



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO

CENTRO DAS ENGENHARIAS

CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ANTONIO KENNEDY DA SILVEIRA BRITO

**APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL AMPLIADO
EM ESTRELA PARA ESTUDO DE ADSORÇÃO USANDO DIATOMITA E
VERMICULITA**

MOSSORÓ

2017

ANTONIO KENNEDY DA SILVEIRA BRITO

**APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL AMPLIADO
EM ESTRELA PARA ESTUDO DE ADSORÇÃO USANDO DIATOMITA E
VERMICULITA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. André Luís Novais Mota

MOSSORÓ

2017

© 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.

B Brito, Antonio Kennedy da Silveira .
862 APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL
a FATORIAL AMPLIADO EM ESTRELA PARA ESTUDO DE
ADSORÇÃO USANDO DIATOMITA E VERMICULITA / Antonio
Kennedy da Silveira Brito. - 2017.
55 f. : il.

Orientador: André Luís Novais Mota .
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia de
Petróleo, 2017.

1. Água Produzida. 2. Petróleo. 3. Adsorção. 4.
Vermiculita. 5. Diatomita. I. Mota , André Luís
Novais , orient. II. Título.

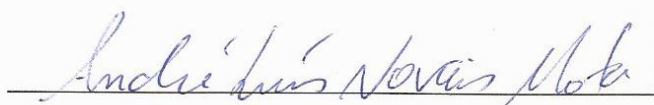
ANTONIO KENNEDY DA SILVEIRA BRITO

**APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL AMPLIADO
EM ESTRELA PARA ESTUDO DE ADSORÇÃO USANDO DIATOMITA E
VERMICULITA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Defendida em: 22 / 05 / 2017.

BANCA EXAMINADORA



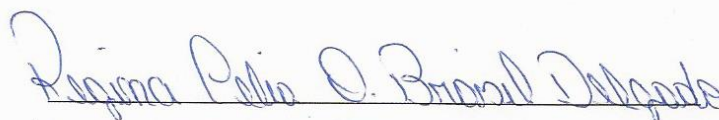
Prof. Dr. André Luís Novais Mota (UFERSA)

Presidente



Prof. Dra. Andrea Francisca Fernandes Barbosa (UFERSA)

Membro Examinador



Prof. Dr. Regina Célia de Oliveira Brasil Delgado (UFERSA)

Membro Examinador

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a toda minha família, razão de tudo que faço.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a força maior que rege todo o Universo, que faz o sol nascer todos os dias nos dando uma nova chance de evoluir.

Aos meus pais Laerty Carlos de Brito e Francisca Ronieva da Silveira, que acreditaram em mim desde o começo, que me ensinaram que nada é fácil, nunca esquecerei os seus ensinamentos, sempre estaremos junto. Ao meu irmão João Paulo da Silveira Brito, que não me deixa esquecer como é bom ser criança. Aos meus avôs, José Brito de Medeiros (in memória), grande homem, verdadeiro pai, avô, amigo e companheiro por todos os ensinamentos de honestidade e hombridade, a Elita Helena de Andrade por ser fiel companheira e a Rita Francisca da Silveira (in memória), por toda a força de uma mulher única e verdadeira. Agradeço a Paloma Catarine de Queiroz Brito, pessoa que conheci no decorrer dessa jornada e hoje tenho como esposa, obrigado por tudo minha fiel companheira. Agradeço a minha família, que é meu alicerce, inspiração e motivo de tudo que faço em minha vida.

Agradeço em especial a meu tio Jônatas Laercio, por ter acreditado em mim, por ter me apoiado durante essa caminhada e pelo grande homem e tio que é, muito obrigado.

Aos meus amigos, os muitos que adquiri durante essa vivência universitária, em especial Francisco Rosendo e Henrique Vasconcelos, levarei vocês para toda a vida. Aos amigos de longa data, Félix Dias, Cyron Dias e Júnior Feitosa vocês já provaram o seu valor.

Agradeço em especial ao meu orientador, o Prof. Dr. André Luís Novais Mota, pelos ensinamentos transmitidos, pela paciência e por ter sido parceiro neste trabalho.

Aos meus mestres, desde as séries iniciais até aqui, sem vocês não teria chegado a lugar algum, obrigado pelos ensinamentos, em especial Josenilda Rafael, Francisco Nascimento Nunes, Alécio Almeida (in memória), Rodrigo Santiago, Keila Regina, Kalyanne Keyly Pereira Gomes, a Andrea Francisca Fernandes Barbosa e a Regina Célia de Oliveira Brasil Delgado.

Agradeço aos meus colegas de trabalho caernianos, que muitas vezes souberam entender a dupla jornada enfrentada por mim, muito obrigado.

Para finalizar agradeço a mim, que acreditei que as noites mal dormidas e os dias longos valeriam a pena, que mesmo desanimado as vezes, não fraquejei, que fui até o fim e posso dizer o CREA é meu.

“Eu sou apenas um rapaz
Latino-Americano
Sem dinheiro no banco
Sem parentes importantes
E vindo do interior”
Belchior

“Um sonho que se sonha só, é só um sonho que
se sonha só, mas um sonho que se sonha junto
é realidade”
Raul Seixas

RESUMO

A indústria petrolífera há muito tempo enfrenta problemas relacionados ao meio ambiente. Um desses grandes problemas é a água produzida, que tem um grande potencial poluidor. Normas ambientais são criadas com o objetivo de minimizar esses possíveis danos. No Brasil, existe a Resolução CONAMA nº 393/07, que regula esse tipo de empreendimento no país, sendo seu principal parâmetro o teor de óleos e graxas - TOG. Diante disso, muitos estudos são feitos visando encontrar novas formas de tratamento que sejam eficientes e financeiramente viáveis. Um método muito estudado é a adsorção, que usa diversos tipos de adsorvente e em especial as argilas. Nesse trabalho, foi proposto executar um estudo de adsorção comparativo, usando a diatomita (argilomineral) e a vermiculita (argilomineral) como adsorventes, em banho finito e ainda aplicou-se um planejamento experimental para analisar duas variáveis do processo (o pH e a razão entre massa de adsorvente e o volume da solução) e obter as melhores condições para remoção do corante, o planejamento usado foi o fatorial ampliado rotacional (do tipo estrela). Para facilitar o controle das características do efluente a ser tratado, foi usado um corante já conhecido e muito estudado, o corante reativo azul BF-5G, pois controlar as variáveis de um efluente sintético de petróleo ou derivados é bastante complexo, devido principalmente a formação de emulsão em sua preparação, além de que o aparelho usado para analisar tanto o efluente quanto o produto tratado foi o espectrofotômetro, que provavelmente apresentaria problemas em analisar um efluente de petróleo. Foi observado para os dois adsorventes, que o pH da solução é a variável que mais influência no processo e seu aumento proporciona melhores resultados de remoção. O estudo mostrou que tanto a diatomita quanto a vermiculita podem ser considerados bons materiais adsorventes, atingindo porcentagens de remoção superiores a 80%, e que a diatomita ainda conseguiu ser mais eficiente na remoção dos contaminantes que a vermiculita.

Palavras-chave: Água Produzida, Petróleo, Adsorção, Vermiculita, Diatomita.

ABSTRACT

The oil industry has long faced environmental problems. One of these major problems is water produced, which has a great potential for pollution. Environmental regulations are designed to minimize these potential damages. In Brazil, there is CONAMA Resolution No. 393/07, which regulates this type of enterprise in the country, its main parameter being the content of oils and greases (TOG). In the face of this, many studies are done to find new forms of treatment that are efficient and financially viable. A much-studied method is the adsorption, which uses several types of adsorbent and especially the clays. In this work, it was proposed to perform a comparative adsorption study, using diatomite (argillomineral) and vermiculite (argillomineral) as adsorbents, in a finite bath, and also applied an experimental design to analyze two process variables (pH and ratio Between the adsorbent mass and the volume of the solution) and to obtain the best conditions for dye removal, the magnitude of the rotational (star type) factorial was used. To facilitate the control of the characteristics of the effluent to be treated, a well-known and well-studied dye, the blue reactive dye BF-5G, was used, since controlling the variables of a synthetic effluent of petroleum or derivatives is quite complex, mainly due to the formation Of emulsion in its preparation, besides that the apparatus used to analyze both the effluent and the treated product was the spectrophotometer, which would probably present problems in analyzing an oil effluent. It was observed for the two adsorbents that the pH of the solution is the variable that more influence in the process and its increase provides better removal results. The study showed that both the diatomite and the vermiculite can be considered good adsorbent materials, reaching percentages of removal superior to 80%, and that the diatomite still managed to be more efficient in the removal of the contaminants than the vermiculite.

Key words: Produced Water, Oil, Adsorption, Vermiculite, Diatomite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Água Produzidas do Campo de Canto do Amaro.....	18
Figura 2 – Esquema do planejamento experimental ampliado em estrela para duas variáveis.....	28
Figura 3 – Fluxograma simplificado das etapas experimentais aplicadas na realização deste trabalho.....	33
Figura 4 – Espectro de Absorção para o Corante Azul BF – 5G.....	37
Figura 5 - Curva de Calibração do Corante Azul BF-5G.....	38
Figura 6 - Gráfico de Pareto para o percentual de remoção do corante azul BF-5G, usando a Diatomita.....	40
Figura 7 - Gráfico da Superfície de Resposta para o percentual de remoção do Corante Azul BF–5G, usando a Diatomita.....	41
Figura 8 - Gráfico de contorno para as variáveis descritas no modelo.....	42
Figura 9 - Diagrama de Dispersão dos valores preditos em função dos valores calculados.....	44
Figura 10 - Gráfico de Pareto para o percentual de remoção do corante azul BF-5G, usando a Vermiculita.....	46
Figura 11 - Gráfico da Superfície de Resposta para percentagem de remoção do Corante Azul BF–5G, usando a Vermiculita.....	47
Figura 12 - Gráfico de contorno para as variáveis descritas no modelo.....	47
Figura 13 - Diagrama de Dispersão dos valores preditos em função dos valores calculados.....	49
Figura 14 – Gráfico da Porcentagem de Remoção por Ensaio, Vermiculita/Diatomita.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das Variáveis codificadas.....	34
Tabela 2 - Planejamento experimental aplicado ao estudo de remoção.....	34
Tabela 3 - Valores do percentual de remoção da Diatomita, para o planejamento experimental ampliado em estrela.....	39
Tabela 4 – Análise de Variância para a porcentagem de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Diatomita.....	43
Tabela 5 - Valores do percentual de remoção da Vermiculita, para o planejamento experimental ampliado em estrela.....	45
Tabela 6 – Análise de Variância para a porcentagem de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Vermiculita.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. GESTÃO DO CONHECIMENTO (GC)	16
2.2. Aspectos conceituais.....	16
2.2.1. Petróleo.....	16
2.2.2. Água produzida	16
2.2.2.1. Tratamento e destino da água produzida.....	17
2.2.3. Adsorção.....	19
2.2.3.1. Tipos de Adsorção.....	20
2.2.3.1.1. Adsorção Química.....	20
2.2.3.1.2. Adsorção Física	21
2.2.3.2. Fatores que Afetam a Adsorção	22
2.2.3.2.1. Temperatura	22
2.2.3.2.2. Natureza do Solvente	22
2.2.3.2.3. pH da Solução	22
2.2.3.2.4. Velocidade de Adsorção.....	23
2.2.3.2.5. Natureza do Adsorvente	23
2.2.3.2.6. Estrutura dos Poros.....	23
2.2.3.2.7. Área Superficial do Adsorvente	23
2.2.3.3. Materiais Adsorventes Mais Utilizados Industrialmente	24
2.2.3.3.1. Carvão Ativado	24
2.2.3.3.2. Sílica Gel.....	24
2.2.3.3.3. Alumina Ativada	25
2.2.3.3.4. Bauxita	25
2.2.3.3.5. Argilas Ativadas.....	25
2.2.3.3.6. Vermiculita.....	25

