



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DAS ENGENHARIAS
CAMPUS MOSSORO
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

TALLES ANDRE MORAIS ALBUQUERQUE

UTILIZAÇÃO DE FARINHA DE CALCÁRIO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
ORIUNDOS DE CAMPOS DE PETRÓLEO

MOSORRÓ – RN

2016

TALLES ANDRE MORAIS ALBUQUERQUE

UTILIZAÇÃO DE FARINHA DE CALCÁRIO 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 bacharel em Ciência e Tecnologia.

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

MOSORRÓ – RN

2016

Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

A345u Albuquerque, Talles André Moraes.
Utilização de farinha de calcário no tratamento
de efluentes oriundos de campos de petróleo /
Talles André Moraes Albuquerque. - 2016.
36 f. : il.

Orientadora: Keila Regina Santana Fagundes.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2016.

1. Adsorção. 2. Adsorvente. 3. Água produzida.
4. Farinha de calcário. 5. Tratamento de água
produzida. I. Fagundes, Keila Regina Santana,
orient. II. Título.

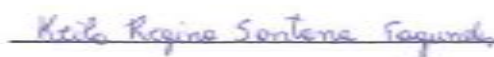
O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

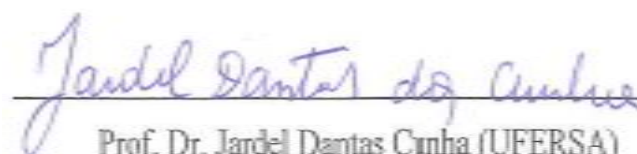
TALLES ANDRE MORAIS ALBUQUERQUE

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA,
campus Mossoró para a obtenção do título
de bacharel em Ciência e Tecnologia.

APROVADO EM: 09/11/2016

BANCA EXAMINADORA


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


Prof. Dr. Jardel Dantas Cunha (UFERSA)
Membro Examinador


Prof. Dr. Rodrigo César Santiago (UFERSA)
Membro Examinador

RESUMO

O setor petrolífero encontra-se em constante inovação de seus processos tecnológicos, contudo ainda existem alguns problemas preocupantes. Um exemplo disso refere-se à água produzida, que é entendida como toda a água que é produzida juntamente com o petróleo. Uma das problemáticas com relação a água produzida consiste na dificuldade de degradação de todos os compostos presentes até um nível adequado que permita, a possibilidade de reutilização ou descarte dessa água nos padrões previamente estabelecido pelos órgãos ambientais. Essa problemática tem incentivado pesquisadores a direcionar os esforços no sentido de encontrar alternativas capazes de remover de forma eficiente os principais contaminantes (óleos e graxas) presentes na água produzida com um custo inferior se comparado às demais tecnologias já usadas para o tratamento de água produzida. Os processos de adsorção apresentam um grande potencial para a remoção de contaminantes dada a facilidade de operação e a simplicidade no dimensionamento das instalações, além de apresentarem baixos custos de operação e de manutenção se comparados com os métodos de tratamento de água produzida comumente utilizados na indústria. A partir da busca de materiais adsorventes alternativos para serem usados no processo de tratamento de águas produzidas, esse trabalho tem por finalidade utilizar a farinha calcário, com o intuito de remover um grande percentual de contaminantes (óleos e graxas) oriundos de efluentes de campos de petróleo. Para a realização do objetivo inicialmente procurou-se caracterizar a composição química da farinha de calcário bem como a caracterização do petróleo utilizado. Procurou-se também construir curvas de calibração afim de determinar as concentrações de contaminantes no meio após o processo de adsorção. Além disso, superfícies de reposta foram utilizadas para examinar o efeito da interação da quantidade de adsorvente e a concentração de contaminante. Ao realizar testes com a estabilidade do contaminante (petróleo) em hexano em função do tempo observou-se que os valores de absorbância, obtidos por meio de um UV-340G da marca GEHAKA no comprimento de onda de 340nm, permanecem praticamente inalterados em função do tempo, evidenciando assim, que o sistema sofrerá alterações apenas em virtude da presença do adsorvente. Ao se avaliar em termos de unidade de concentração o percentual adsorvido de petróleo na superfície da farinha de calcário chegou-se a equação de uma reta, com um coeficiente de regressão satisfatório. Assim com base na equação da reta, foi determinado o percentual de adsorção. Após os percentuais de adsorção terem sido identificados podemos inferir que a farinha de calcário é um suporte de alta eficiência frente a remoção de poluentes presentes na água produzida, com uma redução de aproximadamente 95% da concentração de contaminante, isso em relação as concentrações de contaminante e adsorvente utilizadas no experimento.

Palavras chave: Adsorção, água produzida, farinha de calcário, tratamento de água produzida.

