância em função da quantidade de pó de serragem (g) para o sistema petróleo/hexano	25
Tabela 4- Resultados do planejamento fatorial adotado.....	26
Tabela 5- Teste da ANOVA para variável resposta remoção (%) em função das concentrações de adsorvente e contaminante para intervalo de confiança de 95%.....	28

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1. Objetivo Geral	12
2.2. Objetivos Específicos	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1. Água produzida	13
3.2. Tratamento da Água Produzida	14
3.3. Processo de Adsorção.....	16
3.4. Fatores que Influenciam a Adsorção.....	17
3.4.1. Temperatura.....	17
3.4.2. pH.....	17
3.4.3. Natureza do solvente	18
3.4.4. Velocidade de Adsorção	18
3.4.5. Estrutura do poro	18
3.4.6. Área superficial	18
3.4.7. Natureza do adsorvente.....	18
3.5. Materiais adsorventes	19
3.6. Pó de Serragem.....	19
4. MATERIAS E MÉTODOS	21
4.1. Materiais.....	21
4.2. Estabilidade das soluções à base de petróleo	21
4.3. Construção da Curva de Calibração.....	21
4.4. Testes de Adsorção.....	22
4.5. Mapeamento do processo de adsorção por Superfície de resposta.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1. Estabilidade das soluções à base de petróleo	23
5.2. Construção da curva de calibração	23
5.3. Influência da quantidade de Adsorvente (Ensaio de Adsorção)	24
5.5. Mapeamento do Processo de Adsorção por Modelagem Fatorial	26
5.6. Análise da ANOVA.....	28
6. CONCLUSÕES.....	29
7. REFERENCIAS	30

1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera, apesar de seus aspectos econômicos e estratégicos de suma importância para a gestão e política mundial, possui diversos limitadores para sua expansão, sendo a questão ambiental, atualmente, um dos fatores de grande relevância nesse contexto. Seu desenvolvimento e exploração estão associados a diversos impactos ao meio ambiente, tendo em vista o potencial poluidor de toda sua cadeia de produção. No entanto, este recurso ainda é um dos mais importantes na matriz energética mundial, principalmente se considerada sua versatilidade de aplicações em diversos setores industriais. No Brasil, as atividades de exploração e produção de petróleo, tornaram-se ainda mais importantes, após a descoberta dos novos campos do pré-sal em 2007, responsáveis por dobrar o quantitativo das reservas brasileiras e deixá-lo em posição de maior destaque, do ponto de vista estratégico, uma vez que detém a tecnologia para a exploração em águas ultraprofundas e mobilizará, nos próximos anos, toda a estrutura necessária para atendimento a essa nova fase da indústria petrolífera mundial (Goldemberg et al., 2014).

A água produzida ou água de produção está presente nos reservatórios de óleo e gás natural e é trazida à superfície junto com o petróleo. A mesma trata-se da mistura da água de formação do poço produtor, parcela mais significativa, mais águas dos processos produtivos, incluindo água de condensação, água de dessalinização e água de injeção. Devido a sua formação, este efluente contém uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, além de resíduos de aditivos químicos utilizados no processo de produção. Os reservatórios podem produzir grandes volumes de água, que em alguns casos pode ser reinjetado no poço para manutenção da pressão ou para maximizar a produção, entretanto, em muitos campos, a água produzida é descartada no ambiente após passar por tratamento. Assim, se justifica a busca por novas tecnologias e materiais para o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento eficientes e economicamente viáveis (Motta, 2013).

A adsorção vem despertando a atenção de vários pesquisadores, pois é uma operação eficiente e de baixo custo, além disso, possui alta seletividade a nível molecular, permitindo a separação de vários componentes, e apresenta um baixo consumo energético. Nos últimos anos, houve uma busca por carvões ativados elaborados a partir de materiais precursores de baixo custo, principalmente, resíduos vegetais. Além disso, há uma busca na utilização de bioadsorventes, os quais são

produzidos por fontes naturalmente abundantes e aquelas provenientes de resíduos de operações industriais.

A serragem de madeira pode ser considerada como um adsorvente não iônico de matriz orgânica, pois não apresenta carga superficial e sendo originada da madeira, a parede celular vegetal é constituída por celulose, hemicelulose, lignina e polioses, que apresentam em sua estrutura caráter orgânico. Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. A serragem de madeira apresenta-se como uma proposta bastante promissora, eficiente e ecologicamente sustentável, visto que além de contribuir para a descontaminação de efluentes provenientes de campos de petróleo, proporciona também a utilização do resíduo florestal que, na maioria dos casos, é queimado ou dispensado em locais inadequados, o que contribui ainda mais para a poluição ambiental(Mckay,1996).

Diante disto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de remoção de contaminantes (óleos e graxas) presentes em um efluente sintético (petróleo em hexano) que simula óleo em água, utilizando o pó de serragem como material adsorvente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho visa avaliar o processo de remoção de contaminantes (óleos e graxas) presentes em um efluente sintético (petróleo em hexano) que simula óleo em água, utilizando o pó de serragem como material adsorvente.

2.2. Objetivos Específicos

- Construir a curva de adsorção dos contaminantes utilizando o pó de serragem – Uso de curvas de calibração.
- Avaliar o processo de remoção de contaminantes através da utilização de modelagem fatorial (Statistica), levando em consideração a interação das variáveis de processo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Água produzida

Segundo a resolução do CONAMA(Conselho Nacional do Meio Ambiente), Nº 393 de 2007, entende-se por água produzida toda água que é normalmente produzida com o petróleo. Para Silva e colaboradores (2007) esta água presente nos fluidos produzidos pode ter duas origens, ou é proveniente do próprio reservatório (água de formação) ou foi introduzida no sistema produtor em consequência da utilização de processos de recuperação secundária, tais como injeção de água ou vapor. A água de formação também pode receber o nome de água conata, que são águas de área de acumulação fóssil em sistemas hidráulicos fechados que não tiveram contato com a atmosfera desde a sua acumulação (Gabardo, 2007).

