AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÓLEO EM MEIOS FILTRANTES USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Aline Mendes Pedra

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Marcio Nele de Souza
Maurício Carvalho Matheus

Rio de Janeiro
Setembro de 2024

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÓLEO EM MEIOS FILTRANTES USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Aline Mendes Pedra

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Marcio Nele de Souza
Maurício Carvalho Matheus

Aprovada por: Prof. Marcio Nele de Souza
Dr. Maurício Carvalho Matheus
Prof. João Paulo Bassin
Prof. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2024

Pedra, Aline Mendes

Avaliação da Cinética de Adsorção de Óleo em Meios Filtrantes Usados no Tratamento de Água Produzida / Aline Mendes Pedra. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XVI, 108 p.; 29,7 cm.

Orientadores: Marcio Nele de Souza

Maurício Carvalho Matheus

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 72-77.

1. Água produzida. 2. Meios filtrantes. 3. Teste cinético de adsorção. I. de Souza, Marcio Nele *et al*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças e me sustentado para que eu concluísse mais um ciclo da minha vida.

Aos meus pais, Gilberto e Márcia, por todo o apoio que me deram, a confiança que depositaram em mim e por terem embarcado nesse sonho comigo. Obrigada por todo amor e sacrifício que fizeram por mim. Agradeço também ao meu irmão, Gilberto Júnior, por toda a compreensão, carinho e companheirismo de sempre. Sem vocês eu não conseguiria.

Aos meus avós, tios e primos pelo incentivo e pelo apoio que me deram durante esses anos e por sempre acreditarem que eu seria capaz de alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos de vida que estão comigo em todos os momentos, especialmente Carolina, Mariana e Estella com quem compartilhei mais de perto as vitórias e anseios dessa jornada.

À minha turma do mestrado, com quem dividi todas as alegrias e aflições nessa trajetória e que me apoiaram, ajudaram e foram ombro amigo sempre que precisei. Em especial, Andrezza, Carol e Paula Cíntia que estiveram do meu lado nos trabalhos e surtos do dia a dia.

Aos meus amigos do LabPol, pela parceria e apoio, não só na pesquisa como na vida. Pelos almoços que muitas vezes foram o alívio do dia. Principalmente, ao Fábio, Felipe, Iago, Ronney e Stephany por me ajudarem com os experimentos e por tornarem meus dias mais leves com conversas, brincadeiras e risadas.

Ao Prof. Dr. Marcio Nele e ao Dr. Maurício Matheus pela orientação, ensinamentos e suporte ao longo da pesquisa. Aos professores Dr João Paulo Bassin e Dra Márcia Dezotti pelo apoio e colaboração durante todo o projeto.

À CAPES e FAPERJ pelo auxílio financeiro que foram essenciais para a minha permanência e dedicação integral ao mestrado.

À UFRJ pela educação gratuita e de qualidade.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a minha trajetória no mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÓLEO EM MEIOS FILTRANTES USADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Aline Mendes Pedra

Setembro/2024

Orientadores: Marcio Nele de Souza
Maurício Carvalho Matheus

Programa: Engenharia Química

A filtração em profundidade é uma das principais tecnologias empregadas no tratamento terciário de águas produzidas, retendo óleo e sólidos por meio de diversos mecanismos. A fim de compreender a importância do mecanismo de adsorção, neste trabalho foram realizados experimentos em bancada de adsorção de petróleo contido na água produzida sintética em meios filtrantes diversos. Foram utilizadas duas concentrações de petróleo (50 mg/L e 95 mg/L) e oito meios filtrantes, tradicionais e não-convencionais: casca de noz, casca de noz pecan, endocarpo de coco macaúba, zeólita, diatomita, meio granular sintético, meio esponjoso sintético e meio esponjoso natural. Além disso, foram feitas caracterizações dos meios filtrantes e análise de importância, que relacionou as características dos materiais com os resultados de adsorção inicial e máxima. Os testes de adsorção obtiveram porcentagens de remoção altas para todos os meios filtrantes, entre 60 e 92%. Para as duas águas produzidas sintéticas estudadas, a eficiência na remoção de óleo foi semelhante quando utilizado o mesmo meio. O modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda ordem foi o melhor ajuste para a maioria dos testes realizados. A análise de importância mostrou que há uma relação entre oleofilicidade e hidrofobicidade com os resultados de adsorção encontrados.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF THE ADSORPTION KINETICS OF OIL ON FILTER MEDIA USED IN PRODUCED WATER TREATMENT