ABSTRACT

The petroleum sector is constantly innovating their technological processes, however there are still some troubling problems. An example of this refers to the water produced, which is understood as all the water that is produced along with the petroleum. One of the problems with water produced is the difficulty of degradation of all the compounds present to an adequate level that allows the possibility of reuse or disposal of this water in the standards previously established by the environmental agencies. This problem has encouraged researchers to direct efforts to find alternatives capable of efficiently removing the main contaminants (oils and greases) present in the water produced at a lower cost compared to other technologies already used for the treatment of water produced. Adsorption processes have a great potential for the removal of contaminants due to the ease of operation and simplicity in the design of the facilities, as well as low operating and maintenance costs compared to the commonly used water treatment methods used in the industry. The objective of this work is to use limestone flour, with the purpose of removing a large percentage of contaminants (oils and greases) from effluents from oil fields, from the search for alternative adsorbent materials to be used in the process of treatment of produced waters. The objective of this study was to characterize the chemical composition of the limestone flour as well as the characterization of the oil used. It was also attempted to construct calibration curves to determine the concentrations of contaminants in the medium after the adsorption process. In addition, response surfaces were used to examine the interaction effect of the amount of adsorbent and the concentration of contaminant. When testing the stability of the contaminant (petroleum) in hexane as a function of time, it was observed that the absorbance values obtained by means of a GEHAKA brand UV-340G at a wavelength of 340 nm remain practically unchanged due to the Time, thus evidencing that the system will undergo changes only by virtue of the presence of the adsorbent. When the concentration of the adsorbed oil percentage on the surface of the limestone flour was evaluated, a straight line equation was obtained with a satisfactory regression coefficient. Therefore, based on the equation of the line, the percentage of adsorption was determined. After the adsorption percentages have been identified, it can be inferred that the limestone flour is a high efficiency support against the removal of pollutants present in the water produced, with a reduction of approximately 95% of the contaminant concentration, in relation to the concentrations of contaminant and adsorbent used in the experiment.

Key words: Adsorption, produced water, limestone flour, water treatment produced.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de tratamento de água.....	18
Figura 2 - Termos básicos para Adsorção.....	19
Figura 3 – Absorbância em função do tempo para o sistema óleo cru/hexano à temperatura ambiente (25 °C)	28
Figura 4 – Absorbância em função de diferentes concentrações de petróleo	29
Figura 5 – Superfície de resposta (Efeito percentual de remoção - %) gerada em função da quantidade de adsorvente (Farinha de calcário) e contaminante	31
Figura 6 – Diagrama de Pareto – Percentual de Remoção	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferenças entre adsorção química e física.....	20
Tabela 2 - Intervalo de análise dos parâmetros avaliados	26
Tabela 3 - Análise química da farinha de calcário	27
Tabela 4 – Absorbância em função da quantidade de farinha de calcário (g) para o sistema petróleo/hexano	29
Tabela 5 – Resultados do planejamento fatorial adotado	30

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.1. Objetivos específicos	14
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1. Água produzida	15
3.2. Tratamento da água produzida	17
3.3. Processo de Adsorção.....	19
3.3.1 Fisisorção	20
3.3.2 Quimissorção	20
3.4. Fatores que influenciam a adsorção	21
3.4.1. Temperatura.....	21
3.4.2. Ph	21
3.4.3. Natureza do solvente	21
3.4.4. Velocidade de Adsorção.....	21
3.4.5. Estrutura do poro.....	22
3.4.6. Área superficial	22
3.4.7. Natureza do adsorvente	22
3.5. Materiais Adsorventes	22
3.5.1. Carbono Ativado	23
3.5.2. Sílica Gel	23
3.5.3. Alumina ativada	23
3.5.4. Adsorventes Poliméricos.....	23
3.5.5. Adsorventes alternativos	24
3.6. Calcário	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Materiais	25
4.1.1. Farinha de Calcário	25
4.1.1.1 Composição química da farinha de calcário	25
4.1.2. Caracterização do petróleo.....	25
4.1.2.1 Construção da curva de calibração	25
4.2. Testes de Adsorção	25

4.3. Mapeamento do processo de adsorção por Superfície de resposta	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. Composição Química da farinha de Calcário.....	27
5.2. Estabilidade das soluções à base de petróleo	27
5.3. Construção da curva de calibração	28
5.4. Influência da Concentração de Adsorvente.....	29
5.5. Mapeamento do Processo de Adsorção por Modelagem Fatorial	30
6. CONCLUSÕES.....	33
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

A água se apresenta como um dos bens fundamentais para a manutenção da vida no nosso planeta. Com isso, esta deve ser preservada tanto em quantidade como em qualidade. Atualmente existe, em todo o mundo, uma grande preocupação com a água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição, principalmente em países ditos desenvolvidos. (SANTOS e colaboradores, 2007)

O setor petrolífero encontrasse em constante inovação de seus processos tecnológicos, contudo ainda existem alguns problemas preocupantes. Um exemplo disso refere-se à água produzida, que pode ser entendida como toda e qualquer água que é produzida juntamente com o petróleo, essa água apresenta em sua composição contaminantes provenientes da exploração e produção de hidrocarbonetos por metais pesados, óleo e gás emulsionado, além de outros compostos. Os produtos orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo são bastantes prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, pois causam sérios problemas de poluição à vida aquática em rios e lagos; por isso as empresas de petróleo já procuram reduzir ao máximo este impacto ao meio ambiente. (SANTOS e colaboradores, 2007)

Segundo Silva e colaboradores (2007) para cada barril de petróleo produzido são gerados 3 a 7 barris de água e, à medida que os campos ficam maduros e aumenta a produção de óleos pesados, maior a tendência de aumento destas quantidades de água produzida. O tratamento e descarte dessa água tem se tornado um dos maiores desafios da indústria do petróleo atual. A problemática consiste na dificuldade de degradação de todos os compostos presentes até um nível adequado que permita, portanto, a possibilidade de reutilização ou descarte dessa água nos padrões previamente estabelecido pelos órgãos ambientais. Segundo a resolução do CONAMA N° 393 de 2007 o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Métodos diferentes podem ser utilizados para a remoção de contaminantes, dentre eles: separação por membranas, osmose reversa, filtração com filtros de areia, desnitrificação e processos de adsorção. No entanto, cada metodologia tem sua particularidade, limitando assim, o uso universal de algumas das técnicas para a remoção dessas partículas. Esse fato tem incentivado pesquisadores a direcionar os esforços no sentido de encontrar alternativas capazes de remover de forma eficiente os principais contaminantes presentes na água produzida com um custo inferior comparado às demais tecnologias. Assim, a adsorção surge como um processo de grande interesse no mercado, a adsorção é um fenômeno superficial que consiste na adesão das moléculas de uma fase fluida sobre a superfície de um sólido (adsorvente), ou seja, verifica-