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo a quantidade de água produzida varia. No início da produção do campo geralmente tem-se pequenas quantidades de água produzida, porém, ao longo da produção, a pressão do reservatório próxima aos poços diminui o que ocasiona um movimento dos fluidos do reservatório que altera o contato petróleo/água, de tal maneira que a água atinge o poço em maiores proporções e passa a ser produzida juntamente com o óleo (Cavaco & De Barros, 2005). Com o envelhecimento dos campos produtores, os poços começam a produzir cada vez mais água, tornando o gerenciamento deste resíduo um assunto de importância capital. A quantidade de água produzida depende das condições em que ela se apresenta no meio poroso e é bastante variável podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume a até mesmo próxima a 100% ao fim da vida econômica dos poços (Thomas, 2001). A composição e características da água de produção dependem da formação geológica de cada reservatório. Geralmente é encontrada uma diversidade de compostos catiônicos e aniônicos inorgânicos, bem como compostos orgânicos solubilizados na forma de emulsões. Esta água geralmente tem de 0,1 a 1% de óleo disperso em gotículas, sua temperatura varia de 10°C a 105°C e sua pressão varia de 2 a 20 bar, podendo atingir pressões superiores (Ribeiro D., 2019).

A busca por novos processos de tratamento de água produzida é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos, estando a produção deste resíduo, portanto, em franco crescimento. Entre os aspectos da água produzida que merecem atenção com

relação ao processamento estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados (Thomas, 2001). A água produzida pode conter resíduos das formações rochosas e de fluidos de perfuração e completação formando uma mistura complexa de água, gases tóxicos e sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão, metais e outros compostos. Estes componentes tornam-na imprópria para consumo humano e animal, podendo ser encontrados ainda, altos níveis de gotículas de óleo suspensas ou emulsificadas na água (Cavaco & De Barros, 2005).

Observamos a composição físico-química da água produzida, na qual vale ressaltar que existem diferentes composições em virtude da região de formação do petróleo e água de formação. Além disso, a própria origem da água é distinta, a depender do tipo de processo de recuperação aplicado ao campo de petróleo; assim, esta pode ser uma mistura da água de formação, que surge naturalmente nos poços, e da água de injeção, oriunda dos processos de estimulação, a qual pode ter diferentes origens, como água do mar ou aquíferos subterrâneos (Ribeiro, et al., 2014). Ao se fazer uma análise de uma amostra de AP, deve-se verificar determinados parâmetros físicos e físico-químicos, tais como os mostrados na tabela. As principais causas potenciais de perigo atribuídas a água produzida podem ser: alta salinidade, sólidos suspensos, presença de metais pesados, presença de orgânicos insolúveis, presença de solúveis, presença de produtos químicos e radioatividade. Dentre os poluentes, destaca-se o teor de óleos e graxas (TOG), sendo considerado um dos principais parâmetros para disposição final da água produzida (THOMAS, 2001).

O teor de óleos e graxas e a quantidade de hidrocarbonetos presentes na água produzida, segundo Rodrigues (2008) afirmou, que, mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos (TOG) são difíceis de serem removidos, pois são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis; diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo, assim, a transferência de oxigênio da atmosfera para a água.

3.2. Tratamento da Água Produzida

Atualmente diversos tipos de tratamentos são empregados na indústria do petróleo e outros em fase de pesquisas, visando remover a maior quantidade possível de óleos e graxas associadas a água. Dentre os principais tratamentos utilizados podemos

destacar: adsorção, separador gravitacional, flotação, hidrociclone, filtração, eletroquímico, entre outros e os não convencionais que são os tratamentos biológicos, químicos e por membrana. A seguir mostraremos alguns estudos sobre a adsorção. A alternativa a ser adotada para o tratamento e destino da AP depende de vários fatores, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos. O descarte deve ser realizado atendendo a legislação em vigor. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção, descarte e reuso. Ao tratar a água produzida, essa precisa apresentar suas características de acordo com o destino esperado. A AP a ser descartada, terá de passar por tratamentos eficazes de modo a se enquadrar na legislação vigente, devido ao local de descarte, se no mar ou em terra. Se for reutilizada, o tratamento tem que atingir os padrões necessários ao processo em que será utilizada. O principal parâmetro a ser monitorado é o TOG, cujo valor permitido deve ser de 29mg/L, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg/L, para o valor máximo diário. O tipo de processo a ser adotado para o tratamento da AP depende dos compostos que se deseja remover. Os compostos a serem removidos, por sua vez, dependem do destino final a ser adotado para a AP tratada que, conforme citado anteriormente, pode ser descarte, injeção ou reuso.