2.2.3.3.7. Dolomita.....	26
2.2.3.3.8. Diatomita.....	26
2.2.4. Ensaio em Banho Finito.....	27
2.2.5. Planejamento Experimental.....	27
2.2.5.1. Planejamento Experimental Fatorial Ampliado em Estrela	28
2.2.6. Espectrofotometria	29
2.2.6.1. Lei de Lambert-Berr.....	30
2.2.7. Corante Reativo.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. Materiais utilizados.....	32
3.2. Métodos	32
3.2.1. Planejamento Experimental.....	33
3.2.2. Preparação da Solução Corante.....	34
3.2.3. Ajuste do pH das Soluções.....	35
3.2.4. Sistema de Banho Finito	35
3.2.4. Análise Espectrofotométrica	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1. Obtenção da Curva de Calibração	37
4.2. Estudo de Remoção do Corante Azul BF-5G.....	38
4.2.1. Resultados de Remoção do Corante Azul BF-5G Usando a Diatomita como Adsorvente	38
4.2.2. Resultados de Remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Vermiculita como Adsorvente	44
4.2.3. Comparação dos Resultados Obtidos da Diatomita e da Vermiculita	49
5. CONHECIMENTOS ADQUIRIDOS.....	51
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis ainda são os mais usados para geração de energia no mundo, sendo o petróleo o principal, usado desde a geração de energia até a produção de materiais para petroquímicas que seguem para os mais diversos fins. Essa cadeia produtiva tenta se renovar ano a ano em busca de novas tecnologias, que melhorem os seus processos, deixando os mesmos mais eficientes, do ponto de vista produtivo, financeiramente mais econômicos e há algum tempo buscando respeitar ou ao menos agredir o mínimo possível o meio ambiente.

Dentre diversas fontes poluidoras ao meio ambiente encontradas na indústria do petróleo, pode-se dizer que os resíduos gerados desde a fase de prospecção do petróleo é um potencial vilão ambiental, e dentre esses resíduos o que merece um destaque maior é a água de processo ou de produção. A água produzida durante a cadeia produtiva do petróleo é um efluente nocivo ao meio e produzido em grande volume, pois contem em sua composição desde hidrocarbonetos simples aos mais complexos, além de metais pesados e gases tóxicos. A produção de água é tão grande que Thomas (2001) afirma que essa relação pode variar de 50%, podendo chegar, até 100% no fim da vida econômica de um poço.

Sabendo dos riscos da exploração e produção de petróleo, algumas normas são criadas para tentar minimiza-los. Relacionada à água de processo ou de produção, no Brasil, a Resolução CONAMA nº 393/07, é a que regula esse tipo de atividade no país, mostrando como deve ser feito o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, trazendo como principal parâmetro para descarte, o teor de óleo e graxas (TOG) da água de processo ou de produção, que não pode exceder à concentração média aritmética simples mensal de (TOG) de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Como percebido, empreendimentos similares, não são contemplados na resolução, a exemplos dos *offshore* e seguem as normas convencionais de descarte de águas, como a resolução nº 357/05 do CONAMA.

Para atender a legislação em vigor, zelando pelo meio ambiente, algumas técnicas de tratamento de água são aplicadas à água produzida, sendo mais comumente usados os separadores água/óleo, os hidrociclones e os flotadores. Mas, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de encontrar novas formas de tratamento que apresentem a eficiência desejada e um baixo custo financeiro. Um dos métodos bastante estudado é a adsorção, uma técnica bem usual em tratamento de efluentes para os mais diversos fins. No tratamento de água produzida

é muito usado como adsorvente alguns tipos de argilas. Foram usados como adsorventes os argilominerais, Diatomita e Vermiculita.

O Efluente empregado foi preparado em laboratório com condições pré-determinadas com um corante reativo azul BF-5G. Na literatura esse corante é muito utilizado devido as suas condições serem fáceis de controlar, ao contrário de um efluente sintético de petróleo, que apresenta uma variabilidade muito grande de suas características, além de que o aparelho que foi usado para mensurar o poder de remoção foi o espectrofotômetro, que não conseguiu fazer a leitura da composição de soluções de hidrocarbonetos, por ser uma mistura muito complexa.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar o poder de remoção do corante reativo azul BF-5G, usando como adsorvente a Vermiculita e a Diatomita, em banho finito, visando a comparação dos adsorventes. Foi aplicado também um planejamento experimental fatorial ampliado em estrela, tendo como variáveis a razão entre a massa do adsorvente e o volume de efluente a ser tratada e o pH do efluente, com o fim de obter as condições ótimas do processo que futuramente serão usadas para tratar um efluente oleoso.

2. GESTÃO DO CONHECIMENTO (GC)

2.2. Aspectos conceituais

2.2.1. Petróleo

Pode-se definir o petróleo como sendo uma mistura de hidrocarbonetos que se apresentam na natureza em estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de pressão e temperatura que está submetido (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008). Já a ANP (2000, p. 4) define o petróleo como, “todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado”.

O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida oleosa de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo os hidrocarbonetos predominantes, estando presentes desde os mais simples, que são os alcanos até os mais complexos, que são os aromáticos, contendo ainda em menores quantidades compostos de nitrogênio, compostos de oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio, sendo esses considerados contaminantes (MORAES, 2012).

2.2.2. Água produzida

Em um poço de produção de petróleo e gás é comum que ocorra a produção também de água, devido a água está contida nas rochas do reservatório ou ainda possa ser proveniente de um aquífero. Para Thomas (2001), a produção de água em um poço é bastante comum, mas mesmo a água estando sempre presente nos reservatórios, nem sempre ela será deslocada, pela quantidade presente expressa em saturação, existe uma saturação mínima de água para que ela se torne móvel, que depende que depende das rochas e dos fluidos nela contidos. Segundo Thomas (2001), a água pode ser proveniente ainda de aquíferos, que estão adjacentes ao reservatório, ou ainda da injeção de água em projetos de recuperação de óleo.

A quantidade de água produzida varia de poço para poço, sendo mais elevada de acordo com a idade do poço. Segundo Thomas (2001) a relação entre água produzida e óleo é

variável, podendo ser de 50% até 100% no final da vida econômica de um poço. Grande maioria dos resíduos gerados pela indústria do petróleo são as águas produzidas, advindas da extração de óleo e gás em poços que, sem tratamento, causam sérios danos ambientais (AISLABIE *et al.*, 2004).

A água de produção tem características diferentes de reservatório para reservatório, pois dependem das condições em que o reservatório foi originado e submetido ao longo do tempo (MORAIS, 2015). Segundo Siqueira (2013) a água produzida (AP) é uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos. As propriedades físicas e químicas desses efluentes podem ser alteradas por alguns fatores, como localização geográfica do campo, sua formação geológica, tempo de vida de seus reservatórios, e o tipo de produto de hidrocarbonetos que está sendo produzido.

A água produzida também é conhecida como água oleosa e apresenta em sua composição óleo disperso, minerais dissolvidos da formação produtora, compostos orgânicos dissolvidos, compostos inorgânicos dissolvidos e dispersos, e produtos químicos usados na perfuração e completação (BRAGA, 2008). Dentre as substâncias presentes na água produzida o óleo sem dúvidas é a mais interessante, pois além de um contaminante o óleo ainda pode ser recuperado, uma vez que tem valor comercial.

2.2.2.1. Tratamento e destino da água produzida

A escolha do tipo de tratamento ao qual a água oleosa será submetida depende de fatores geográficos, da legislação em vigor, da viabilidade técnica e do custo e da disponibilidade de infraestrutura e equipamentos (MOTTA *et al.*, 2013).

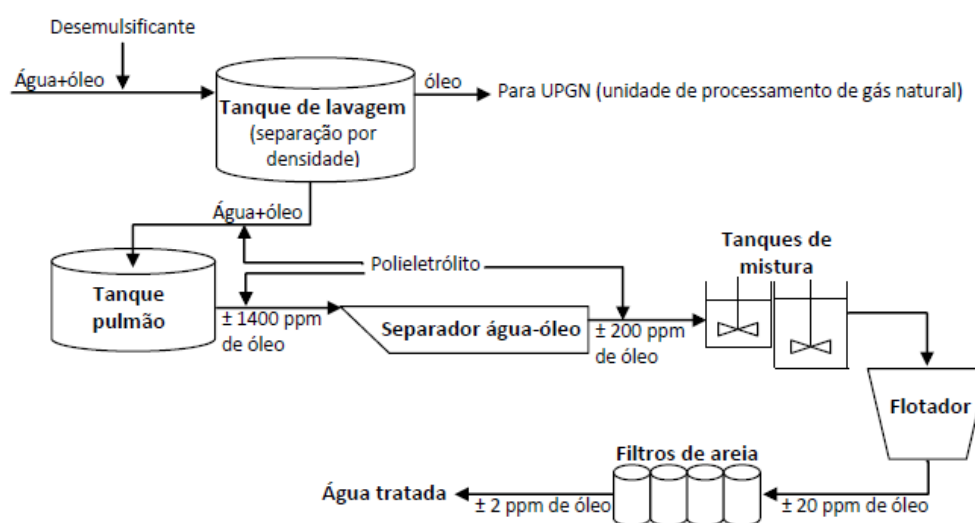
Com relação a legislação, no Brasil temos em vigor a Resolução CONAMA nº 393/07, única a regulamenta esse tipo de atividade, que mostra como deve ser feito o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Porém como exposto a mesma abrange apenas o descarte contínuo de água de processo em plataformas marítimas de óleo e gás, sem atender outros empreendimentos similares *onshore*. Essa resolução traz como principal parâmetro para descarte, o teor de óleo e graxas (TOG) da água de processo ou de produção, não podendo ser excedida à concentração média aritmética simples mensal de (TOG) de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Antes do descarte ou reuso o tratamento da água produzida visa remover sólidos e líquidos não-aquosos em dispersão. Dentre eles partículas bacterianas, óleo disperso e sólidos suspensos, bem como a maior parte de hidrocarbonetos voláteis e gases corrosivos (GOMES, 2014).

Segundo Thomas (2001) comumente a água que sai dos separadores e tratadores de óleo, passa por um vaso desgaseificador, é enviada para um separador água/óleo e por fim segue para um tubo de despejo, no caso de plataformas marítimas, onde é descartada.

Os processos mais empregados para a separação água/óleo são os hidrociclones e os flotadores, a flotação usa o princípio da separação gravitacional para remover os contaminantes da água, já os hidrociclones são usados com o objetivo de acelerar esse processo, pois o efluente entra sob pressão tangencial no trecho de maior diâmetro do hidrociclone, e é direcionada em fluxo axial ao trecho de menor diâmetro, criando uma força centrífuga que empurra os componentes mais pesados contra as paredes do equipamento (THOMAS, 2001). Quando o tratamento ocorre no mar, após essas etapas a água segue para um tubo de despejo, se a finalidade for o descarte, caso a finalidade seja o reuso ou reinjeção são aplicados outros tratamentos para adequar a água para o uso. Abaixo na figura (1) temos um fluxograma do processo de uma unidade de tratamento usada em Canto do Amaro-RN.

Figura 1 – Fluxograma da Estação de Tratamento de Água Produzidas do Campo de Canto do Amaro.



Fonte: MOTA, 2010

A finalidade dos separadores água/óleo apenas remover a quantidade de óleo presente na água produzida, dessa forma quando o destino da água for reinjeção ou reuso outros processos devem ser usados, tendo como objetivo remover gases dissolvidos, metais pesados, contaminantes bacteriológicos entre outros, onde a corrosão é a principal preocupação no reuso ou reinjeção de água oleosa. Sendo usados processos físicos, como a filtração e produtos químicos como os inibidores de corrosão (a base de aminas filmicas), os inibidores de incrustação (polímeros, que contem fósforo em sua composição) e os sequestradores de oxigênio (bissulfito de amônio) (THOMAS, 2001).