Aline Mendes Pedra

Setembro/2024

Advisors: Marcio Nele de Souza
Maurício Carvalho Matheus

Department: Chemical Engineering

Depth filtration is one of the primary technologies employed in the tertiary treatment of produced waters, retaining oil and solids through various mechanisms. In order to comprehend the significance of the adsorption mechanism, this study conducted experiments on a bench scale for the sorption of oil from synthetic produced water using various filtration media. Two concentrations of oil (50 mg/L and 95 mg/L) and eight different filter media, both traditional and unconventional, were utilized: walnut shell, pecan shell, macauba coconut endocarp, zeolite, diatomite, synthetic granular media, synthetic sponge media, and natural sponge media. Additionally, the filter media were characterized and an importance analysis was conducted, correlating material characteristics with initial and maximum adsorption results. The adsorption tests achieved high removal percentages for all media, ranging from 60% to 92%. For the two synthetic produced waters studied, the oil removal efficiency was similar when the same medium was used. The pseudo second order kinetic adsorption model provided the best fit for the majority of the tests conducted. The importance analysis revealed relationships between oleophilicity and hydrophobicity with the observed sorption outcomes.

Sumário

1 Introdução 1
2 Revisão bibliográfica 3
2.1 Água produzida 3
2.1.1 Histórico brasileiro 4
2.1.2 Composição 7
2.1.2.1 Compostos inorgânicos 7
2.1.2.2 Compostos orgânicos 9
2.1.3 Disposição final 12
2.1.4 Tratamento 12
2.1.4.1 Filtração em profundidade 13
2.1.4.1.1 Adsorção 14
3 Metodologia 19
3.1 Caracterização do óleo 19
3.1.1 SARA 19
3.1.2 Densidade absoluta e viscosidade 19
3.1.3 Tensão superficial e interfacial 20
3.2 Caracterização dos meios filtrantes 20
3.2.1 Preparação do meio filtrante 22
3.2.2 Estereoscopia e análise de imagens 22
3.2.3 Área específica e volume específico de poros 23
3.2.4 Espectroscopia FTIR 23
3.2.5 Análise elementar CHN 24
3.2.6 Densidade absoluta 24
3.2.7 Densidade aparente 24
3.3 Preparo da água produzida sintética 24
3.4 Caracterização da água produzida sintética 27
3.4.1 Teor de Óleos e Graxas (TOG) 28
3.4.1.1 Absorção de infravermelho (Eracheck X) 28
3.4.1.2 Espectrofotometria de luz visível 29
3.4.2 Tamanho médio de gotas de óleo e distribuição de tamanho 29

3.4.3 Estabilidade da emulsão 29
3.5 Ângulo de contato com água ou óleo 30
3.6 Testes cinéticos de adsorção 31
3.6.1 Cinética de adsorção 32
3.6.2 Análise de importância 32
4 Resultados e discussão 33
4.1 Caracterização do óleo 33
4.2 Caracterização dos meios filtrantes 35
4.3 Caracterização da água produzida sintética 45
4.4 Ângulo de contato com água ou óleo 49
4.5 Testes cinéticos de adsorção 50
4.5.1 Análise de importância 66
5 Conclusão 70
6 Referências Bibliográficas 72
7 Apêndice I: Experimentos inconclusos 78
7.1 Ângulo de contato com óleo em salmoura 78
7.2 Saturação e dessorção de óleo nos meios filtrantes 79
7.2.1 Saturação por imersão em óleo 81
7.2.2 Saturação a partir de meio virgem 83
8 Apêndice II: Gráficos adicionais 89
8.1 Distribuição de tamanho das partículas dos meios filtrantes 89
8.2 Gráficos dos modelos cinéticos 94
9 Apêndice III: Códigos do *Python* 103
9.1 Estimação de parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem 103
9.2 Estimação de parâmetros da cinética de Elovich 105
9.3 Análise de importância 106