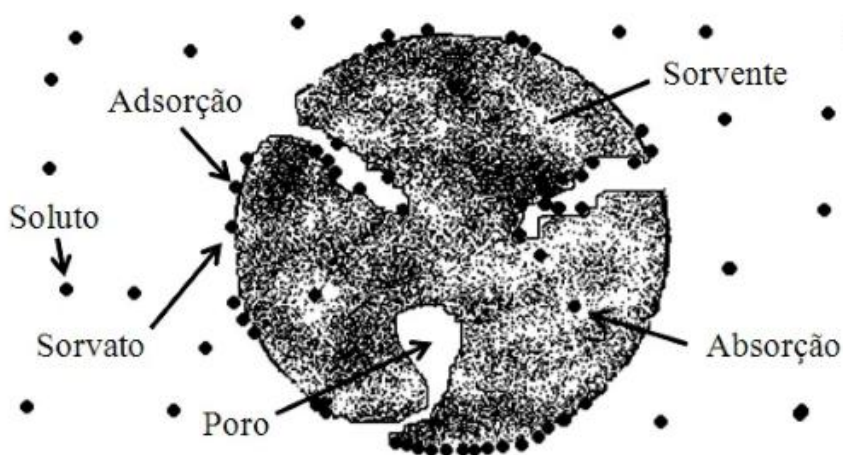
Os objetivos do tratamento da AP podem ser feitos da seguinte forma: remoção da turbidez e areia; remoção de gases dissolvidos, como gases de hidrocarbonetos leves, CO_2 e H_2S ; dessalinização para remoção de sais dissolvidos, sulfatos nitratos e agentes de incrustação; abrandamento, para remoção da dureza em excesso; remoção de compostos diversos e ajuste da razão de adsorção de sódio. No caso da remoção de óleo, normalmente, o destino da AP, é o descarte ou a injeção. Exemplos de tratamentos físicos por adsorção que pode ser incorporado ao carvão ativado (ajuda a remover compostos orgânicos dissolvidos, alguns metais pesados e benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno-btex), argila orgânica(ajuda a remover hidrocarbonetos livres insolúveis que contribuem para hidrocarbonetos totais de petróleo e Teor de Óleos e Graxas -TOG), copolímeros(remove TOG), zeolitos e resinas(remove compostos orgânicos dissolvidos, BTEX, TOG, sólidos suspensos, cálcio e magnésio) (Fakhru'l-razi et al, 2009). No processo de adsorção, o poluente químico é aderido à superfície de um sólido, ou seja, o contaminante é transferido da fase líquida para superfície de um material sólido. Sendo assim, muitos tipos de materiais adsorventes são testados para remoção de óleo disperso. Dos quais, podemos citar: bentonita organofílica, cinzas de

cascas de arroz, palha de cevada, fibras de lã natural, material reciclado não tecido a base lã, grafite exfoliado magnético, perlita expandida, areia, polipropileno, resina amberlite, nano-sílica hidrofóbica, argilas organofílicas, xisto retornado, vermiculita hidrofobizada, biomassas, entre outros (Cunha et al., 2005)

3.3. Processo de Adsorção

Segundo Gomes e colaboradores (2007), a adsorção baseia-se no princípio de que uma superfície, em contato com um fluido, tem a tendência de acumular uma camada superficial de moléculas de soluto, devido ao desequilíbrio de forças superficiais existentes, como pode ser observado na Figura 1. De acordo com Braga (2008), o fenômeno da adsorção está intimamente ligado a tensão superficial das soluções e a sua intensidade depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente. O fluido e os componentes retidos pela superfície são os principais elementos da adsorção.

Figura 1- Esquema do processo de adsorção



Fonte: adaptado de MONTANHER(2007)

Esse método de tratamento foi utilizado como método de purificação há vários séculos, porém, quando passou a ser aplicado em processo de purificação e separação seu uso teve maior estímulo, pois o seu emprego está associado não só a purificação, mas também na separação de produtos de alto valor agregado, como por exemplo, o óleo da água (CURBELO, 2002; BRAGA, 2008).

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial são: o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada, as peneiras moleculares etc. Entretanto métodos alternativos vem sendo estudados devido ao elevado valor de alguns adsorventes (SANTOS et al., 2007). Os filtros de casca de noz tem sido utilizados comercialmente para remover o óleo livre e sólidos suspensos a partir de água em refinarias. Estes tipos de filtros são, tipicamente, utilizados como parte de uma cadeia de tratamento global como uma peça de separação terciário. Em filtros de casca de noz, a água é introduzida em um fluxo descendente onde o óleo é adsorvido e sólidos suspensos são filtrados (LORGE et al., 2011). Utilizado no tratamento de efluentes, remove e degrada a matéria orgânica, respectivamente, reduzindo ou eliminando a carga orgânica total. A grande vantagem da adsorção quando comparadas a outros processos de separação, está no fato deste possuir uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (Ruthven, 1984).

3.4. Fatores que Influenciam a Adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO, 2014).

3.4.1. Temperatura

Normalmente, com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, às moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, sendo, conseqüentemente e provavelmente, dessorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade elevada (CURBELO 2002).

3.4.2. pH

O efeito do pH da solução é extremamente importante quando as espécies a serem adsorvidas são capazes de sofrer ionização no pH prevalecente, o que dificulta o processo de adsorção. (CURBELO, 2002)

3.4.3. Natureza do solvente

Tendo em vista que a principal função do solvente é participar da formação da interface, a influência deste componente tem um efeito bastante relevante, não podendo o mesmo competir com a superfície do sólido em atrair o soluto. A título de informação, tem-se que a adsorção de um soluto orgânico presente em um solvente orgânico é muito menor do que quando o mesmo está presente em solução aquosa (CURBELO, 2002).

3.4.4. Velocidade de Adsorção

Santos em 2013, disse que a adsorção em fase líquida ocorre bem mais lentamente que a em fase gasosa. Um dos fatores para que isso ocorra é a viscosidade do líquido, já que quanto mais viscoso, maior as interações entre suas moléculas, e isto demanda a necessidade de mais energia para que a adsorção ocorra.

Com relação ao tipo de adsorção, Nascimento e colaboradores (2014) afirmam que a adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

3.4.5. Estrutura do poro

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido e excluindo aquelas com diâmetro superior. (CURBELO, 2002)

3.4.6. Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (NASCIMENTO 2014).

3.4.7. Natureza do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (NASCIMENTO, 2014).

3.5. Materiais adsorventes

Uma das etapas do desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente adequado ao processo em estudo. Para alcançar um alto grau de adsorção um adsorvente deve ter uma alta área específica, a qual implica em uma estrutura altamente porosa, com microporos (CURBELO, 2002).