No Brasil o principal destino dado a água produzida é o descarte no mar, ou a sua reinjeção no reservatório com o objetivo de pressurizar o mesmo e aumentar a sua capacidade produtiva, o reuso da água oleosa ainda está sendo estudado, mas poderá ser outra forma de destino (MORAIS, 2015).

Para Silva Filho (2013) com a reinjeção da água produzida como método de recuperação secundária, não é feito seu descarte na natureza, além de melhorar a produção em campos maduros, dessa forma ganha-se não poluindo o meio ambiente e melhorando o desempenho do Campo. Quando destinada a reinjeção tem-se que tomar cuidado em dois parâmetros da água oleosa, o Teor de Óleos e Graxas (TOG) que deve ser menor que 42 mg/L e os Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) que deve ser menor que 10 mg/L, pois tanto o TOG quanto o SDT podem obstruir os poros das rochas reservatório (MOTTA *et al*, 2013).

Para descarte deve ser seguida a Resolução CONAMA n° 393/07, onde é mostrado como deve ser feito o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, trazendo como principal parâmetro o TOG, que não deve exceder o valor diário de 42 mg/L e o valor da média aritmética simples mensal de 29 mg/L.

2.2.3. Adsorção

Historicamente falando a adsorção data de 1881, quando Kayser usou esse termo para descrever o fenômeno de condensação de gases em superfícies, chamando atenção para a diferença entre a absorção. Posteriormente em 1777 F. Fontana observou que carvão recém calcinado tem a capacidade de reter expressivos volumes de gases (CURBELO, 2002).

Nas últimas décadas a adsorção se tornou uma importante operação unitária, devido ao avanço nas pesquisas relacionadas ao tema, além do desenvolvimento desse processo nas petroquímicas. Muito usado em processos de purificação e separação sendo uma alternativa importante e economicamente viável em vários casos (BRAGA, 2008).

Pode-se descrever a adsorção como um fenômeno onde os componentes de uma fase gasosa ou líquida são de forma seletiva transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (ABREU, 1999 *apud* COSTA, 2006). Segundo Curbelo (2002) os principais elementos da adsorção são, o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície, onde o sólido no qual ocorre o fenômeno de adsorção é chamado de adsorvente, o fluido que está em contato com o adsorvente é o adsorvito e a fase constituída pelos componentes retidos no adsorvente são intituladas de adsorbato.

Normalmente costuma-se observar que a adsorção está ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito, além de estar ainda ligado a tensão superficial das soluções, e sua intensidade depende da natureza, da concentração e da temperatura do adsorbato, da natureza e do estado de agregação do adsorvente e das características do adsorvito (BRAGA, 2008).

2.2.3.1. Tipos de Adsorção

Tal fenômeno pode ser classificado como físico ou químico, na adsorção química (ou quimissorção) o adsorbato liga-se ao adsorvente por forças que se originam da troca ou compartilhamento de elétrons, enquanto na adsorção física (ou fisissorção) a adesão do adsorbato ao adsorvente ocorre através de forças de coesão (COSTA, 2006).

2.2.3.1.1. Adsorção Química

Nesse tipo de processo pode ocorrer a formação de ligações químicas entre o fluido adsorvido e o adsorvente, formando um composto químico de superfície ou um complexo de adsorção, é interessante ressaltar que após a cobertura da superfície por uma monocamada de moléculas adsorvidas, ela fica saturada e a superposição de uma outra camada é típica do fenômeno de adsorção física (BRAGA, 2008).

Segundo Costa (2006) algumas características da adsorção química são importantes, são elas:

- O calor de adsorção é cerca de duas ou três vezes maior que o calor latente de evaporação.
- A fase adsorvida compõe uma monocamada.
- A adsorção pode ainda acontecer em temperaturas mais elevadas, na ordem de 400 °C acima.
- São formadas ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, devido as forças de adsorção.
- A necessidade de ativação, pois a reversibilidade é muito lenta.

2.2.3.1.2. Adsorção Física

Na adsorção física as interações entre o adsorvente e o adsorbato são bem mais fracas que na adsorção química, ou seja, são interações entre moléculas não reativas que resultam em forças de Van der Waals (CURBELO, 2002). Segundo Braga (2008) a adsorção física vai além das interações de Van der Waals, podem atuar também nesse fenômeno as interações eletrostáticas, compreendendo as interações de polarização do tipo dipolo permanente, dipolo induzido e quadrupolo.

Para Costa (2006) deve destacar algumas características da adsorção física, sendo elas:

- Calor de adsorção menor que duas ou três vezes que o calor latente de evaporação.
- O adsorbato pode ser de natureza monocamada ou multicamada, não havendo dissociação das espécies adsorvidas.
- O processo ocorre em temperaturas menores que na adsorção química, até a 200 °C.
- Apesar de poder acontecer a polarização do adsorbato, não ocorre transferência de elétrons.

- Não é necessária ativação, pois o processo é reversível.

2.2.3.2. Fatores que Afetam a Adsorção

São muitos os fatores que podem afetar o grau de adsorção de um composto sobre uma superfície, a seguir vamos descrever alguns:

2.2.3.2.1. Temperatura

A elevação da temperatura geralmente reduz o poder de adsorção, que se deve em partes ao fato de as moléculas adsorvidas terem maior energia vibracional, assim são desorvidas da superfície. Entretanto alguns sistemas têm sua capacidade elevada com a elevação da temperatura (COONEY, 1999 *apud* CURBELO, 2002).

2.2.3.2.2. Natureza do Solvente

A principal função do solvente é participar da formação da interface, sendo assim o solvente não pode competir com a superfície do sólido em atrair o soluto, um exemplo é o caso de adsorção de um soluto orgânico presente em um solvente orgânico, que apresenta resultados de adsorção inferiores que quando o mesmo soluto está dissolvido em meio aquoso (COONEY, 1999 *apud* CURBELO, 2002).

2.2.3.2.3. pH da Solução

Outro fator importante é o pH da solução, pois a depender do pH algumas soluções podem sofrer ionização, dificultando o processo de adsorção (CURBELO, 2002). Além de

alguns adsorventes apresentar melhor desempenho em regiões ácidas, alcalinas ou neutras, a depender de suas características.

2.2.3.2.4. Velocidade de Adsorção

A adsorção de gases e vapores sobre adsorventes sólidos é extremamente rápida, por outro lado a adsorção em fase líquida ocorre bem mais lenta, sendo a viscosidade da solução um fator que influencia na adsorção, em alguns casos o aquecimento pode aumentar a velocidade de adsorção por diminuir a viscosidade (ROBERT, 1989 *apud* CURBELO, 2002).

2.2.3.2.5. Natureza do Adsorvente

Os adsorventes usados em fase líquida devem ter características diferentes daqueles que são usados em fase gasosa, no caso de adsorventes usados em processos onde o fluido está em estado gasoso o poder de adsorção está associado a superfície interna bem desenvolvida do adsorvente, já em fluidos em estado líquido a ação inicial é na superfície externa, assim o adsorvente tem que ter poros ou capilares com diâmetro maiores que em processos usando fluidos gasosos (CURBELO, 2002).

2.2.3.2.6. Estrutura dos Poros

A importância da estrutura dos poros deve-se ao diâmetro dos mesmos, que age como agente controlador do processo, permitindo a entrada no adsorvente de partículas com diâmetro selecionado, excluindo as partículas de diâmetros maiores (CURBELO, 2002).

2.2.3.2.7. Área Superficial do Adsorvente

Podemos pensar que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional a área superficial interna, mas isso nem sempre é válido, como essa

área é obtida através da molécula de nitrogênio, que é uma molécula pequena, sendo assim quando o processo objetiva capturar moléculas maiores grande parte da área superficial interna fica inacessível (CURBELO, 2002).

2.2.3.3. Materiais Adsorventes Mais Utilizados Industrialmente

Industrialmente temos vários adsorventes sendo usados em tratamentos de efluentes, assim como existem vários que estão sendo estudados tentando encontrar novas matérias que apresentem boa eficiência e viabilidade econômica. A seguir vamos discorrer sobre alguns dos principais materiais usados como adsorventes nesse processo.

2.2.3.3.1. Carvão Ativado

Foi um dos primeiros adsorventes usados na indústria, é proveniente de da decomposição térmica de materiais carbonáceos, pode ser ativo ou ativado por ação de um agente oxidante (como vapor, ar ou CO₂) (RUTHVEN, 1984 *apud* CURBELO, 2002). Apresenta grande afinidade por substâncias de caráter orgânico, sendo muito usado na adsorção de orgânicos para purificação de água e em sistemas para recuperação de solvente (COULSON; RICHARDSON, 1982 *apud* CURBELO, 2002).

2.2.3.3.2. Sílica Gel

Apresenta maior afinidade por moléculas polares do que por moléculas apolares, devido essa seletividade por moléculas aromáticas a sílica-gel já foi usada na separação de parafínicos e naftênicos, processo conhecido como Arosorb (Marca registrada da Universal Oil Products) (RUTHVEN, 1984 *apud* CURBELO, 2002). Segundo Moraes (2015) sua maior aplicação é como dessecante, removendo umidade de correntes gasosas, no refino de produtos destilados de petróleo, no fracionamento de misturas de hidrocarbonetos e na recuperação de solventes orgânicos.

2.2.3.3.3. Alumina Ativada

É de natureza anfótera e apresenta afinidade por compostos orgânicos, apresenta maior aplicação na desidratação de correntes gasosas, e de líquidas, também usado na dessulfurização de derivados de petróleo (KALICHEVSKY; KOBE, 1958 *apud* CURBELO, 2002), em condições específicas é aplicado na remoção de contaminantes de correntes líquidas (CAVALCANTE JR., 1988 *apud* CURBELO, 2002).

2.2.3.3.4. Bauxita

É um mineral composto principalmente de óxido de alumínio hidratado, usada para clarificar, remover compostos de enxofre e oxigênio dos produtos de petróleo (CURBELO, 2002).

2.2.3.3.5. Argilas Ativadas

As argilas ativadas são um conjunto de argilas que apresentam uma boa capacidade de adsorção, entre elas encontra-se a vermiculita, que se mostra como um bom adsorvente para tratar águas contaminadas com petróleo. Observando os trabalhos de Curbelo (2002) e de Moraes (2015) que apresentaram bons resultados usando a vermiculita, esse foi um dos adsorventes usados nesse estudo.

2.2.3.3.6. Vermiculita

A vermiculita, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, é um aluminossilicato hidratado de ferro e magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, os elementos de sua composição química são associados a uma alteração de biotita, a vermiculita se diferencia da biotita por apresentar menores índices de refração (BRAGA, 2008).

É um mineral silicato, composto predominantemente por ferro, alumínio e cálcio, pertence à família das micas e existe em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba e na Bahia, apresenta baixa densidade e forma lamelar, tem como principal vantagem ser um material inorgânico e resistente a temperaturas elevadas (CURBELO, 2002).

Relacionada ao meio ambiente a vermiculita vem sendo muito estudada como na remediação de solos contaminados por derivados de petróleo, na adsorção de metais pesados e remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais (BRAGA, 2008).

Os íons trocáveis (sódio e magnésio) presentes na sua estrutura, fazem da vermiculita um bom adsorvente, quando o material (adsorvente) entra em contato com a solução eletrolítica (adsorbato), o cátion presente na vermiculita é trocado por outros cátions em solução, como íons de metais pesados, como os cátions trocáveis da vermiculita são inofensivos ao meio ambiente a vermiculita torna-se eficiente na remoção de metais pesados (SILVA *et al*, 2011).