Lista de figuras

Figura 1: Produção de petróleo e água produzida no Brasil. 5
Figura 2: Produção de petróleo e água produzida nos diferentes tipos de poços, (a) terrestres, (b) marítimos pós-sal e (c) marítimos pré-sal, até o ano de 2023. 6
Figura 3: Meios filtrantes: (a) CN, (b) CNP, (c) EC, (d) ZE, (e) DI, (f) MGS, (g) MES, (h) MEN. 21
Figura 4: Processamento da CNP: antes (a) e depois (b) da moagem e peneiração. 22
Figura 5: Fase orgânica após a extração de óleo comprometida por fase intermediária: parcialmente (a) e totalmente (b) proveniente de maior quantidade de SDS. 25
Figura 6: Emulsificação do óleo em salmoura para a formação da APS. 26
Figura 7: Óleo aderido no béquer (a) e na haste do Turrax (b) após preparo da APS. 27
Figura 8: Amostras após extração de óleo com ciclohexano: fase oleosa acima e fase aquosa abaixo. 28
Figura 9: Composição de SARA do óleo na formulação de água produzida sintética. 33
Figura 10: Densidade do óleo em diferentes temperaturas. 34
Figura 11: Viscosidade do óleo em diferentes temperaturas (a) e correlação entre os dados experimentais com a viscosidade em escala logarítmica (b). 35
Figura 12: Diâmetro de Heywood médio de cada meio filtrante. 37
Figura 13: Área específica e volume específico de poros dos meios filtrantes. 38
Figura 14: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para CN. 39
Figura 15: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para CNP. 39
Figura 16: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para EC. 40
Figura 17: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para ZE. 40
Figura 63: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para DI. 41
Figura 64: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para MGS. 41
Figura 65: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para MES. 42
Figura 66: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para MEN. 42
Figura 14: Porcentagem mássica de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos meios filtrantes. 43
Figura 15: Densidade absoluta dos meios filtrantes. 44

Figura 16: Densidade aparente dos meios filtrantes. 44
Figura 17: Distribuição de tamanho de gotas de óleo na APS 50. 45
Figura 18: Distribuição de tamanho de gotas de óleo da APS 95. 46
Figura 19: Classificação das emulsões de acordo com TSI por tempo. 48
Figura 20: Ângulo de contato dos meios filtrantes com água e com óleo. 49
Figura 21: Testes cinéticos de adsorção de óleo na CN com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 51
Figura 22: Testes cinéticos de adsorção de óleo na CNP com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 51
Figura 23:Testes cinéticos de adsorção de óleo no EC com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 52
Figura 24:Testes cinéticos de adsorção de óleo na ZE com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.. 52
Figura 25: :Testes cinéticos de adsorção de óleo na DI5 com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 53
Figura 26: Teste cinético de adsorção de óleo na DI7 com TOG inicial de 50 mg/L. 53
Figura 27:Testes cinéticos de adsorção de óleo no MGS com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 54
Figura 28:Testes cinéticos de adsorção de óleo no MES com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 54
Figura 29: Testes cinéticos de adsorção de óleo no MEN com TOG inicial de 50 e 95 mg/L. 55
Figura 30: Percentual das adsorções máximas de cada teste cinético. 56
Figura 31: Massa máxima de óleo adsorvida por massa (a) e volume (b) de meio filtrante.57
Figura 32: Formação de fase intermediária entre as fases orgânica e aquosa das amostras após extração com ciclohexano dos testes de adsorção do EC com APS 50 (a) e com APS 95 (b). 58
Figura 33: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para CN 50 (a) e CN 95 (b). 59
Figura 34: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para CNP 50 (a) e CNP 95 (b). 59
Figura 35: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para EC 50 (a) e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para EC 95 (b). 60