se a transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase fluída para a superfície do sólido. Esse processo é frequentemente utilizado no sentido de remover ou diminuir a concentração de compostos orgânicos existentes na água, bem como na remoção de substâncias contaminantes na gasolina, na purificação de polifenóis, na recuperação de antibióticos na indústria farmacêutica, dentre muitas outras. Neste sentido, os processos adsorptivos apresentam grande potencial dada a facilidade de operação e a simplicidade no dimensionamento das instalações, além de apresentarem baixos custos de operação e de manutenção.

Este fenômeno depende fortemente do sólido que será usado como adsorvente. Dado que o processo é um fenômeno de superfície, sendo assim, é importante recorrer à materiais adsorventes com elevada área de superfície interna, contudo não só a área superficial deve ser levada em conta, mas também a própria afinidade do adsorvente para a remoção das substâncias presentes no fluido, de modo que o processo seja o mais eficiente possível. Além da elevada área de superfície, o tipo e o tamanho dos poros bem como a sua distribuição são fatores primordiais na construção de isothermas de adsorção. O processo de adsorção pode ser separado em dois tipos, a adsorção química, chamada quimisorção e a adsorção física, chamada fisissorção.

Podemos citar o carvão ativado como 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. Nesse contexto, esse trabalho tem por finalidade utilizar a farinha calcário, com o intuito de remover um percentual de contaminantes (óleos e graxas) oriundos de efluentes de campos de petróleo.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

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

Objetivos Específicos

- Determinar a composição química da farinha de calcário.
- Construir a curva de adsorção dos contaminantes utilizando a farinha de calcário – Uso de curvas de calibração.
- Mapear o processo de remoção de contaminantes através da utilização de modelagem fatorial (Statistica 7.0), levando em consideração a interação das variáveis de processo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Água produzida

Segundo a resolução do CONAMA 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 e segundo Gabardo (2007), são águas de área de acumulação fóssil em sistemas hidráulicos fechados que não tiveram contato com a atmosfera desde a sua acumulação.

Como sabemos, no poço em subsuperfície iremos encontrar petróleo, gás e água, sendo o petróleo e o gás a parte mais interessante para a cadeia produtiva, Silva e colaboradores (2007) discursam que dentre os contaminantes mais indesejáveis, sem dúvida é a água que causa maiores dificuldades para ser removida, quer devido à quantidade ou à forma (emulsionada) em que pode estar presente na fase líquida.

A quantidade de água produzida associada com o óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume ao até mesmo próximo de 100% ao fim da vida econômica dos poços. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte de óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reeinação ou descarte (THOMAS, 2001).

A água de formação pode ser levada pelo gás na forma de vapor. Quando no estado líquido, pode ser produzida como água livre, dissolvida ou emulsionada como gotículas dentro do óleo. Mesmo a água livre separada, além dos sais presentes, contém sedimentos, gases dissolvidos e óleo arrastado. (SILVA e colaboradores, 2007).

Gabardo (2007), traz dados mostrando que no Brasil o volume de água produzida (tratada) descartado em mar vem aumentando ao longo dos anos, tendo sido registrados volumes de 58,3 milhões m³ no ano de 2004, 66 milhões m³ em 2005 e 73,3 milhões m³ em 2006.

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é, sem dúvida, avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes (MEDEIROS, 2005).

Guerra e colaboradores (2011) discursam que traços de elementos, como boro, lítio, bromo, flúor e rádio, também ocorrem em concentrações elevadas em algumas águas produzidas. Muitos desses vestígios de elementos são fitotóxicos e são adsorvidos no solo.

Gabardo (2007), discursa que com relação aos hidrocarbonetos presentes na água produzida, a classe de compostos que causa mais preocupação com relação ao descarte no meio ambiente são os aromáticos. Visto que essa classe é compreendida por diversos compostos cíclicos insaturados contendo principalmente em sua composição carbono e hidrogênio (algumas substâncias contem hetero-átomos tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre).

Medeiros (2005), discursa que, o descarte irregular dessa água pode se apresentar como um sério dano ao meio ambiente. O descarte destes poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de autorregulação e renovação. Acredita-se que os efeitos mais nocivos são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte dessas águas.

Para Veil (2015), as principais características das águas produzidas com relação aos contaminantes são:

- teor de sal (muitas vezes expressa como salinidade, condutividade, ou sólidos totais dissolvidos [TDS]),
- óleo e graxa (e não um único produto químico; os métodos analíticos mediram vários compostos orgânicos associados com hidrocarbonetos da formação),
- compostos tóxicos - orgânicos e inorgânicos introduzidos como aditivos químicos para melhorar as operações de perfuração e produção, ou que tenham lixiviado para a água produzida a partir da formação rochosa ou o hidrocarboneto e
- material radioativo natural (NORM), que lixivia para a água produzida a partir de algumas formações.

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

Segunda a resolução do CONAMA Nº 393 de 2007 em seu artigo 5º afirma que o descarte de água produzida devesse obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42mg/L.