2.2.3.3.7. Dolomita

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é uma rocha sedimentar, que pode ser secundária, formada por meio da substituição do cálcio pelo magnésio, proveniente de águas com elevado teor de sais magnésios, apresenta sistema cristalino hexagonal, comum para cristais romboédricos com faces curvadas, comumente ocorre nas cores rósea e branca (SAMPAIO, 2008).

A estrutura cristalina dos carbonatos é constituída por um cátion, iônicamente ligado a um radical iônico, tendo suas espécies iônicas fortemente unidas por forças covalentes e eletrostáticas, apresenta uma solubilidade relativamente alta quando comparado com a maioria dos óxidos e silicatos minerais (ZORZAL *et al*, 2011).

A dolomita está sendo muito estudada com a finalidade de remover os gases H_2S e SO_2 , para a remoção de SO_2 Mortari *et al* (2010) diz que a disposição da estrutura física tem grande influência no processo de conversão gás-sólido.

2.2.3.3.8. Diatomita

A diatomita é um sedimento amorfo, originado a partir de frústulas ou carapaças de organismos unicelulares vegetais. No Brasil, as carapaças de algas diatomáceas microscópicas formaram-se em épocas recentes, ocorrendo principalmente em água doce. O pseudomorfismo é o processo que resulta na formação das estruturas em carapaças das diatomitas (ABREU, 1973 *apud* BRAGA, 2008).

É um material de baixa massa específica, a coloração pode variar de branco ao cinza escuro, a depender do teor de matéria orgânica e óxido de ferro. A diatomita é altamente porosa, contendo em sua estrutura até 90% de poros. A maioria das diatomitas apresenta tamanho granulométrico entre 4 e 500 μm , existindo mais de 12.000 espécies diferentes (SOUZA, 2003 *apud* BRAGA, 2008).

É um mineral não metálico, considerado de uso industrial, devido a sua morfologia e não reatividade com a maioria dos ácidos e bases, podendo ser aplicada em produtos e processos, como matéria-prima, insumo, aditivo, carga, isolante e auxiliar de filtração. A sua maior aplicação é como auxiliar de filtração, correspondendo a 53% de seu uso, exemplos são para filtração de bebidas, substâncias químicas orgânicas e inorgânicas e como adsorventes para remoção de resíduos e óleos em derrame.

2.2.4. Ensaios em Banho Finito

Nesse tipo de ensaio temos uma massa conhecida do adsorvente, que é adicionada a um certo volume de solução de soluto com uma concentração sob agitação por um determinado tempo de contato a uma temperatura definida, com o tempo temos a queda de concentração do adsorbato, que está dissolvido em um líquido inerte, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (CAVALCANTE JR. *Apud* CURBELO, 2006).

O equilíbrio é alcançado quando a quantidade de adsorbato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, isto é, quando deixa de existir transferência (COONEY, 1999 *apud* CURBELO, 2006).

2.2.5. Planejamento Experimental

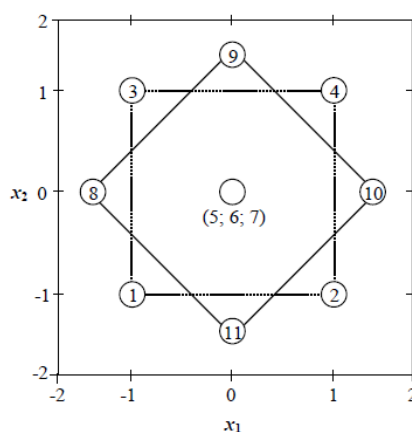
O planejamento experimental, é denominado ainda de delineamento experimental, é um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (BUTTON, 2012 *apud* OLIVEIRA, 2014).

2.2.5.1. Planejamento Experimental Fatorial Ampliado em Estrela

O planejamento experimental fatorial ampliado em estrela, também é chamado de planejamento composto central rotacional, sendo uma variação do planejamento fatorial 2^2 , onde ocorre a rotação de 45° no quadrado formado pelos pontos do planejamento fatorial 2^2 , neste planejamento temos os 4 pontos do planejamento experimental 2^2 (com 2 níveis e 2 fatores) mais 4 pontos axiais referentes à ampliação em estrela (com mais 2 níveis: $-\sqrt{2}$ e $+\sqrt{2}$) e 3 pontos centrais (tripla repetição no nível 0) para verificação do erro, resultando em um total de 11 experimentos (MOTA, 2010).

Dessa forma os níveis codificados correspondentes ao valor mínimo (-1) e máximo ($+1$) empregado para cada variável do planejamento fatorial 2^2 , além dos pontos axiais $-\sqrt{2}$ (ou $-1,41$) e $+\sqrt{2}$ (ou $+1,41$) referente à ampliação em estrela e o ponto central (0), são os mostrados abaixo na Figura 2.

Figura 2 – Esquema do planejamento experimental ampliado em estrela para duas variáveis.



Fonte: MOTA, 2010

Tendo os dados experimentais em estrela, podemos construir um modelo estatístico (polinomial quadrático), que permite estimar os pontos ótimos de operação, a equação (1) abaixo descreve esse modelo.

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (1)$$

Sendo que os coeficientes da equação b_{ij} representam os valores dos efeitos, já x_i as variáveis codificadas e $\hat{y}$ representa a resposta do modelo.

2.2.6. Espectrofotometria

É uma técnica quantitativa ou qualitativa, que se baseia no fato de que uma substância, ao ser exposta a radiação, absorver certa quantidade de luz, e transmite outra. A espectrofotometria é um método de análise bastante utilizado, pois permite descrever com precisão a estrutura exata de uma molécula, através de instrumentos que nos mostram quais elementos estão presentes na substância analisada (OLIVEIRA, 2014).

Nesse tipo de aparelho são empregados métodos ópticos, utilizando das propriedades e interações entre a matéria e a luz, para analisar qualitativamente ou quantitativamente a substância, ou seja, medindo a quantidade de luz (radiação) absorvida, é possível determinar de forma quantitativa o analito (elemento) presente (BEATY & KERBER, 1993 *apud* OLIVEIRA, 2014).

Para o melhor entendimento é necessário a definição de alguns conceitos:

- Comprimento de Onda (L): Distância entre dois picos, ou vale da onda.
- Frequência (μ): Representa o número de oscilações da onda, por um certo período de tempo.
- Transmitância (T): Razão entre a quantidade de luz que atravessa um meio e a quantidade de luz que incide sobre ele ($T = \frac{I}{I_0}$).
- Absorbância (A): Capacidade que um material tem de absorver radiação em frequência específica ($\log(T)$).

- Absortividade Molar (ϵ): Capacidade que um mol de substância tem de absorver radiação em uma frequência específica.

Para determinar a concentração das substancias é medida a quantidade de luz absorvida pela a substancia através da técnica espectrofotométrica, pois o feixe de luz ao atravessar a solução, tem parte da luz absorvida em um determinado comprimento de onda (L), sendo uma parte da luz incidente (I_0) absorvida, e outra transmitida (I) o que chamamos de transmitância (T) é a razão entre elas, como vemos na equação (2) abaixo (OLIVEIRA, 2014).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

2.2.6.1. Lei de Lambert-Berr

A relação entre a transmitância e a concentração tem a forma de uma exponencial inversa, pois com o aumento da transmitância aumenta também a concentração, dessa forma, para obter o gráfico de uma reta tem-se apenas que aplicar o logaritmo, sabendo ainda que os valores são menores que um, para termos valores positivos aplicamos o logaritmo inverso ($\log = \frac{1}{T}$).

A absorbância é justamente o logaritmo inverso da transmitância, dependendo somente do caminho óptico e da concentração da substância, essa é a lei de Lambert-Berr, expressa matematicamente pela equação (3) abaixo.

$$A = \epsilon bc \quad (3)$$

Onde, ϵ é uma constante de proporcionalidade, b é o caminho óptico e c é a concentração da amostra.

A lei de Lambert-Beer observou que quando um feixe de luz monocromática ao atravessar um meio transparente homogêneo, cada camada absorvia igual quantidade de luz que atravessava independente da luz que incidia, essa lei é o fundamento da espectrofotometria da solução (OLIVEIRA, 2014).

2.2.7. Corante Reativo

Em meio aos diferentes grupos de corantes, o grupo dos corantes reativos é a mais usual, porque são compostos coloridos que possuem alta solubilidade em água e têm grupos reativos adequados, capazes de formar ligações covalentes entre o corante e a fibra, que leva à alta estabilidade química e fotolítica (DANTAS et al. 2004 *apud* OLIVEIRA, 2014).

São denominados assim por sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra. Esta classe de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, oferecendo uma maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corantes em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade, por isso é muito usado no Brasil (OLIVEIRA, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

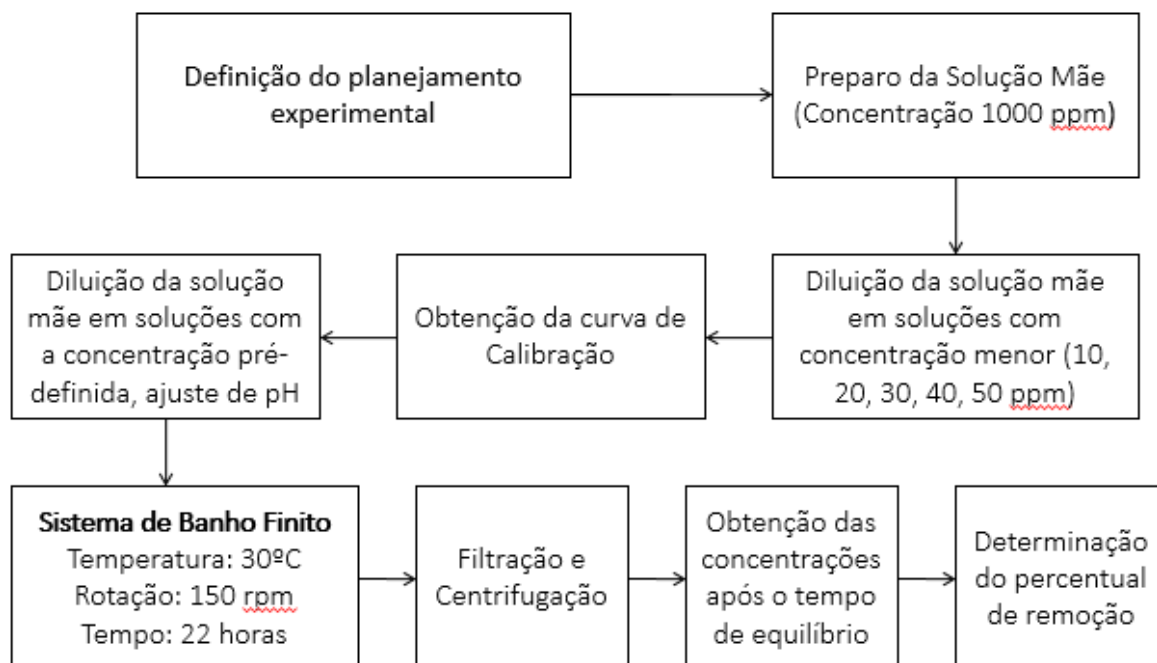
3.1. Materiais utilizados

- Corante Reativo Azul BF-5G;
- Diatomita Sólida;
- Vermiculita Sólida;
- Hidróxido de Sódio (NaOH);
- Ácido Nítrico (HNO₃);
- Beckers;
- Tubos de Ensaio;
- Pipetas Volumétricas;
- Balões Volumétricos 50 mL;
- Erlenmeyers;
- Pissetas;
- Cubetas de Quartzo;
- Balança analítica, modelo AY220, marca TECNAL;
- Estufa com circulação e renovação de ar, modelo TE-394/1, marca TECNAL;
- Centrífuga, modelo EEQ-9004/B, marca EDUTEC;
- Incubadora Shaker com controle de temperatura, modelo SL-222, marca SOLAB;
- Espectrofotômetro, modelo UV-340G, marca GEHAKA;
- pHmetro, modelo TEC-3MP, marca TECNAL;
- Papel de filtro Qualitativos.