(Crittenden et al., 2012) afirma que o adsorvente precisa ter elevada área de superfície interna visto que isso cria a alta capacidade necessária para um processo de separação ou purificação bem-sucedido. Adsorventes podem ser encontrados com superfícies internas que variam desde cerca de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ para mais $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Além da elevada área de superfície, o tipo e o tamanho dos poros bem como a sua distribuição são fatores primordiais na escolha de materiais adsorventes. Ainda afirma que o adsorvente também deve ter boas propriedades mecânicas tais como a força e a resistência ao atrito e deve ter boas propriedades cinéticas.

Outro fator a ser levado em consideração é o custo do adsorvente, temos que o carvão ativado é um dos principais adsorventes utilizados no mercado, mas devido a seu alto custo de produção faz-se necessário à procura de matérias alternativas para serem utilizados no processo de adsorção

Na maioria das aplicações do adsorvente deve ser regenerado após a sua utilização e, por conseguinte, é desejável que a regeneração possa ser efetuada de forma eficiente e sem danos para mecânica e propriedades de adsorção (CRITTENDEN, et.al., 2012).

3.6. Pó de Serragem

De acordo com Silva (2015) a serragem de madeira pode ser considerada como um adsorvente não iônico de matriz orgânica, pois não apresenta carga superficial e sendo originada da madeira, a parede celular vegetal é constituída por celulose, hemicelulose, lignina e polioses, que apresentam em sua estrutura caráter orgânico. Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. Os principais elementos existentes são o Carbono (C), o Hidrogênio (H) e o Oxigênio (O), além do Nitrogênio (N), este em baixa quantidade. A Tabela 1 demonstra a composição percentual, em relação ao peso seco da madeira.

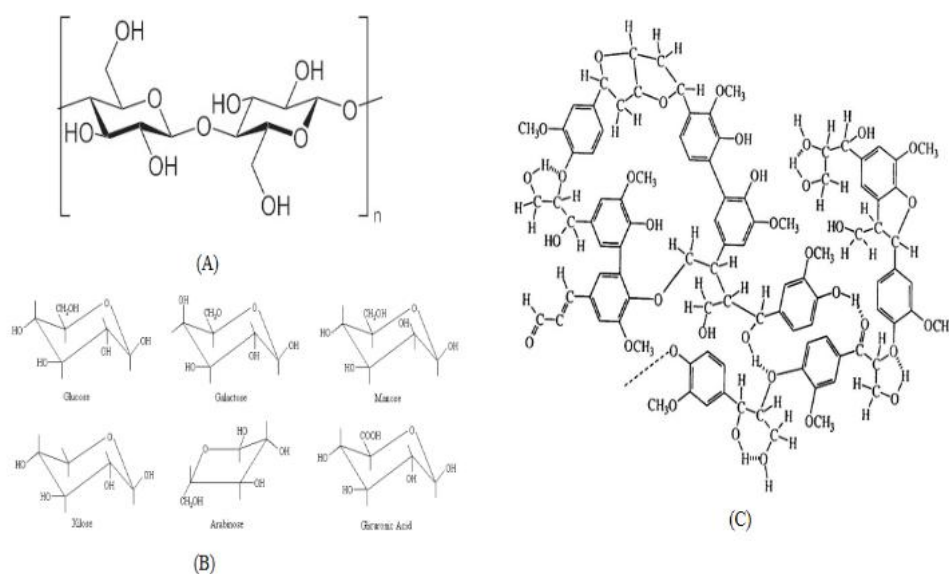
Tabela 1- Composição percentual da madeira

Elemento	Porcentagem
Carbono (C)	49-50
Oxigênio (O)	44-45
Hidrogênio (H)	6
Nitrogênio (N)	0,1-1

Fonte: KLOCK, et al., 2005

Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira (KLOCK, et al., 2005). A serragem de madeira pode se apresentar em diferentes espessuras granulométricas. Percentualmente, a composição química da madeira oscila entre 40 a 50 de celulose, 20 a 30 de hemicelulose e 20 a 35 de lignina (Silva, 2015). Além do mais, estão presentes substâncias de baixo peso molecular, que contribuem somente com uma pequena porcentagem da massa da madeira, no entanto, podem apresentar uma grande influência nas propriedades e na qualidade de processamento das madeiras, tais como: compostos aromáticos (fenólicos), terpenos, ácidos alifáticos, alcoóis, substâncias inorgânicas e outros elementos, como mostra a Figura 2 (KLOCK, et al., 2005).

Figura 2-(A) Estrutura da celulose (B) Monômeros formadores da hemicelulose, (C) Estrutura da Lignina



Sendo assim, a serragem de madeira apresenta-se como uma proposta bastante promissora, eficiente e ecologicamente sustentável, visto que além de contribuir para a

descontaminação de efluentes provenientes de campos de petróleo, proporciona também a utilização do resíduo florestal que, na maioria dos casos, é queimado ou dispensado em locais inadequados, o que contribui ainda mais para a poluição ambiental.

4. MATERIAS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O pó de serragem utilizado como adsorvente foi obtido em uma marcenaria na cidade de Mossoró-RN. Após sua obtenção, o material foi agitado por 1 hora com 250 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e depois NaOH 0,1 mol L⁻¹, Posteriormente foi lavado com água destilada até a neutralização da solução, conforme descrito por Silva (2015). Os demais reagentes foram utilizados grau analítico.

4.2. Estabilidade das soluções à base de petróleo

Antes de iniciar os testes de adsorção, foi avaliada estabilidade do contaminante (petróleo) em hexano em função do tempo com o objetivo de avaliar a influência do ar atmosférico e da luz sobre os sistemas utilizados. A cada 5 minutos, durante 30 minutos, foi retirada uma amostra dessa mistura e logo feita a sua leitura utilizando um espectrofotômetro na região UV-Visível (Comprimento de onda 340 nm).