Ainda segundo a CONAMA Nº 393 de 2007 seu artigo 10 discursa que as empresas operadoras de plataformas deverão realizar monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

- I - Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- II - Radioisótopos: radio-226 e radio-228;

- III - compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP através de perfil cromatográfico;
- IV - Toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e
- V - parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

3.2 Tratamento da água produzida

A água separada do petróleo é um efluente que, quer seja destinada ao descarte ou ao seu reuso (reinação ou outra utilização, como por exemplo geração de vapor ou até irrigação), deve ser tratada (SILVA e colaboradores, 2007). Thomas (2001), fala que tipicamente a água proveniente dos separadores e tratadores de óleo é enviada para um vaso desgaseificador, seguindo daí para um separador água/óleo e finalmente para um tubo de despejo.

Silva e colaboradores (2007) também dizem que a água que vai ser destinada ao tratamento pode conter concentrações de óleo que variam de 50 a 5000 ppm, possui elevada salinidade (entre 40.000 e 150.000 mg/L de NaCl) e pode conter teor de sólidos suspensos (TSS) variando entre 5 a 2000 ppm. Além disto microrganismos e gases dissolvidos, carbônico e sulfídrico, podem estar presentes. Após o tratamento a água assim pode receber seu destino final, que pode ser o descarte e para isso a água deve estar de acordo com a legislação brasileira ou ainda essa água pode ser novamente injetada no poço. Caso a água seja reinjetada, condição desejável e adotada hoje principalmente pelos campos terrestres, o tratamento deverá ser ainda mais rigoroso deve-se atingir padrões de qualidade que não comprometam a injetividade dos reservatórios e problemas nos equipamentos relacionados à corrosão ou entupimentos.

Silva e colaboradores (2007) afirmam que as tecnologias utilizadas no tratamento primário de águas oleosas estão baseadas na Lei de Stokes e se encarregam basicamente da separação do óleo livre ou disperso e sólidos em suspensão.

A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones procuram acelerar este processo (THOMAS, 2001).

Para unidades offshore Silva e colaboradores (2007) falam que é comum o uso de hidrociclones seguido de flotador para tratamento de água produzida. Mas que em alguns casos, apenas a passagem do fluido pela bateria de hidrociclones é suficiente para o enquadramento do efluente para seu descarte. Em outros casos, tem-se tornado prática o uso de tanques slop (grandes tanques gravitacionais).

Silva e colaboradores (2007) ainda dizem que é comum em unidades offshore o uso de separadores do tipo API (para remoção de óleo livre), seguido de flotadores naturais (grandes

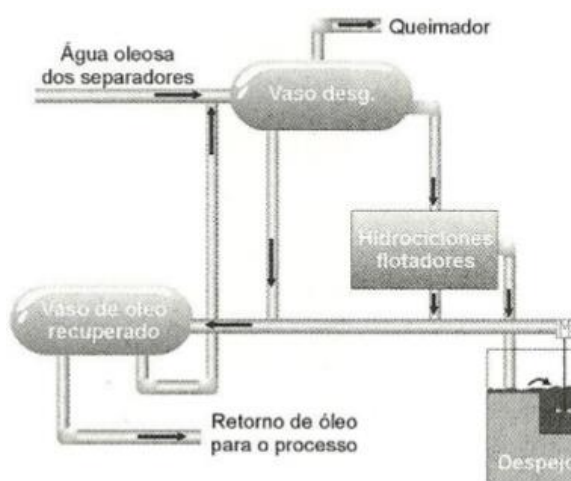
tanques que utilizam parte do gás proveniente da água para flotar gotículas de óleo emulsionadas) ou por gás dissolvido e filtros, antes da reinjeção.

Com relação a reinjeção, Thomas (2001) diz que além da diminuição da concentração de óleo presente na emulsão, poderá ser necessário efetuar o tratamento com respeito a constituintes responsáveis por problemas de tamponamento do reservatório (sólidos em suspensão) e/ou processos corrosivos, como gases dissolvidos, geralmente gás carbônico e gás sulfídrico, e bactérias indutoras da corrosão, principalmente as redutoras de sulfato.

A grande maioria das unidades *onshore* da PETROBRAS tratam a água produzida visando reinjeção (recuperação secundária de petróleo). Quando não existe esta possibilidade, toda a água produzida (tratada ou não) é enviada para outras unidades de processamento visando tratamento mais refinado e subsequente descarte via emissário submarino (SILVA e colaboradores, 2007).

Thomas (2001), cita a corrosão como principal problema causado pelas águas originárias da produção de petróleo. Assim, seria imprescindível que as linhas e equipamentos que formam as facilidades de produção sejam de materiais não-metálicos, que resistem ao caráter agressivo das águas produzidas. A Figura 1 abaixo representa o esquema de tratamento de água em uma estação de tratamento.

Figura 1 – Esquema de tratamento de água



Fonte: (THOMAS 2001).

Em geral a maioria dos tratamentos de água produzida em área offshore pode atingir teores de óleo em água em níveis de 40 mg L^{-1} . Se for combinado com algum tipo de tratamento posterior como hidrociclone e degaseificador estes níveis podem chegar a $15 - 30 \text{ mg L}^{-1}$ na água descartada, dependendo das variáveis do processo e do tipo de óleo (GABARDO, 2007).