3.2. Métodos

Na figura (3) está descrito de forma simplificada o processo, por meio de um fluxograma, para realização dos experimentos. Os procedimentos que serão descritos a seguir foram usados para os dois materiais adsorvente, a Vermiculita e a Diatomita.

Figura 3 – Fluxograma simplificado das etapas experimentais aplicadas na realização deste trabalho.



Fonte: Autoria própria, 2017.

3.2.1. Planejamento Experimental

Na tabela (1) estão apresentados os valores das variáveis codificadas (máximas, -1, e mínimas, +1, além dos pontos axiais, -1,41 e +1,41) referentes a razão entre a massa de adsorvente por 50 ml de solução (x_1) e o pH (x_2). A faixa de pH (x_2) foi escolhida em meio ácido, porque na literatura os autores encontraram resultados promissores para o comportamento dos adsorventes neste meio. Na faixa da razão (x_1), contém os valores que correspondem as variáveis codificadas de máximo e mínimo, da massa de adsorvente por 50 mL de solução, que visa estudar as menores quantidades possíveis de adsorvente como forma de baratear o processo.

Tabela 1 – Valores das Variáveis codificadas.

Variáveis	Código	Níveis				
		-1	0	+1	-1,41	+1,41
Razão massa de adsorvente (g)/ 50 ml de solução	x ₁	0,5	1,0	1,5	0,29	1,71
pH	x ₂	2,22	3,65	5,00	1,41	5,80

Fonte: Autoria Própria, 2017

A tabela (2) mostra o planejamento experimental aplicado aos dois materiais usados como adsorvente (Vermiculita e Diatomita).

Tabela 2 - Planejamento experimental ampliado em estrela aplicado ao estudo de remoção.

Experimento	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	-1,41	0
9	0	1,41
10	1,41	0
11	0	-1,41

Fonte: Oliveira, 2014.

3.2.2. Preparação da Solução Corante

Foi preparado inicialmente uma solução mãe com concentração de 1000 mg/L do corante azul BF-5G, partindo da mesma, uma nova solução com concentração de 50 mg/L, foi utilizada para execução do planejamento experimental. Ainda, a partir da solução mãe (concentração de 1000 mg/L). As curvas de calibração foram preparadas partindo da solução

mãe. As concentrações foram um total de 5, e a escala foi de 10 a 50 mg/L. Esses valores foram utilizados devido as condições ou quantidades escolhidas na remoção dando seguimento ao previsto na literatura.

3.2.3. Ajuste do pH das Soluções

Com os fatores estudados no planejamento experimental foram ajustados os pHs das soluções com 50 mg/L de corante azul BF-5G. Para ajustar o pH foram usados as seguintes substâncias, hidróxido de sódio (NaOH) diluído e ácido nítrico (HNO₃) concentrado e diluído. O pH foi medido antes, durante e após o ajuste usando o pHmetro, modelo TEC-3MP, marca TECNAL.

3.2.4. Sistema de Banho Finito

As massas foram medidas de acordo com o planejamento experimental em uma balança analítica, com quatro casas decimais, modelo AY220, marca TECNAL, e após o ajuste do pH ser feito para cada ensaio, as soluções foram colocadas em contato com os adsorventes aproximadamente ao mesmo tempo em Erlenmeyers, que em seguida foram postos no sistema de banho finito a uma temperatura constante de 30°C com rotação de 150rpm por um período de 22 horas na Incubadora Shaker SL 222 da marca SOLAB. Após as 22 horas, as amostras foram filtradas em filtro qualitativo para remover o material sólido que ainda estava presente na solução. Por seguinte as amostras foram levadas para serem centrifugadas na centrífuga modelo EEQ – 9004/B, marca EDUTEC durante cerca de 10 minutos, com agitação de 2000 rpm, tendo como objetivo separar totalmente o líquido do material sólido que por ventura esteja presente na amostra.

3.2.4. Análise Espectrofotométrica

As substâncias obtidas após todos os processos já descrito foram então analisadas pela técnica de espectrofotometria na região do visível, em um espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G.

Inicialmente, no espectrofotômetro construiu-se o espectro de absorção, na faixa espectral de 350 a 700 nm, com o objetivo de determinar o comprimento de onda onde é verificada a máxima absorbância para aquela substância. Determinado esse comprimento de onda, foi obtida a curva de calibração utilizando soluções com concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L. Finalmente, com a curva de calibração, pode-se obter a concentração do corante após o tempo de equilíbrio e consequentemente o percentual de remoção. A equação (4) foi usada para calcular a porcentagem de remoção (%Rem) nas diferentes condições e adsorventes estudados neste trabalho:

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (4)$$

Sendo:

C_0 (mg/L) – Concentração inicial do corante;

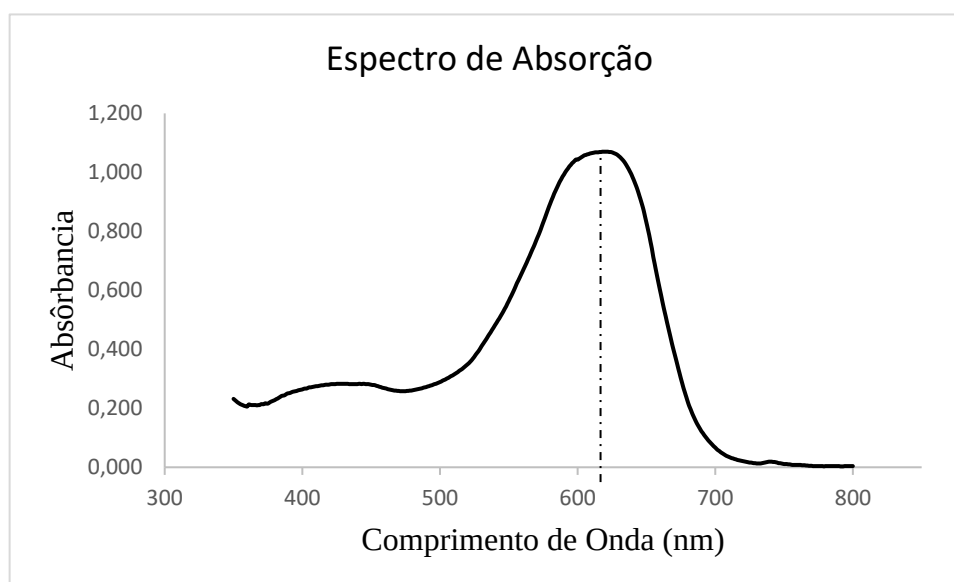
C (mg/L) – Concentração final do corante;

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Obtenção da Curva de Calibração

Para construir a curva de calibração foi necessário determinar o comprimento de onda, onde ocorre a máxima absorbância. Na figura (4) está o gráfico que determinou onde ocorre a máxima absorbância para o Corante Azul BF – 5G, que foi usado para produzir o nosso efluente, que foi de 615 nm.

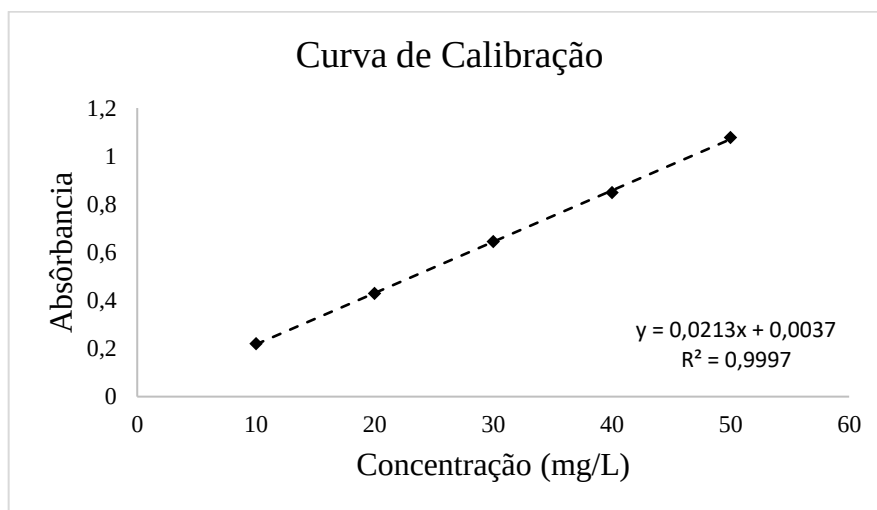
Figura 4 – Espectro de Absorção para o Corante Azul BF – 5G



Fonte: Autoria Própria, 2017

Após determinado o comprimento de onda em que ocorre a máxima absorbância, foi possível então criar a curva de calibração, como mostrado na figura (5), que apresenta o gráfico com a curva de calibração para as concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L. Essa curva foi usada para determinar a concentração das soluções estudadas.

Figura 5 - Curva de Calibração do Corante Azul BF-5G.



Fonte: Autoria Própria, 2017

4.2. Estudo de Remoção do Corante Azul BF-5G

4.2.1. Resultados de Remoção do Corante Azul BF-5G Usando a Diatomita como Adsorvente

Os resultados obtidos em percentagem de remoção, usando o banho finito e a Diatomita como adsorvente para cada condição experimental do planejamento experimental fatorial ampliado em estrela, são apresentados na tabela (3).

Tabela 3 - Valores do percentual de remoção da Diatomita, para o planejamento experimental ampliado em estrela.

Ensaio	x ₁	x ₂	% de Remoção
1	-1	-1	82,79
2	1	-1	97,72
3	-1	1	42,79
4	1	1	64,67
5	0	0	62,79
6	0	0	62,64
7	0	0	61,69
8	-1,41	0	54,06
9	0	1,41	75,37
10	1,41	0	60,25
11	0	-1,41	91,24

Fonte: Autoria Própria, 2017

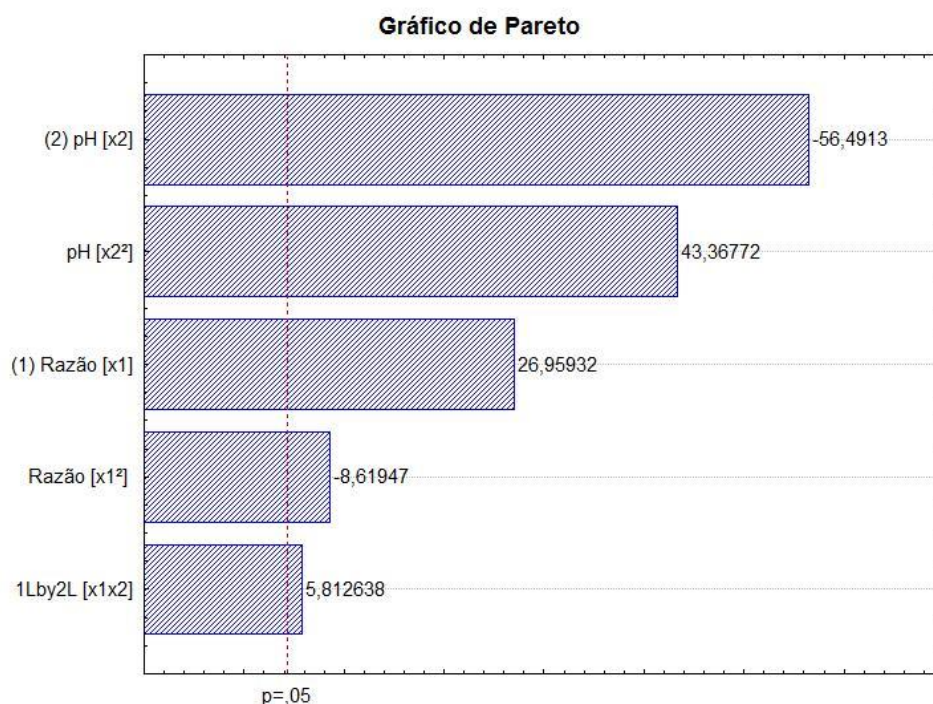
Como observado na Tabela (3), o valor máximo de adsorção do corante BF-5G no ensaio 2, onde foi usado 1,5 g massa de adsorvente para 50 mL de solução de corante com um pH 2,22.