4.3. Construção da Curva de Calibração

A curva de calibração foi construída a fim de determinar as concentrações de contaminantes no meio após o processo de adsorção (utilizando uma solução sintética com 25µL de petróleo para 500 mL de hexano). Um espectrofotômetro na região do UV-visível, modelo UV-340G da marca GEHAKA, foi utilizado a fim de quantificar o percentual de contaminante adsorvido na matriz (comprimento de onda de 340 nm). Diferentes concentrações de petróleo foram utilizadas a fim de plotar um gráfico de absorbância versus concentração (%). O contaminante em análise (petróleo) foi solubilizado em hexano em diferentes concentrações: 4, 5, 6, 7, 8, 9 10 e 11% em v/v.

4.4. Testes de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados para se estimar a capacidade de adsorção do material. Balões contendo diferentes concentrações do material e 30 mL de solução sintética foram mantidas em agitação constante à temperatura ambiente durante 5 minutos. A capacidade de adsorção do adsorbente, Q_e (mg do metal/g do adsorbente) foi determinada de acordo com a equação (1).

Onde C_o é concentração do soluto na solução inicial (mg/L); C_e é concentração do soluto no equilíbrio (mg/L); V é volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (1)$$

4.5. Mapeamento do processo de adsorção por Superfície de resposta

Superfícies de respostas foram utilizadas para examinar o efeito da interação da concentração de adsorvente (pó de serragem) e a concentração de contaminante (petróleo). O planejamento fatorial de 3^2 foi utilizado: três níveis com dois efeitos principais, conforme pode ser visualizado na Tabela 2, tendo como variável de resposta o percentual de remoção.

Tabela 2- Intervalo de análise dos parâmetros avaliados

Parâmetro	Valor Mínimo (-1)	Valor Intermediário (0)	Valor Máximo (+1)
Concentração de Contaminante (%)	50	75	100
Massa de Adsorvente (g)	0,25	1,0	2,0

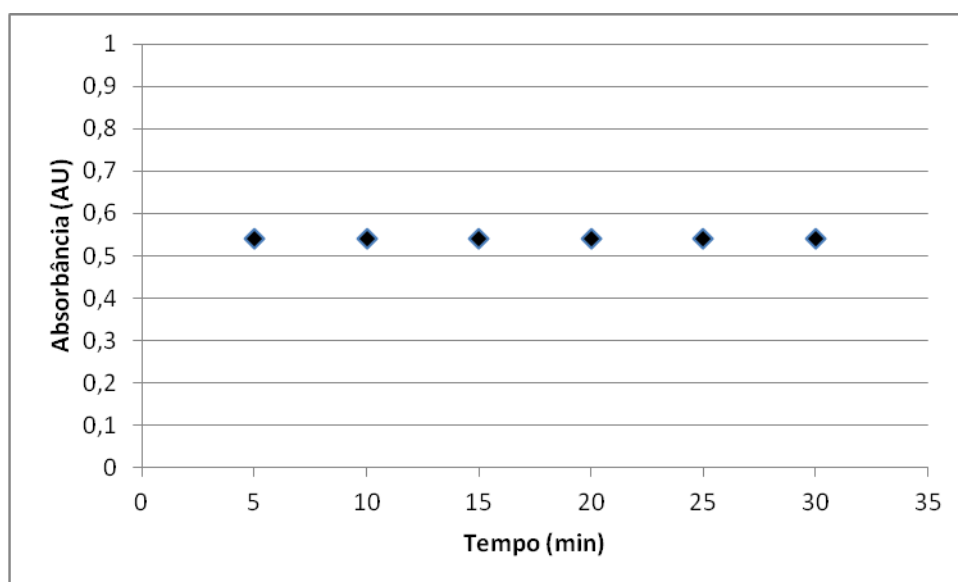
Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (mínimo), 0 (médio) e 1 (máximo). Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica* foi empregado para obtenção do gráfico de superfície de resposta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Estabilidade das soluções à base de petróleo

A Figura 3 mostra a absorvância do sistema utilizado (100 ppm de óleo em hexano) em função do tempo (minutos).

Figura 3- Absorvância em função do tempo para o sistema óleo cru/hexano à temperatura ambiente (25 °C)

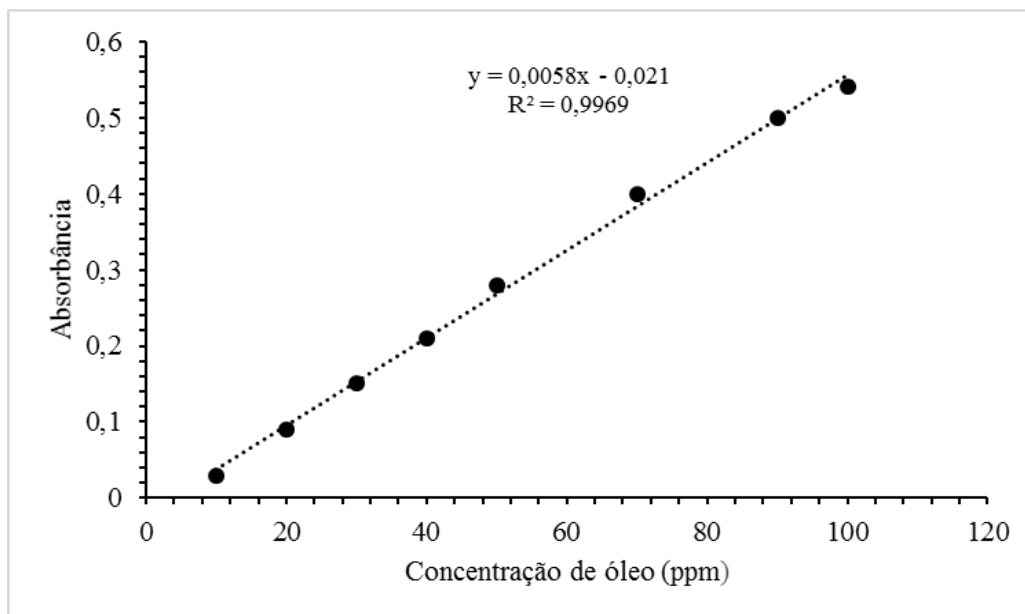


De acordo com os dados apresentados na Figura 3, claramente se observa que os valores de absorvância permanecem inalterados em função do tempo, luz e umidade, evidenciando assim, que o sistema sofrerá alterações apenas em virtude da presença do adsorvente (pó de serragem).