Figura 36: Dados experimentais e modelo cinético de Elovich para ZE 50 (a) e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para ZE 95 (b). 60
Figura 37: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para DI5 50 (a) e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para DI5 95 (b). 61
Figura 38: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para DI7 50. 61
Figura 39: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para MGS 50 (a) e MGS 95 (b). 62
Figura 40: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para MES 50 (a) e MES 95 (b). 62
Figura 41: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para MEN 50 (a) e MEN 95 (b). 63
Figura 42: Análise de importância das características dos meios filtrantes sobre os resultados de adsorção inicial e máxima, por volume (a) e massa (b) de meio. 67
Figura 43: Análise de importância das características dos meios filtrantes não-esponjosos sobre os resultados de adsorção inicial e máxima por massa de meio. 68
Figura 44: Amostra da CN na análise de ângulo de contato em salmoura antes (a) e após (b) contato com a gota de óleo. 79
Figura 45: Aparato experimental utilizado nos testes de saturação. 80
Figura 46: CN e óleo aglomerados após saturação por imersão em óleo e tentativa de lavagem para remoção do excesso de fluido. 83
Figura 47: Análise de estabilidade de APS com diferentes concentrações de SDS. 84
Figura 48: TOG das amostragens de entrada e saída do primeiro teste de saturação a partir de meio virgem. 85
Figura 49: TOG das amostragens de entrada e saída do segundo teste de saturação a partir de meio virgem. 87
Figura 50: Distribuição de tamanho das partículas de CN. 89
Figura 51: Distribuição de tamanho das partículas de CNP. 90
Figura 52: Distribuição de tamanho das partículas de EC. 90
Figura 53: Distribuição de tamanho das partículas de ZE. 91
Figura 54: Distribuição de tamanho das partículas de DI5. 91

Figura 55: Distribuição de tamanho das partículas de DI7. 92
Figura 56: Distribuição de tamanho das partículas de MGS. 92
Figura 57: Distribuição de tamanho das partículas de MES. 93
Figura 58: Distribuição de tamanho das partículas de MEN. 93
Figura 67: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CN 50. 94
Figura 68: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CNP 50. 95
Figura 69: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste EC 50. 95
Figura 70: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo pseudo-segunda ordem (b) ajustados para o teste ZE 50. 96
Figura 71: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de pseudo-segunda ordem (b) ajustados para o teste DI5 50. 96
Figura 72: Dados experimentais e de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste DI7 50. 97
Figura 73: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MGS 50. 97
Figura 74: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MES 50. 98
Figura 75: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MEN 50. 98
Figura 76: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CN 95. 99
Figura 77: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CNP 95. 99
Figura 78: Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste EC 95. 100
Figura 79: Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste ZE 95. 100

Figura 80: Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste DI5 95. 101
Figura 81: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MGS 95. 101
Figura 82: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MES 95. 102
Figura 83: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MEN 95. 102

Lista de tabelas

Tabela 1: Compostos inorgânicos presentes em AP e seus intervalos de concentração. 8
Tabela 2: Compostos orgânicos existentes na AP e seus intervalos de concentração. 10
Tabela 3: Natureza e utilização típica dos meios filtrantes estudados. 21
Tabela 4: Classificação da estabilidade de emulsão de acordo com TSI. 30
Tabela 5: Características morfológicas dos meios filtrantes. 36
Tabela 6: Parâmetros de diâmetro dos meios filtrantes. 37
Tabela 7: Parâmetros de distribuição de diâmetro de gotícula de óleo para as duas formulações utilizadas de água produzida sintética. 46
Tabela 8: Parâmetros e coeficiente de correlação para o ajuste dos dados dos testes de adsorção a modelos cinéticos diversos. Os dados em negrito são referentes aos melhores ajustes. 64
Tabela 9: Medidas do primeiro dia da lavagem de CN após a imersão em óleo durante teste de saturação. 81
Tabela 10: Medidas do segundo dia da lavagem de CN após a imersão em óleo durante teste de saturação. 82
Tabela 11: Extração de óleo da CN do primeiro teste de saturação a partir de meio virgem. 85
Tabela 12: Teste de dessorção da CN do primeiro teste de saturação. 86
Tabela 13: Extração de óleo da CN do segundo teste de saturação. 88