Os dados obtidos foram ainda tratados no *software Statistica 7.0*, onde foi determinado um modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção com os dois fatores analisados, mostrado na Equação (4). Assim, o resultado do modelo matemático, já com os parâmetros determinados pelo programa, é apresentado na Equação (5).

$$\%Rem = 62,3706 + 5,6966X_1 - 11,9369X_2 - 2,1678X_1^2 + 10,9072X_2^2 + 1,7370X_1X_2 \quad (5)$$

A Figura (6) apresenta o gráfico de Pareto, que mostra a influência que as variáveis estudadas no processo causam na percentagem de remoção do corante.

Figura 6 - Gráfico de Pareto para o percentual de remoção do corante azul BF-5G, usando a Diatomita.



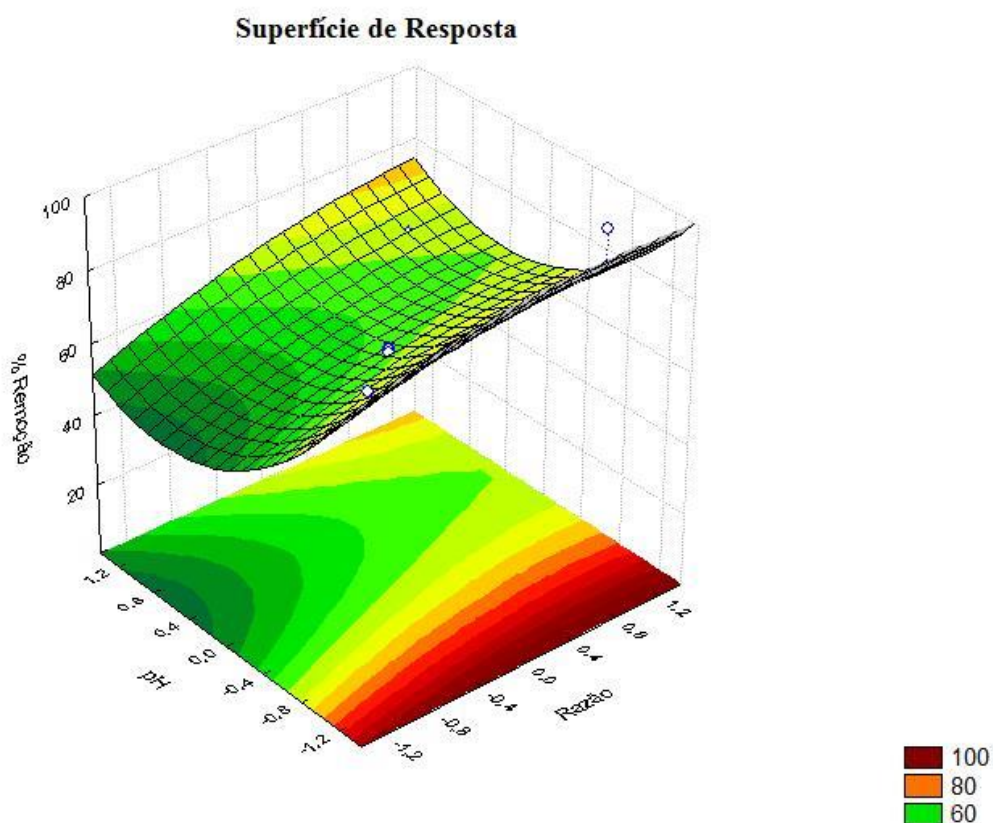
Fonte: Autoria Própria, 2017

Analisando o gráfico de Pareto (Figura 6) percebe-se que todos os termos são significativos estatisticamente, uma vez que todos ultrapassaram a linha de $p = 0,05$. O termo linear para o pH (pH [x2]) e o termo quadrático da razão entre massa de adsorvente por 50 mL de solução (Razão [x1²]) tem influência negativa. Dessa forma, quanto maior o pH da solução e a razão entre massa de adsorvente por 50 mL de solução, menor o percentual de remoção. Já o termo quadrático do pH (pH [x2²]) e o termo linear da razão entre massa de adsorvente por 50 mL de solução (Razão [x1]) são positivos, indicando que quanto maiores os valores destas variáveis, maior o percentual de remoção. Para estas condições, o pH da solução foi o termo mais significativo para o modelo.

Na Figura (7) tem-se o gráfico da superfície de resposta e na Figura 8 as curvas de nível criadas, ambos a partir do modelo estatístico para o planejamento experimental fatorial ampliado em estrela. A superfície de resposta e as curvas de nível nos permite analisar, de uma

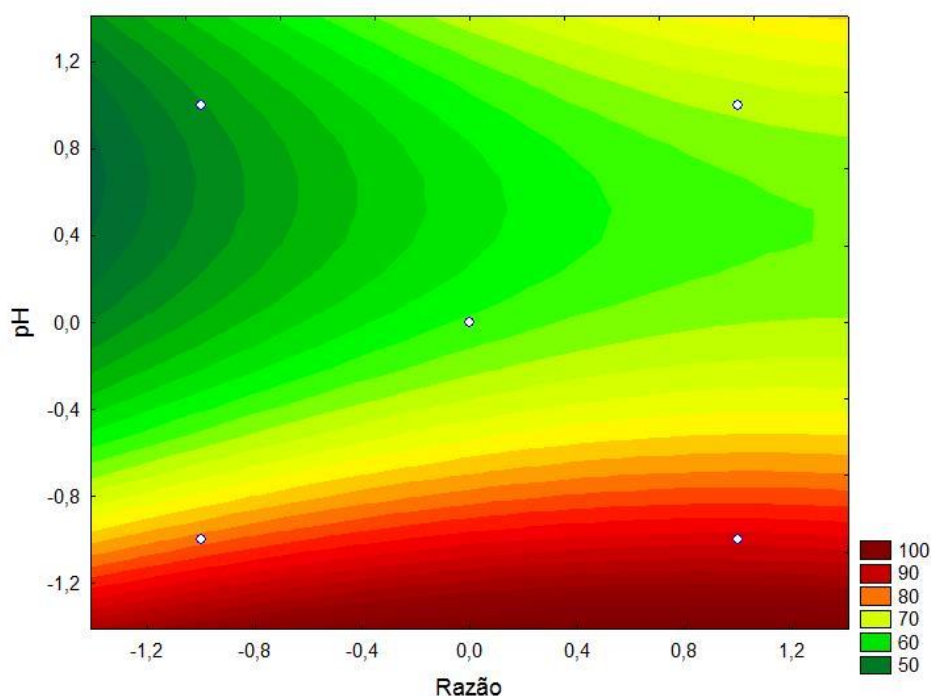
forma mais geral, a influência que a razão entre massa de adsorvente por 50 mL de solução e o pH da solução tem sobre a percentagem de remoção.

Figura 7 - Gráfico da Superfície de Resposta para o percentual de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Diatomita.



Fonte: Autoria Própria, 2017

Figura 8 - Gráfico de contorno para as variáveis descritas no modelo.



Fonte: Autoria Própria, 2017

As figuras 7 e 8, mostram que a porcentagem de remoção de corante aumenta significativamente com a redução do pH da solução. Essa influência maior do pH já era de se esperar, uma vez observado os dados da Figura 5 do gráfico de Pareto. Os pontos que apresentaram menor porcentagem de remoção de corante foram em valores de pH entre 0,5 e 1,0. Já em relação a razão entre a massa de adsorvente por 50 ml de solução nota-se um aumento de forma menos acentuada com o aumento da razão quando comparada com a influência do pH. Os pontos que apresentaram menor porcentagem de remoção de corante foram em valores de pH entre 0,4 e 0,8.

Com o intuito de verificar se o modelo estudado é significativo, preditivo e/ou apresenta falta de ajuste, foi feito uma análise da variância dos resultados encontrados. A Tabela (4) apresenta a análise de variância para as porcentagens de remoção.

Tabela 4 – Análise de Variância para a porcentagem de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Diatomita.

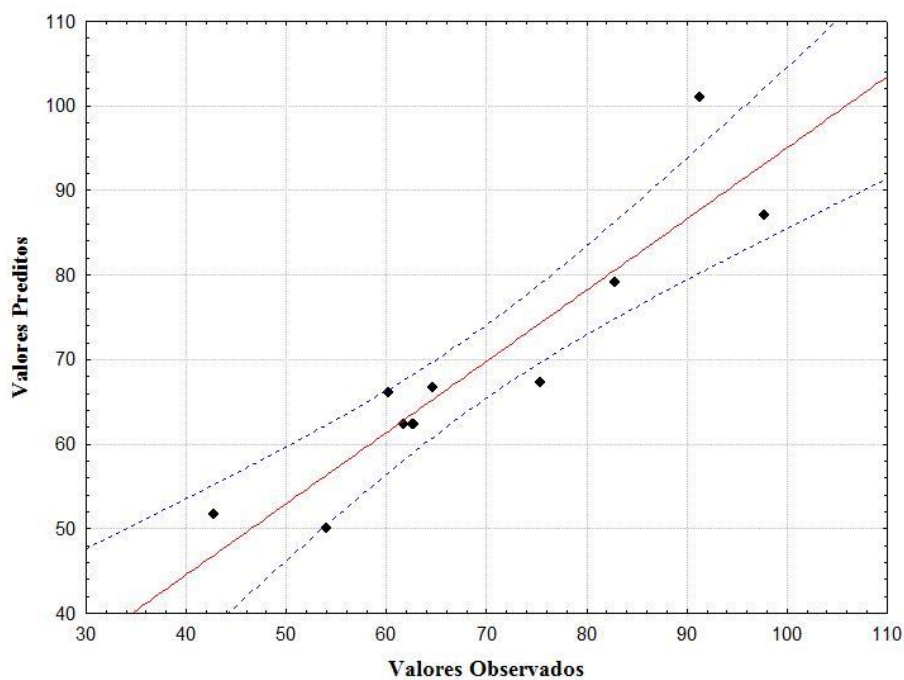
Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado} (95%)	F _{tabelado} (95%)	F _{cal} /F _{tab}
Regressão	2262,07	4	565,52	7,98	4,53	1,76
Resíduos	425,36	6	70,89			
Falta de Ajuste	424,65	4	106,16	297,20	19,25	15,44
Erro puro	0,7144	2	0,36			
Total	2687,43	10				
% de variação explicada:		84,17	%			
% máxima de variação explicável:		99,97	%			

Fonte: Autoria Própria, 2017

Ao analisar a Tabela (4) percebe-se que o modelo apresentou um coeficiente de determinação satisfatório, pois o $R^2 = 0,8417$, com porcentagem de 84,17% da variação total das respostas. Verificando a regressão, o modelo apresenta-se como significativo, uma vez que o $F_{cal} > F_{tab}$, porém o F_{cal} / F_{tab} não é maior que 10 em um dos resultados, assim podemos concluir que o modelo é não preditivo, já que o F_{cal} / F_{tab} é maior que 1 portanto, o modelo não apresenta falta de ajuste e pode ser usado.