5.2. Construção da curva de calibração

Soluções com concentrações pré-estabelecidas de petróleo foram utilizadas para a preparação das curvas de calibração. A finalidade foi de avaliar em termos de unidade de concentração o percentual adsorvido de petróleo na superfície do pó de serragem. A Figura 4 mostra a absorvância do sistema petróleo/hexano em função da concentração de petróleo.

Figura 4- Absorbância em função de diferentes concentrações de petróleo



De acordo com a equação da reta ($A=0,0058 \cdot C + 0,021$) apresentada na Figura 4, fica evidenciado que o modelo linear proposto se ajusta à quantificação indireta da concentração de óleo após o processo de adsorção, tendo em vista, o coeficiente de regressão próximo a 1 (0,9969). Com base na equação da reta, foi determinado o percentual de adsorção (eficiência do adsorvente).

5.3. Influência da quantidade de Adsorvente (Ensaio de Adsorção)

As curvas de adsorção foram construídas a fim de quantificar um máximo de contaminante adsorvido na matriz. Diferentes quantidades de adsorvente foram utilizadas a fim de determinar a massa de adsorvente considerada um ótimo de suporte para remoção. A Tabela 3 mostra a concentração do sobrenadante em função da massa de adsorvente no meio.

Tabela 3- Absorbância em função da quantidade de pó de serragem (g) para o sistema petróleo/hexano

Quantidade de Adsorvente (g)	Absorbância	Concentração (g/L)	Remoção (%)
0	0,54	94,53	0
0,25	0,41	72,86	22,92
0,5	0,32	57,86	38,78
0,75	0,33	59,53	37,02
1,0	0,27	49,53	47,60
1,25	0,27	49,53	47,60
1,5	0,23	42,86	54,65
2,0	0,31	56,2	40,55

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, fica evidenciado que o sistema contendo 1,5 g de pó de serragem em 30 mL de hexano foi responsável por promover uma maior eficiência no processo de adsorção do óleo na superfície do adsorvente (54,65 %). Além disso, o aumento da adsorção com o aumento da massa de adsorvente pode ser atribuído ao aumento da superfície de contato e a disponibilidade de espaços livres para reter o óleo, entretanto, em concentrações superiores a 1,5 g/30 mL foi observado um declínio no percentual de remoção (%). Esse fato pode ser justificado, provavelmente, em função de agregados formados a partir de ligações de hidrogênio presentes nos sítios ativos das partículas, o que certamente, poderá promover uma competição entre os grupamentos e a saturação da superfície.

O pó de serragem é considerado um adsorvente não iônico de matriz orgânica, com sítios adsorptivos bem definidos como carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas (ver Figura 2), os quais são responsáveis por favorecer as interações entre os principais componentes presentes no óleo e os sítios adsorptivos do pó de serragem. Associado a isso, o alto tamanho de poros e a área superficial da classe desses bioadsorventes, constituem parâmetros primordiais para sua utilização como adsorvente no tratamento de efluentes industriais, especialmente, os da indústria do petróleo (SILVA, 2005; CARVALHO et al., 2009).

Em paralelo, o pH da solução pode modificar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização da molécula de adsorvato e o grau de dissociação de grupos funcionais sobre os sítios ativos do adsorvente (ALBERTINI, CARMO, PRADO, 2007).

De acordo com a literatura, o pó de serragem é um material ácido com pH variável de 3,3 a 6,5 (KOLLMANN, 1959) e os compostos presentes no óleo

representam uma faixa muito ampla de grupamentos ácidos e básicos, o que definitivamente, será responsável por controlar a cinética de adsorção de cada sistema (ALVES, 2010). Diante dessa justificativa, o ajuste de pH dos sistemas, pode, provavelmente, melhorar a eficiência de adsorção e certamente colocar esse bioadsorvente como um dos mais promissores para tratamento da água produzida de petróleo.

5.5. Mapeamento do Processo de Adsorção por Modelagem Fatorial

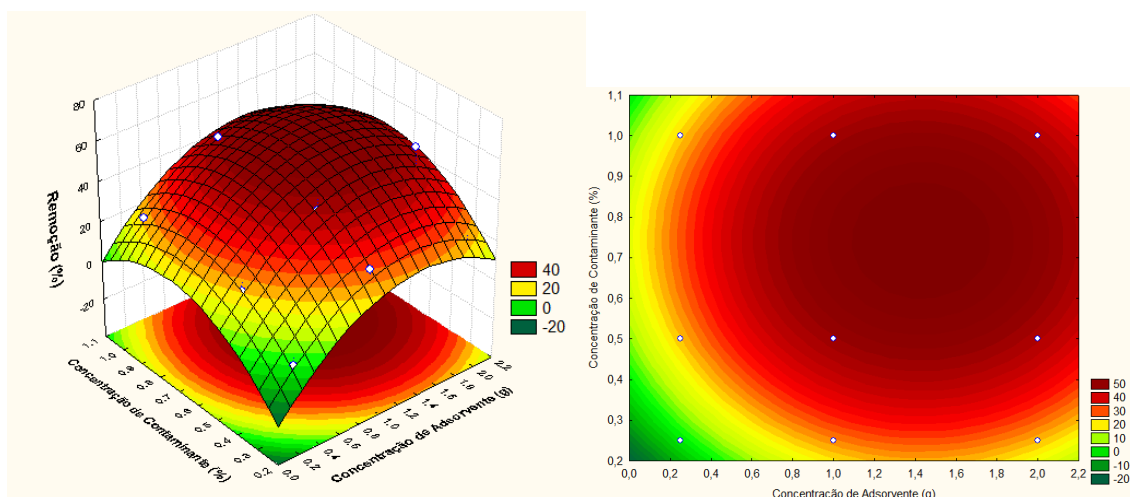
Através da modelagem fatorial foi possível avaliar o efeito das interações das variáveis (Concentração de contaminante e de adsorvente) na eficiência do processo de remoção do contaminante do meio. A Tabela 4 mostra os resultados do planejamento fatorial adotado (3^2) para o processo de adsorção do petróleo no pó de serragem.