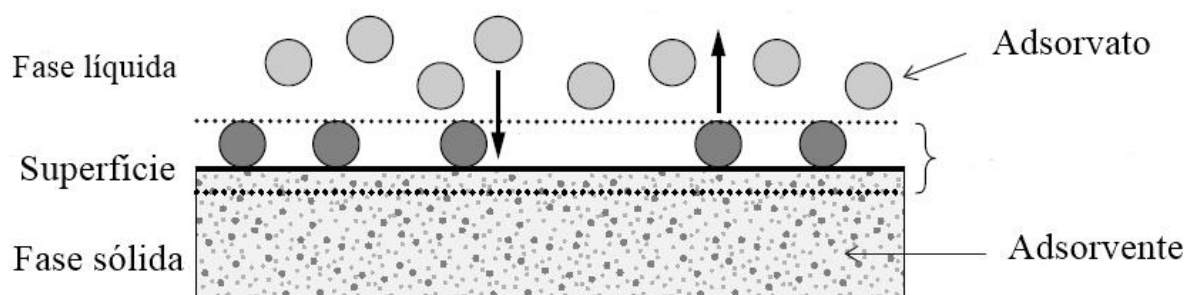
3.3 Processo de Adsorção

De acordo com Nascimento e colaboradores (2014), a adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos.

A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO 2014, apud RUTHVEN, 1984).

Uma vez que a adsorção é um processo de superfície, a área de superfície é um parâmetro chave de qualidade de adsorventes (WORCH, 2012). Um esquema de como se dá adsorção é apresentado na Figura 2 a baixo.

Figura 2 - Termos básicos para Adsorção



Fonte: (WORCH, 2012)

O processo de adsorção pode ser separado em dois tipos, a adsorção química, chamada quimissorção e a adsorção física, chamada fisissorção.

Ao discutir os fundamentos da adsorção é útil distinguir entre adsorção física, envolvendo apenas forças intermolecular relativamente fracas, e quimissorção que envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Worch (2012) discursa que processos de adsorção são amplamente utilizados no tratamento de água. Dependendo do tipo de adsorvente aplicado, substâncias orgânicas, bem como íons inorgânicos podem ser removidos a partir da fase aquosa.

A Tabela 1 a seguir, apresenta as principais diferenças entre a adsorção química e física.

Tabela 1 – Diferenças entre adsorção química e física

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não a transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização.	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química.

Fonte: (RUTHVEN, 1984)

3.3.1 Fisisorção

O manual da IUPAC vem dizendo que fisisorção (ou adsorção física) é de adsorção em que as forças envolvidas são forças intermoleculares, (van der Waals forças) do mesmo tipo que os responsáveis pela imperfeição dos gases reais e da condensação de vapores, e que não impliquem uma mudança significativa nos padrões dos orbitais electrónicos das espécies envolvidas.

Nascimento e colaboradores (2014) diz que uma outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície do adsorvente, por isso é dita como localizada.

3.3.2 Quimissorção

Segundo manual da IUPAC, a quimissorção (ou adsorção química) é a adsorção no qual as forças envolvidas são as forças de valência do mesmo tipo que os que operam na formação de compostos químicos.

Curbelo (2002) diz que na adsorção química, a interação entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente é muito mais intensa, quase tão forte, quanto a de uma ligação química. Tais interações são mais específicas e mais fortes do que as forças de adsorção física e são limitadas à cobertura monocamada.

Nascimento e colaboradores (2014), afirma que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo dita como localizada.

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, desorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade elevada (CURBELO 2002, apud COONEY, 1999).

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 apud COONEY, 1999).

3.4.4. Velocidade de Adsorção

Santos (2013), diz 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, apud SEKAR et al., 2004).

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, apud DOMINGUES, 2005).

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 (1998), 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.

Crittenden (1998), 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, 1998).

3.5.1 Carbono Ativado

O carvão ativado é normalmente feito por decomposição térmica do material carbonoso seguido por ativação com vapor de água ou dióxido de carbono a elevada temperatura (700-1100°C). (RUTHVEN, 1984)

Carvão ativado é o adsorvente de engenharia mais importante aplicado em tratamento de água. É amplamente utilizado para remover substâncias orgânicas a partir de diferentes tipos de água, como a água potável, águas residuais, águas subterrâneas, lixiviados de aterro sanitário, água de piscina e água do aquário (WORCH, 2012).

3.5.2 Sílica Gel

A sílica gel é uma forma polimérica parcialmente desidratada de ácido silícico coloidal com a fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este material amorfo compreende partículas esféricas de 2-20nm de tamanho, que agregam para formar o adsorvente com tamanho de poros na gama de 6-25nm (CRITTENDEN, 1998).

3.5.3 Alumina ativada

Alumina ativada é uma forma de óxido de alumínio com a elevada área porosa de fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A sua superfície é mais polar do que a da sílica gel, refletindo a natureza anfotérica de alumínio, podem apresentar características ácidas ou básicas. Superfícies estão na gama 250-350m²/ g. (CRITTENDEN, 1998).

3.5.4 Adsorventes Poliméricos

Adsorventes poliméricos, também referidas como resinas adsorvente, são sólidos porosos com consideráveis áreas de superfície e capacidades de adsorção distintivas para moléculas orgânicas (WORCH, 2012).

3.5.5 Adsorventes alternativos

Os adsorventes alternativos são materiais abundantes na natureza sem importância comercial, que seriam normalmente descartados no meio ambiente e que estão sendo utilizados como matérias primas eficientes na remoção de contaminantes de meio aquoso (RIMAR, 2013 apud DAHIYA et al., 2008).

3.6 Calcário

O calcário é constituído basicamente de carbonato de cálcio (CaCO_3), mas se apresenta na natureza acompanhado de diversas impurezas como óxidos de ferro, alumínio e silício, que são benéficos, e outros como o óxido de magnésio, sódio e potássio que são na maioria das vezes indesejáveis (LIMA, 2011).