Na Figura (9) encontra-se o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha sólida), que apresenta um intervalo de confiança de 95% para o percentual de remoção (área representada pelos traços pontilhados). Observando o diagrama pode-se dizer que a regressão foi estatisticamente significativa, pois os pontos se agrupam em torno da linha de tendência, pode observar-se ainda que a maioria dos pontos estão dentro do limite de confiança. Dois pontos apresentaram-se fora do limite de confiança, podendo indicar um eventual erro experimental. A repetição desses experimentos para checagem poderia melhorar coeficiente de determinação do modelo (R^2).

Figura 9 - Diagrama de Dispersão dos valores preditos em função dos valores calculados.



4.2.2. Resultados de Remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Vermiculita como Adsorvente

Na tabela (5) estão apresentadas as porcentagens de remoção do corante Azul BF-5G por meio do processo de banho finito usando a vermiculita como adsorvente empregando o planejamento experimental fatorial ampliado em estrela.

Tabela 5 - Valores do percentual de remoção da Vermiculita, para o planejamento experimental ampliado em estrela.

Ensaio	x ₁	x ₂	% de Remoção
1	-1	-1	67,20
2	1	-1	84,48
3	-1	1	15,00
4	1	1	35,56
5	0	0	38,38
6	0	0	38,66
7	0	0	36,42
8	-1,41	0	19,41
9	0	1,41	30,96
10	1,41	0	44,01
11	0	-1,41	74,71

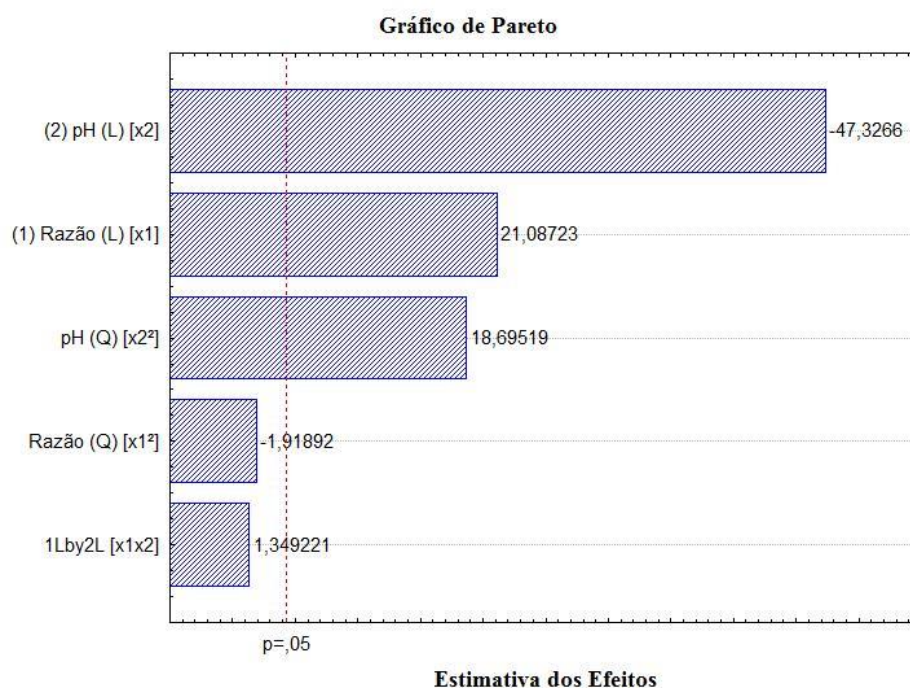
Fonte: Autoria Própria, 2017

A Tabela (5) mostra que a maior porcentagem de remoção aconteceu no ensaio 2, onde foi usado 1,5 g de massa de adsorvente para um volume de 50 ml de corante com pH de 2,22, já a menor porcentagem de remoção foi observada no ensaio 3, onde usou-se 0,5 g de massa de adsorvente para 50 ml de solução com pH 5.

Assim como nos experimentos realizados com a Diatomita como adsorvente os dados também foram tratados no *software Statistica 7.0*, sendo determinado também um modelo matemático que relaciona a porcentagem de remoção com os dois fatores analisados. A representação matemática desse modelo é expressa pela equação (6), onde os termos em negrito não são significativos para o modelo, pois de acordo com a figura (10) que traz o gráfico de Pareto tais variáveis não apresentam influência na porcentagem removida.

$$\%Rem = 37,8187 + 9,0788X_1 - 20,3758X_2 - \mathbf{0,9833X_1^2} + 9,5802X_2^2 + \mathbf{0,8215X_1X_2} \quad (6)$$

Figura 10 - Gráfico de Pareto para o percentual de remoção do corante azul BF-5G, usando a Vermiculita.

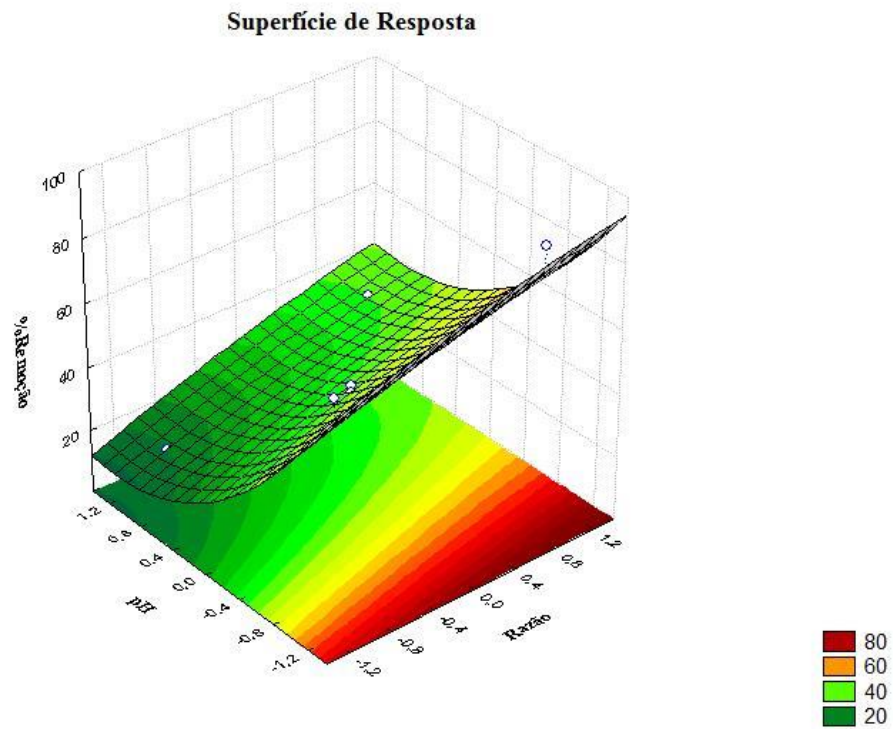


Fonte: Autoria Própria, 2017

O gráfico de Pareto nos revela que assim como falado anteriormente as variáveis quadrática da razão entre a massa de adsorvente e 50 mL de solução (X_1^2) e o termo linear que depende da razão (x_1) e do pH (x_2) não são significativas estatisticamente, pois não ultrapassam a linha de $p = 0,5$. A variável pH linear por ser negativa vai ter um efeito inversamente proporcional no processo de remoção, assim sendo, quando ela aumentar a porcentagem de remoção irá diminuir. Já as variáveis razão linear e o pH quadrático por apresentarem valor positivo se comportam de forma diretamente proporcional com a porcentagem de remoção. Por fim afirma-se que a variável que mais influência no processo também é o pH.

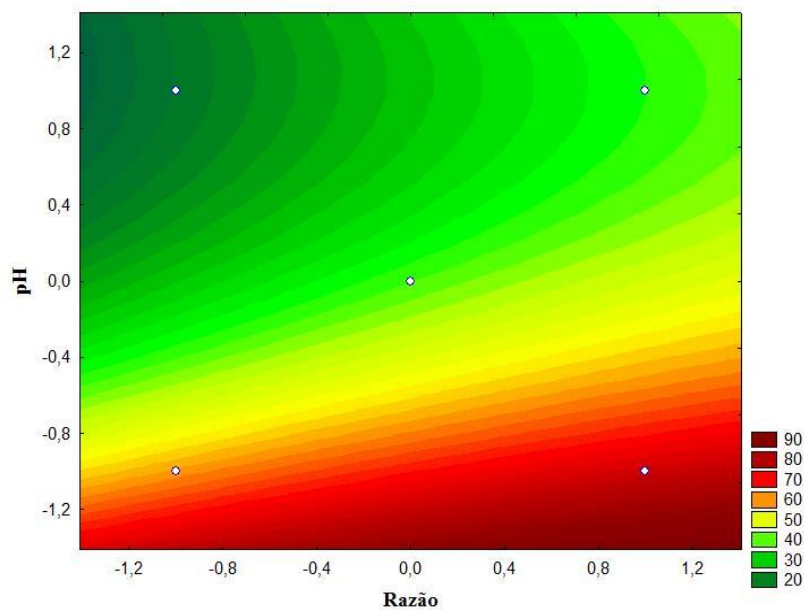
O gráfico de superfície de resposta e suas curvas de nível são mostrados nas Figuras (12) e (13) respectivamente, sendo obtidos para o modelo estatístico fatorial ampliado em estrela. Ambas permitem a análise de forma mais geral a influência da razão de massa de adsorvente para 50 ml e o pH da solução sobre a porcentagem de remoção.

Figura 11 - Gráfico da Superfície de Resposta para percentagem de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Vermiculita.



Fonte: Autoria Própria, 2017

Figura 12 - Gráfico de contorno para as variáveis descritas no modelo.



Fonte: Autoria Própria, 2017

As Figuras (11) e (12) mostram que as melhores porcentagens de remoção foram para pHs baixos como já era de se esperar, visto os resultados do gráfico de Pareto. Já com relação a razão entre a massa de adsorvente e 50 mL de solução, observa-se que com o aumento dessa razão as porcentagens de remoção também subiram, mas como era esperado de forma bem mais tímida, quando comparado com a diminuição do pH, mas de forma mais expressiva que no ensaio feito com Diatomita. Os menores valores de remoção foram vistos para pH entre 0,8 e 1,41.

Para verificar se o modelo é significativo, preditivo e apresenta falta de ajuste a Tabela 6 foi desenvolvida com uma análise da variância dos resultados para que pudesse ser examinado quais condições do modelo.