Tabela 4- Resultados do planejamento fatorial adotado

Quantidade de Adsorvente (g)	Concentração de Contaminante	Absorbância Inicial	Absorbância final	Remoção (%)
0,25	100%	0,54	0,41	22,90
1,0	100%	0,54	0,27	47,60
2,0	100%	0,54	0,31	40,55
0,25	50%	0,28	0,22	19,53
1,0	50%	0,28	0,15	42,32
2,0	50%	0,28	0,12	52,08
0,25	25%	0,09	0,14	0
1,0	25%	0,09	0,09	29,90
2,0	25%	0,09	0,11	17,94

Com o intuito de mapear o comportamento das variáveis no processo de remoção, os dados obtidos na Tabela 5 foram alimentados em um programa Statistica 8.0. A Figura 5 mostra a superfície de resposta do percentual de remoção (%) em função da concentração de contaminante versus concentração de adsorvente.

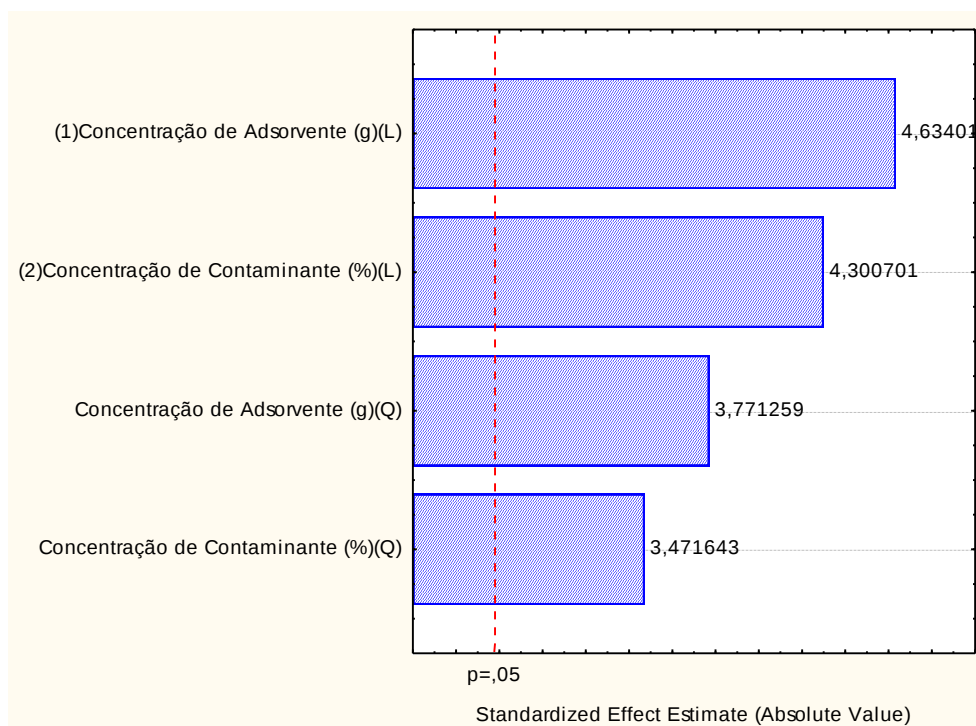
Figura 5- Superfície de resposta e de contorno (Efeito percentual de remoção gerada em função da quantidade de adsorvente (pó de serragem) e contaminante



De acordo com a Figura 5, os maiores percentuais de remoção de contaminante foram observados para as maiores concentrações de contaminante (100%) em todas as quantidades de adsorvente avaliadas, comprovando assim, o seu real potencial frente a remoção de poluentes presentes na água produzida.

A Figura 6 apresenta o diagrama de Pareto para o percentual de remoção em função dos parâmetros em avaliação (concentração de petróleo e concentração de adsorvente).

Figura 5- Diagrama de Pareto – Percentual de Remoção



De acordo com a Figura 6 ficou evidenciado que a adsorção do petróleo no pó de serragem é influenciado por ambas as variáveis estudadas (concentração de contaminante e de adsorvente) dentro limites estudados.

5.6. Análise da ANOVA

A utilização do mapeamento por superfície de resposta permitiu avaliar o sinergismo entre as variáveis de processo: concentração de pó de serragem (g/30 mL) e concentração de óleo (ppm) ambas em função da eficiência de adsorção (%), sendo todos resultados submetidos a testes estatísticos com base na Análise de Variância (ANOVA), a qual levou em consideração o ajuste do modelo e as superfícies de resposta, por meio da análise estatística do teste *t-Student*, no intervalo de confiança de 95% de probabilidade. Para os efeitos principais, interações e erro padrão, os valores foram determinados em função de cada variável de processo estudada. Os resultados para a análise de variância do teste de adsorção são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Teste da ANOVA para variável resposta remoção (%) em função das concentrações de adsorvente e contaminante para intervalo de confiança de 95%.