Sampaio e colaboradores (2008), falam que as rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são calcário e dolomito. Onde os calcários são rochas sedimentares compostas, basicamente, por calcita (CaCO_3). Entre as propriedades da calcita tem-se: ocorre no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza: 3 (escala Mohs). Densidade: 2,72. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.

Sampaio e colaboradores (2008) contam que a maior parte do calcário existente hoje é de origem orgânica. Ele também diz que os sedimentos de calcário derivados desse processo podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, silicosos ou siltes ferruginosos, que afetam a composição química e a natureza do calcário resultante. O tamanho e a forma das partículas de calcário, decorrentes das condições de pressão, temperatura e ação de solvente, são fatores que influenciam as características físicas da rocha.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Farinha da calcário

A farinha de calcário foi gentilmente cedida pela empresa Cimento NASSAU e utilizada sem nenhum tratamento prévio. De acordo com a composição mineralógica da farinha de calcário, foi possível investigar sua composição. Os demais reagentes foram utilizados grau analítico.

4.1.1.1 Composição química da farinha de calcário

A composição química da farinha de calcário foi obtida através de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820.

4.1.2 Caracterização do Petróleo

O petróleo utilizado possui 22° API, de acordo com a tabela (norma NBR de classificação para medir a densidade relativa dos fluidos é considerado um óleo médio, possui densidade absoluta de 920,97 kg/m³, medido com temperatura à 25° C no equipamento DMA 4200 M.

4.1.2.1 Construção da Curva de Calibração

Curvas de calibração foram construídas a fim de determinar as concentrações de contaminantes no meio após o processo de adsorção (utilizando uma solução sintética com 25µL de petróleo para 250 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.

4.2 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:

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).

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

4.3 Mapeamento do processo de adsorção por Superfície de resposta

Superfícies de respostas foram utilizadas para examinar o efeito da interação da concentração de adsorvente (farinha de calcário) 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.

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	1,5

Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (mínimo), 0 (médio) e 1 (máximo). Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica* versão 7.0 foi empregado para obtenção do gráfico de pareto e a superfície de resposta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição Química da farinha de Calcário

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos da análise por Fluorescência de raios X da farinha de calcário. Neste método, a presença dos elementos se manifestam em um espectro através de suas radiações características, esta foi realizada pelo método semi-quantitativo.

Tabela 3 - Análise química da farinha de calcário

Componente	Concentração (%)
CaO	79,374
SiO ₂	7,477
Fe ₂ O ₃	6,605
Al ₂ O ₃	3,257
K ₂ O	1,749
SO ₃	0,707
SrO	0,382
TiO ₂	0,314
Rb ₂ O	0,068
MnO	0,065
Σ (Somatório)	99,97

Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

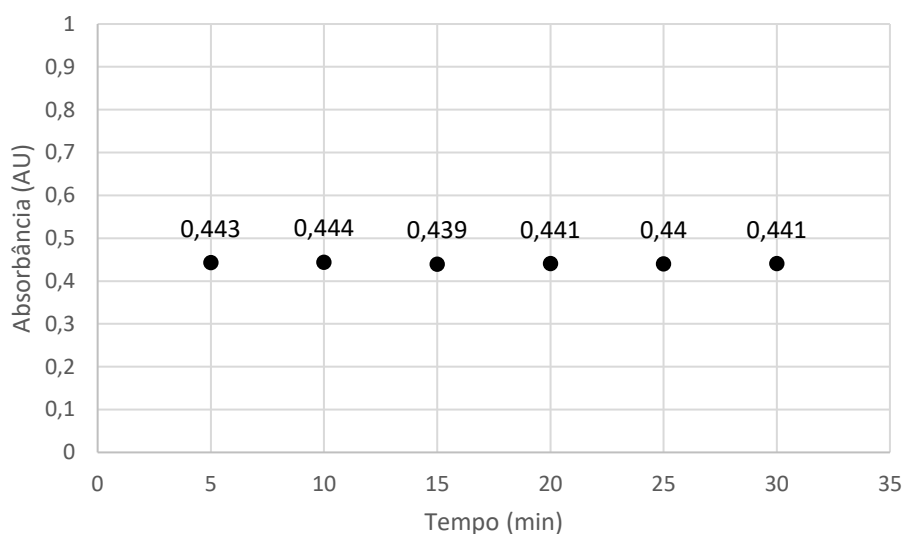
De acordo a Tabela 3, a caracterização química da farinha calcário apresentou como maior constituinte o oxido de cálcio seguido logo pela sílica. Outros elementos também foram identificados, entre eles ferro, alumínio e sais de metais alcalinos também fazem parte da farinha de calcário, porém em pequenas quantidades, corroborando com os resultados apresentados por Souza e Bragança (2013).

5.2 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).

A Figura 3 mostra a absorbância do sistema utilizado (25 µL de petróleo + 250mL de hexano) em função do tempo (minutos).