Tabela 6 – Análise de Variância para a porcentagem de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Vermiculita.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$ (95%)	F_{tabelado} (95%)	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Regressão	4591,08	4	1147,77	20,62	4,53	4,55
Resíduos	333,97	6	55,66			
Falta de Ajuste	331,00	4	82,75	55,80	19,25	2,90
Erro puro	2,9658	2	1,48			
Total	4925,05	10				
% de variação explicada:			93,22	%		
% máxima de variação explicável:			99,94	%		

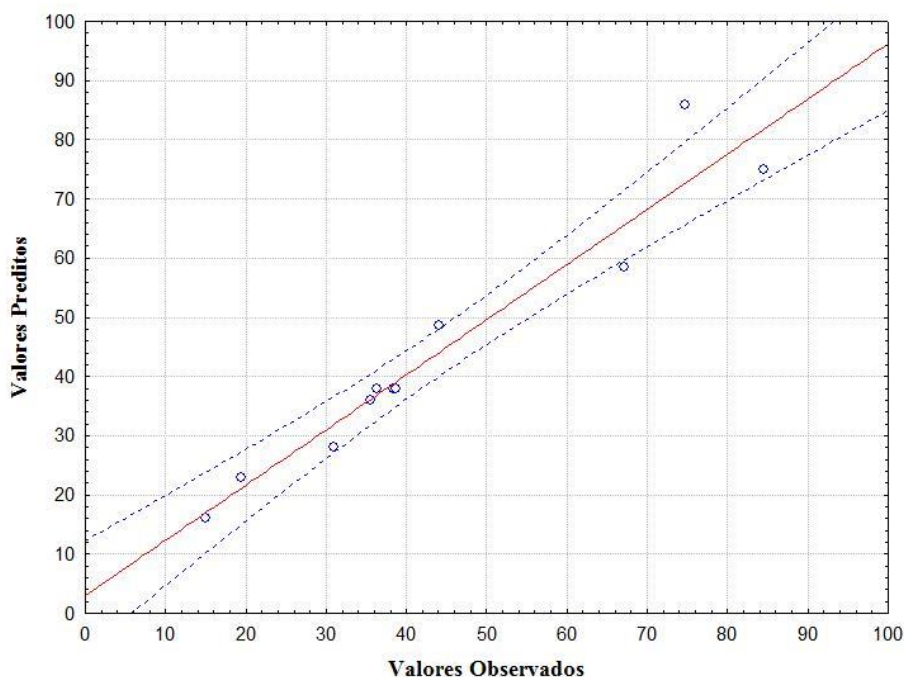
Fonte: Autoria Própria, 2017

A Tabela (6) mostra que o modelo apresentou um coeficiente de determinação satisfatório, pois o $R^2 = 0,9322$, sendo assim, 93,22 das variáveis dependentes conseguem ser explicadas pelos regressores presentes no modelo. Verificando a regressão, o modelo apresenta-se como significativo, uma vez que o $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, porém o $F_{\text{cal}} / F_{\text{tab}}$ não é maior que 10, assim é dito que o modelo é não preditivo, por fim já que o $F_{\text{cal}} / F_{\text{tab}}$ é maior que 1 pode ser observado então que o modelo não apresenta falta de ajuste e pode ser usado.

A Figura (13) mostra o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados (traço pontilhada) e o ajuste da regressão (linha sólida), que apresenta um intervalo de confiança de 95% para o percentual de remoção. Analisando o diagrama

percebe-se que a regressão foi estatisticamente significativa, pois os pontos se agrupam em torno da linha de tendência, pode ser observado ainda, que a maioria dos pontos estão dentro do limite de confiança, qualitativamente falando os pontos apresentam-se menos dispersos que no diagrama de dispersão para a Diatomita como adsorvente.

Figura 13 - Diagrama de Dispersão dos valores preditos em função dos valores calculados.

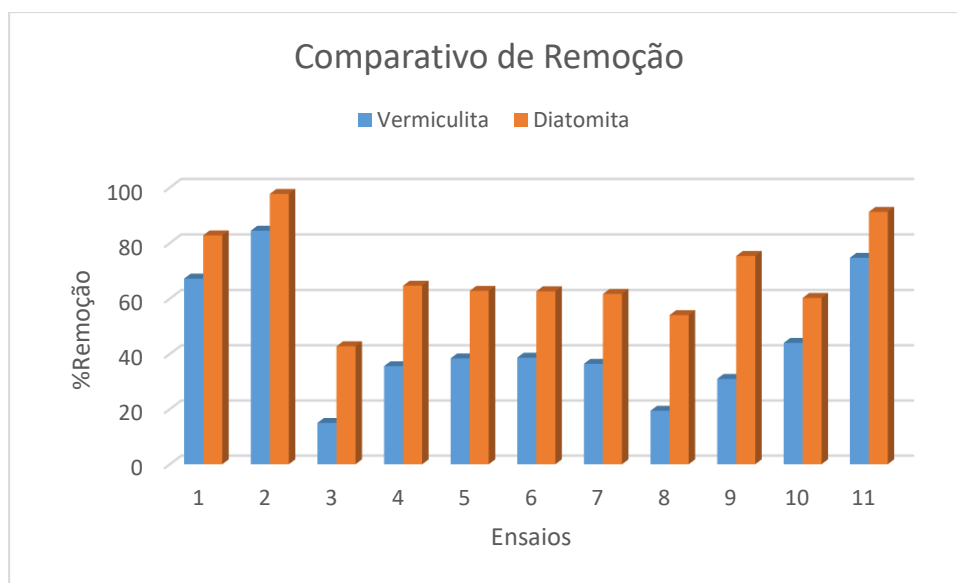


Fonte: Autoria Própria, 2017

4.2.3. Comparação dos Resultados Obtidos da Diatomita e da Vermiculita

Por fim, é interessante poder comparar a capacidade de remoção entre os dois materiais adsorventes usados, na figura (14) o gráfico compara a porcentagem de remoção da Vermiculita e a Diatomita, feita para as mesmas condições de ensaio.

Figura 14 – Gráfico da Porcentagem de Remoção por Ensaio, Vermiculita/Diatomita.



Como é observado no gráfico, em todos os ensaios realizados a Diatomita teve maior capacidade de remoção que a Vermiculita. Para facilitar a análise será fixado uma remoção de aproximadamente 80%, olhando mais uma vez o gráfico percebe-se que no primeiro ensaio a Diatomita consegue remover pouco mais de 80%, usando 0,5 g de massa para 50 mL de solução a um pH de 2,22, já a Vermiculita no segundo ensaio apresentou uma remoção um pouco acima de 80%, usando uma massa de 1,5 g para 50 mL de solução a um pH também de 2,22. Assim percebe-se que a Vermiculita para as mesmas condições de pH necessitou do triplo de massa da Diatomita para ter a mesma capacidade de remoção.

5. CONHECIMENTOS ADQUIRIDOS

Além da revisão da literatura feita, que trouxe conhecimentos teóricos sobre o assunto estudado, esse trabalho proporcionou a oportunidade de ter uma maior vivência de laboratório, desenvolvendo atividades diversas, que possibilitaram o uso de novos equipamentos e conhecimento de novos métodos e procedimento.

Dentre os equipamentos usados destaca-se o espectrofotômetro, sendo considerado um dos equipamentos de laboratório mais usado em investigações analíticas na área biológica e físico-química, considero o mesmo muito importante, pois durante o curso foram escassas as oportunidades de trabalhar com equipamento de tamanha utilidade.

É importante ressaltar também que a vivência de laboratório dos últimos dias serviu ainda para revisar alguns conceitos e técnicas aprendidas durante a graduação. E usar alguns equipamentos indispensáveis em laboratórios que a muito tempo não tinha contato, como o pHmetro e a centrífuga.

E por último ter agregado o conhecimento de um método experimental, que é muito usado no meio da estatística, o planejamento experimental fatorial ampliado em estrela, e poder ter tratado esses dados em um *software* específico para estatística que nunca havia usado o *Statistica 7.0*, que espero ser muito útil na minha carreira profissional.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do planejamento experimental fatorial ampliado em estrela aplicado aos dois adsorventes estudados, pode-se observar que os fatores (razão da massa do adsorvente versus 50 mL de solução e pH) estudados apresentaram um comportamento em percentagem de remoção do corante reativo Azul BF-5G bastante significativo

Para os ensaios feitos com Diatomita, o modelo mostrou-se ajustado e significativo, pois explicou 84,17% da variação total das respostas. Foi verificado que a percentagem de remoção de corante aumenta significativamente com a redução do pH da solução. No que diz respeito a razão entre a massa de adsorvente por 50 ml de solução, o crescimento dessa variável, aumenta a percentagem de remoção de forma menos acentuada que o pH. A máxima remoção do corante reativo Azul BF-5G foi de 97,72% e a remoção mínima foi de 42,79%. Analisando a variância percebe-se que apresentou bons valores entre os observados e os preditos, assim o modelo empregado nesse estudo pode sim ser usado. A Diatomita mostrou ser um bom adsorvente, pois teve uma boa capacidade de remoção além de ser relativamente barata e encontrada em abundância na natureza.

Nos experimentos usando a Vermiculita como adsorvente o modelo também foi significativo, pois 93,22% das variáveis dependentes conseguem ser explicadas. As melhores percentagens de remoção foram para pHs baixos. Com relação a razão entre a massa de adsorvente e 50 mL de solução, quando houve aumento dessa razão a percentagem de remoção também aumentou (valores mais significativos que para a Diatomita), mas de forma menos expressiva comparada a diminuição do pH. A remoção máxima foi de 84,48% e a mínima de 15,00%. Com relação à variância, apresentou valores ainda melhores qualitativamente que a Diatomita, tendo bons valores entre observados e os preditos, podendo o modelo experimental fatorial ampliado em estrela ser usado. Por fim a vermiculita também se mostrou promissora na remoção do corante, além de ser relativamente barata e também apresentar-se em abundância na natureza.

Como visto os dois materiais adsorvente apresentaram-se promissores, tendo a Diatomita apresentado valores de remoção maiores que a Vermiculita, o objetivo do trabalho foi alcançado que era poder encontrar os pontos ótimos de operação, futuramente pretende-se testar essas condições para adsorção de um efluente oleoso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AISLABIE, J. M.; BALKS, M. R.; FOGHT J. M. & WATERHOUSE, E. J. **Hydrocarbon spills on Antarctic soils: effects and management**. Environ. Sci. Technol., 38:12651274, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria nº 09, de 21 de janeiro de 2000. **Portaria Nº 009 de 21 de Janeiro de 2000**. Brasília, DF, Disponível em: <http://www.engellog.com/site-engellog/press/press_information_files/press_brazil_information_files/legislation_mid_fset_files/prod-transp_mid_fset_files/prod-transp_text_files/anp_9_00.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2017.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas da indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado - Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

COSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – **CONAMA.Resolução nº 393**, de 08 de agosto de 2007.

COSTA, S. A. **ESTUDO DE PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO**. 2006. 34 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

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**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

GOMES, A. P. P. **Gestão Ambiental da Água produzida na Indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais**. 2014a. 120f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em Campos de Petróleo**. 2010a. 158f. Tese de Doutorado.

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOTTA, A. R. P. *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Eng Sanit Ambient**, Salvador, v. 18, n. 1, p.15-26, mar. 2013

MORAES, S.C.G. Avaliação do Tratamento de Efluentes de uma Unidade de Refino de Petróleo por Processos Oxidativos Avançados Utilizando Redes Neurais Artificiais. 2012. 94f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, CTG, da Universidade Federal de Pernambuco.

MORAIS, D. R. P. **UTILIZAÇÃO DE TURFA E VERMICULITA HIDROFOBIZADAS COMO ADSORVENTES DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA MOSSORÓ-RN 2015**. 2015. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Centro de Engenharias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.

MORTARI, D. A. *et al.* ESTUDO DO MECANISMO DE DIFUSÃO NA AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA MORFOLOGICA DA DOLOMITA NO PROCESSO DE SORÇÃO DE SO₂. **IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Campina Grande, ago. 2010.

OLIVEIRA, R. C. **ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL 5G USANDO ARGILA CHOCOBOFE**. 2014. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2014.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Calcário e Dolomito**. In: SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed: Cetem, 2008. Cap. 16. p. 363-391.

SILVA, A. P. O. *et al.* **Remoção de íons chumbo (Pb²⁺) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana**. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p.01-106, jun. 2011.

SILVA FILHO, D. I. **PROCESSO DA REINJEÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA NA RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DOS POÇOS DE PETRÓLEO DE CATU/BA, PARA REDUZIR OS RISCOS AMBIENTAIS**. 2013. 49 f. Monografia (Especialização) - Curso de Gestão Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2013.

SIQUEIRA, J. P. S. **Influência da adição de água de produção pré-ozonizada em reator anaeróbio com biomassa imobilizada tratando esgoto sanitário**. 2013. 95f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, da Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2001

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. São Paulo: Blucher, 2008. 416 p.

ZORZAL, C. B. et al. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA DOLOMITA NA PRESENÇA DE DEPRESSORES. **Entmme**, Belo Horizonte, p.182-189, 2011.