Fator	SS	gl	MS	F	valor-p
(1) Concentração de adsorvente L+Q	1190,357	2	595,1783	16,52337	0,011658*
(2) Concentração de Contaminante L+Q	930,319	2	465,1593	12,91377	0,017984*
Erro	144,082	4	36,0204		
Total SS	2264,757	8			
R ²	0,93638				
R ² _{ajustado}	0,87276				

*valor-p < 0,05 indica que o termo é significativo para o modelo.

De acordo com a análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 5, observa-se que as variáveis concentração de contaminante e concentração de adsorvente, ambas na componente linear e quadrática, apresentaram uma significância estatística de acordo com o teste F para obtenção dos valores de eficiência de adsorção (%). Esse teste está associado às hipóteses, onde para o cálculo dos efeitos significativos matematicamente a 95% de reprodutibilidade, necessita-se de um valor de p inferior ao valor tabelado em módulo ($p < 0,05$). Os valores obtidos para os coeficientes de

correlação (R^2 e R_{ajustado}) alcançaram, respectivamente, 0,9363 e 0,8727, o que definitivamente valida a utilização do modelo proposto.

6. CONCLUSÕES

- No que se refere a curva de calibração obtida para o sistema proposto observou-se que o modelo linear se ajusta à quantificação indireta da concentração de óleo após o processo de adsorção, tendo em vista, o coeficiente de regressão próximo a 1.
- No processo de adsorção utilizando o pó de serragem ficou evidenciado que o sistema contendo 1,5 g de adsorvente em 30 mL de hexano foi responsável por promover uma maior eficiência no processo de adsorção do óleo. Além disso, o aumento da adsorção com o aumento da massa de adsorvente pode ser atribuído ao aumento da superfície de contato e a disponibilidade de espaços livres para reter o óleo, entretanto, em concentrações superiores a 1,5 g/30 mL foi observado um declínio no percentual de remoção (%).
- Observou-se que os maiores percentuais de remoção de contaminante foram obtidos para as maiores concentrações de contaminante (100%) em todas as quantidades de adsorvente avaliadas.
- De acordo com a análise de variância (ANOVA), observou-se que as variáveis concentração de contaminante e concentração de adsorvente, ambas na componente linear e quadrática, apresentaram uma significância estatística de acordo com o teste F para obtenção dos valores de eficiência de adsorção (%).

7. REFERENCIAS

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. Ciênc. Tecnol. Aliment., Vol. 27, No. 1, p. 113-118, 2007.

ALVES, V. N. Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleífera como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2010.

BRAGA, R. M. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Brasil.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA). O conselho foi instituído pela Lei 6.938, de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente.

CRITTENDEN, J. C. et al. Introduction to Adsorption Phenomena. Adsorption, in MWH's Water Treatment: Principles and Design, 2012.

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 Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005.

CURBELO, F.D.S.; ***Estudo da Remoção de Óleo em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo, por Adsorção em Coluna Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada.*** Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Programa de pós-graduação em engenharia química. UFRN. Natal/RN, mar. 2002. Disponível

FAKHRI' L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C.A.; DAYANG, R.A.B; SAYED, S.M.; ZURINA, Z.A. 2009. ***Review of Technologies for oil and gas produced water treatment.*** Journal of Hazardous Materials, 170: pp. 530-551.

GOMES, M. P. S.; ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JR., H.; MACIEL, M. A. M. Obtenção de isotermas de adsorção de óleo de Croton cajucara encapsulado em um sistema microemulsionado contendo OCS como tensoativo. 2007. XLVII Congresso Brasileiro de Química. Realizado dias 17 a 21 de Setembro, em Natal.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da madeira. 2005. 86 f. Manual Didático (Disciplina de Química da Madeira) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

KOLLMANN, F. Tecnologia de La Madeira y Sus Aplicaciones. Madrid: Instituto forestal de Investigaciones y experiencias y servicio de la madera. Madrid, v. 1, 1959.

LORGE, E.; FELCH, C.; PATTERSON, M.; KUMFER, B. Redesigned filter for produced watertreatment.Surface Systems and Solutions. 2011. Siemens Industry Inc.Disponivelemhttp://www.water.siemens.com/SiteCollectionDocuments/Product_Li

nes/Monosep/Brochures/EP_July_2011_Redesigned_Filter_PW_Trt.pdf. Acesso em 15 de jun. 2012.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution. *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, p. 51-78, 2007.

McKay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from waters. Florida: CRC Press, 1996. 186.

NASCIMENTO, R. F. do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

RIBEIRO, D. Remoção de carga orgânica por coagulação/floculação e adsorção com carvão ativado em efluente industrial de empresa metalmeccânica produtora de ar condicionados. 2019. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

RIBEIRO, M. A.; STANGERLIN, D.M.; DE SOUZA, A.P.; CARDOSO G.V.; CALEGARI, L.; GATTO, D.A.; Durabilidade natural da madeira de jequitibá em Ensaio de deterioração em Campo Aberto e Floresta durante as estações de Seca e Chuva, 2014.

RODRIGUES, J. B. S. M. Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera. 2008. Dissertação e Mestrado (Engenharia do Ambiente). Universidade de Nova de Lisboa – Portugal.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. York: J. Wiley, 1984

Silva, L.A. Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de Diclofenaco de Sódio em meio aquoso, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, programa de pós graduação em química, 2015.

Santos, R. P.; Santiago, A. A. X.; Gadelha, C. A. A.; Cajazeiras, J. B.; Cavada, B. S.; Martins, J. L.; Oliveira, T. M.; Bezerra, G. A.; Santos, R. P.; Freire, V. N., 2007. Production and characterization of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse ashes. *J. Food Engineer.*, 79: 1432–1437.

THOMAS, J.E., 2001, **Fundamentos de refino do petróleo**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.