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



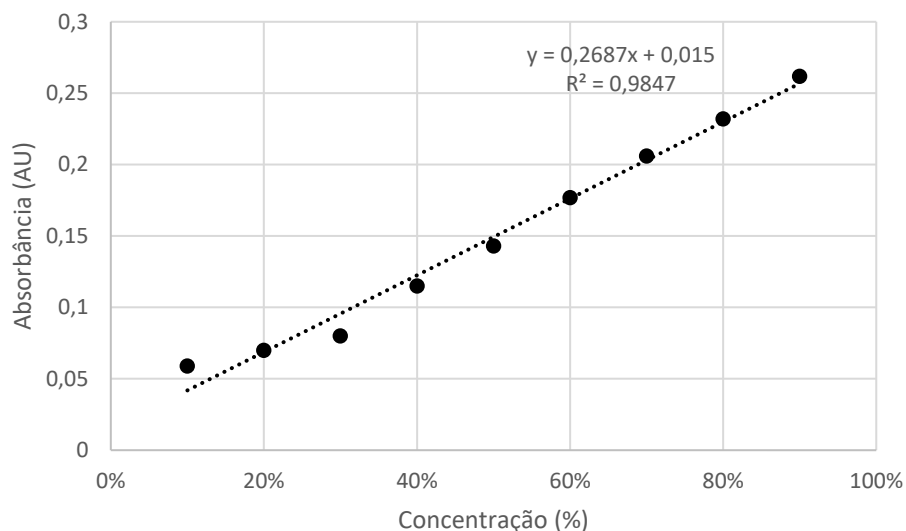
Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

De acordo com os dados apresentados na Figura 3, claramente se observa que os valores de absorbância permanecem praticamente inalterados em função do tempo, evidenciando assim, que o sistema sofrerá alterações apenas em virtude da presença do adsorvente (Farinha de Calcário).

5.3 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 da farinha de calcário. A Figura 4 mostra a absorbância do sistema petróleo/hexano em função da concentração de petróleo.

Figura 4 – Absorbância em função de diferentes concentrações de petróleo



Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

De acordo com a equação da reta ($A=0,2687 \cdot C + 0,015$) apresentada na Figura 4, claramente se observa um comportamento linear, (coeficiente regressão próximo de 1) à medida que há o aumento da concentração do contaminante em hexano. Com base na equação da reta, foi determinado o percentual de adsorção (eficiência do adsorvente).

5.4 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 4 mostra a concentração do sobrenadante em função da massa de adsorvente no meio.

Tabela 4 – Absorbância em função da quantidade de fariha de calcário (g) para o sistema petróleo/hexano

Concentração de Adsorvente (g)	Absorbância	Concentração (g/L)	Remoção (%)
0	1,053	3,8630	0
0,25	0,110	0,3535	90,84
0,5	0,106	0,3389	91,22
1,0	0,091	0,2828	92,67
1,5	0,079	0,2381	93,83
2,0	0,073	0,2158	94,41
2,5	0,070	0,2046	94,70

Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, fica evidenciado que a farinha de calcário é um adsorvente de alta eficiência para a remoção de petróleo, com uma redução de aproximadamente 95% da concentração de contaminantes com a massa de 2,5 g. A presença de grupos funcionais como o silicato, foi o responsável pela interação por ligações de hidrogênio com alguns derivados do petróleo e assim foi responsável pela sua remoção, em paralelo, o óxido de cálcio pode ter contribuído para uma maior eficiência de remoção em virtude, possivelmente, da natureza dos grupos funcionais presentes na sua superfície, promovendo ligações de hidrogênio e atrações eletrostáticas com os contaminantes presentes.

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 ideal) na eficiência do processo de remoção do contaminante do meio. A Tabela 5 mostra os resultados do planejamento fatorial adotado (3^2) para o processo de adsorção do petróleo na farinha de calcário.

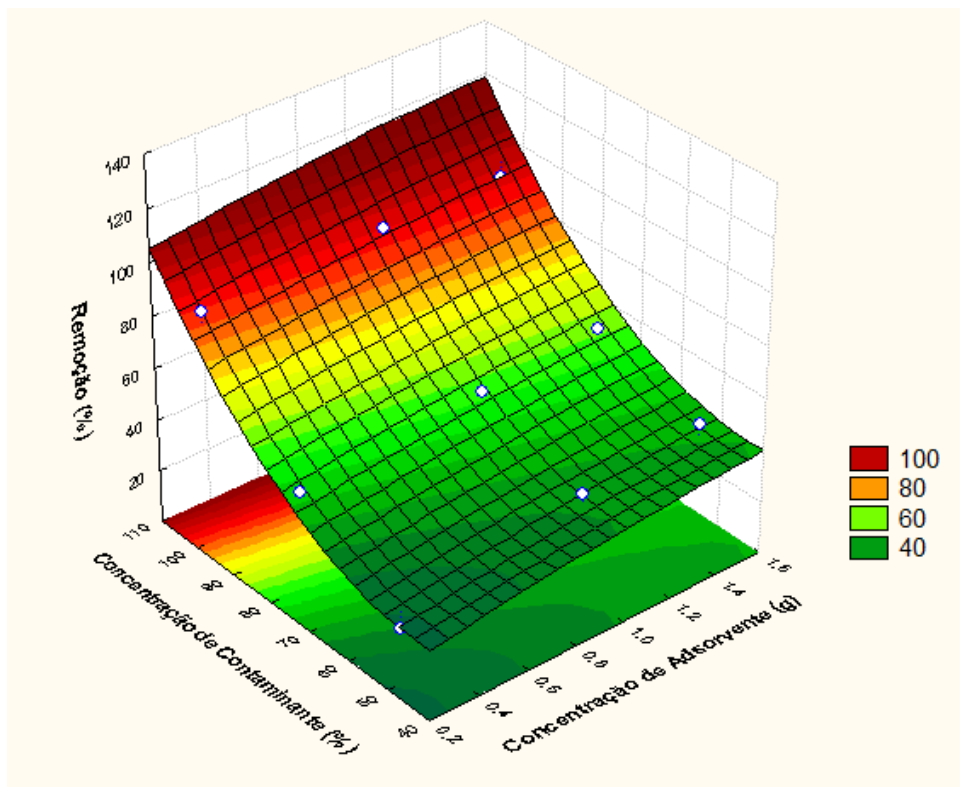
Tabela 5 – Resultados do planejamento fatorial adotado

Quantidade de Adsorvente (g)	Concentração de Contaminante	Absorbância Inicial	Absorbância final	Remoção (%)
0,25	100%	1,053	0,110	89,55
1,0	100%	1,053	0,091	91,35
1,5	100%	1,053	0,079	92,49
0,25	75%	0,232	0,124	46,55
1,0	75%	0,232	0,109	53,01
1,5	75%	0,232	0,100	56,89
0,25	50%	0,143	0,112	21,67
1,0	50%	0,143	0,087	39,16
1,5	50%	0,143	0,079	44,75

Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

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 7.0. 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 (Efeito percentual de remoção - %) gerada em função da quantidade de adsorvente (farinha de calcário) e contaminante

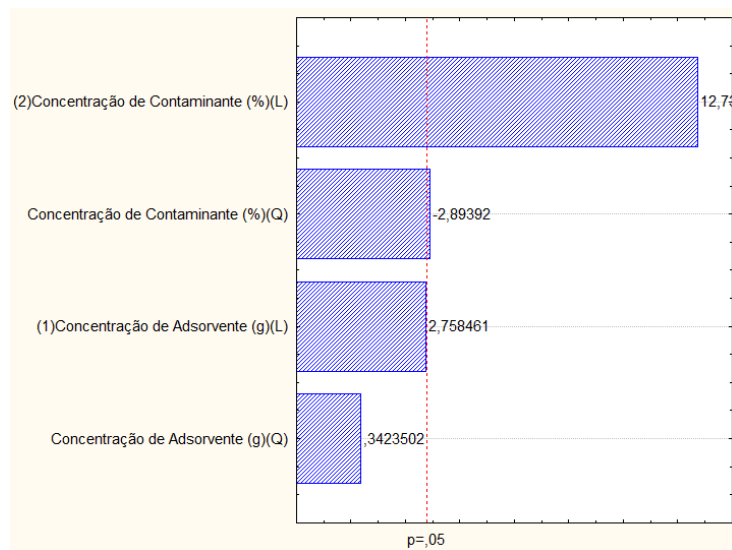


Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

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 6 – Diagrama de Pareto – Percentual de Remoção



Fonte: (Dados da pesquisa, 2016)

De acordo com a Figura 6 ficou evidenciado que a adsorção do petróleo pela farinha de calcário depende da concentração de petróleo e adsorvente nos limites estudados, conferindo que a variável concentração de contaminante representa um efeito superior a outra variável estudada.

6 CONCLUSÕES

- A caracterização química da farinha de calcário apresentou óxido de cálcio como um dos principais constituintes, a sílica também apresenta uma porcentagem considerável na composição da farinha. Outras substâncias, entre elas ferro, alumínio e sais de metais alcalinos também fazem parte da farinha de calcário.
- Ao avaliar-se a estabilidade do contaminante (petróleo) em hexano em função do tempo observou-se que os valores de absorvância permanecem praticamente inalterados em função do tempo, evidenciando assim, que o sistema sofrerá alterações apenas em virtude da presença do adsorvente.
- Ficou evidenciado que a farinha de calcário é um adsorvente de alta eficiência para a remoção de petróleo, com uma redução de aproximadamente 95% da concentração de contaminante com a massa de 2,5 g.
- Os maiores percentuais de remoção de contaminante foram observados para a maior concentração de contaminante, comprovando assim, o seu real potencial frente a remoção de poluentes presentes na água produzida.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, p. 530–551, 2014.
- [2] BHATNAGAR A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*. V. 157, p. 277 – 296, 2010.
- [4] CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. *Adsorption Technology and Design*. Editora: Elsevier Science & Technology Books. 1998.
- [5] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA no 393/79, de 8 de agosto de 2007. *Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.* Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>. Acesso em: 05/08/2016.
- [6] CURBELO, F. D. da 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 - UFRN. Natal, Março, 2002.
- [7] DELLA, V. Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir da carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [8] GABARDO, I. T. - Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. — Natal, 2007.
- [9] GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. *Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States* - U.S. Department of the Interior, Denver, 2011.

- [10] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK (1997).
- [11] LIMA, A. B. de. O processo produtivo do cimento Portland. Belo Horizonte, 2011.
- [12] MEDEIROS, H. L. de S. Estudo da adsorção do cálcio e estrôncio da água produzida utilizando carvão babaçu. Natal, RN, 2015.
- [13] NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [14] RIMAR, K. K. P. P. - Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliensis* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas - João Pessoa, 2013.
- [15] RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [16] SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M de. Calcário e Dolomito. Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2008, 2ª Edição.
- [17] SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorato da. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. Química nova. São Paulo, v. 30, n. 2, mar./abr. 2007.
- [18] SANTOS, G. C. M. do N.; Remoção de frações de óleo leve e pesado em rocha calcária através de sistemas microemulsionados. Natal, RN, 2013.
- [19] SILVA, A. L. F. da, PETROBRAS. **Processamento Primário de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <https://engenhariaquimica.files.wordpress.com/2010/04/apostila-ppp.pdf>. Acesso em 05/08/2016.
- [20] SOUZA, F., BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante, Cerâmica 59 (2013) 331-337.

- [21] THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.
- [22] VEIL, J. U.S. Produced Water Volumes and Management Practices in 2012. Ground Water Protection Council, Abril, 2015.
- [23] WORCH, E. Adsorption Technology in Water Treatment. Dresden University of Technology, Germany, 2012.