Lista de abreviaturas e siglas

AP	Água produzida
API	*American Petroleum Institute*
APS	Água produzida sintética
APS 50	Água produzida sintética com TOG 50 mg/L ± 10%
APS 95	Água produzida sintética com TOG 95 mg/L ± 10%
CN	Casca de Noz
CN 50	Teste de adsorção com Casca de Noz e TOG de 50 mg/L
CN 95	Teste de adsorção com Casca de Noz e TOG de 95 mg/L
CNH	Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio
CNP	Casca de Noz Pecan
CNP 50	Teste de adsorção com Casca de Noz Pecan e TOG de 50 mg/L
CNP 95	Teste de adsorção com Casca de Noz Pecan e TOG de 95 mg/L
D10	Diâmetro referente ao corte que contém 10% do número total de partículas ou volume
D50	Diâmetro referente ao corte que contém 50% do número total de partículas ou volume
D90	Diâmetro referente ao corte que contém 90% do número total de partículas ou volume
DI	Diatomita
DI5	Diatomita com granulometria nominal entre 0,5 e 1,0 mm de diâmetro
DI5 50	Teste de adsorção com Diatomita com granulometria entre 0,5 e 1,0 mm de diâmetro e TOG de 50 mg/L
DI5 95	Teste de adsorção com Diatomita com granulometria entre 0,5 e 1,0 mm de diâmetro e TOG de 95 mg/L
DI7	Diatomita com granulometria nominal entre 0,7 e 1,7 mm de diâmetro
DI7 50	Teste de adsorção com Diatomita com granulometria entre 0,7 e 1,7 mm de diâmetro e TOG de 50 mg/L
DP	Desvio Padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio

EC	Endocarpo de coco macaúba
EC 50	Teste de adsorção com Endocarpo de coco macaúba e TOG de 50 mg/L
EC 95	Teste de adsorção com Endocarpo de coco macaúba e TOG de 95 mg/L
MEN	Meio Esponjoso Natural
MEN 50	Teste de adsorção com Meio Esponjoso Natural e TOG de 50 mg/L
MEN 95	Teste de adsorção com Meio Esponjoso Natural e TOG de 95 mg/L
MES	Meio Esponjoso Sintético
MES 50	Teste de adsorção com Meio Esponjoso Sintético e TOG de 50 mg/L
MES 95	Teste de adsorção com Meio Esponjoso Sintético e TOG de 95 mg/L
MGS	Meio Granular Sintético
MGS 50	Teste de adsorção com Meio Granular Sintético e TOG de 50 mg/L
MGS 95	Teste de adsorção com Meio Granular Sintético e TOG de 95 mg/L
SARA	Análise das frações de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SDS	Dodecilsulfato de sódio
TOG	Teor de Óleos e Graxas
TSI	Índice de estabilidade *Turbiscan*, do inglês
ZE	Zeólita
ZE 50	Teste de adsorção com Zeólita e TOG de 50 mg/L
ZE 95	Teste de adsorção com Zeólita e TOG de 95 mg/L

1 Introdução

Água produzida (AP) é a água extraída juntamente com os hidrocarbonetos - líquidos e gasosos - dos poços de petróleo. Ela pode ser tanto a água formada no leito rochoso quanto a mistura entre ela e a água que foi injetada no poço para manter o equilíbrio de pressão durante a extração. Hoje, a água produzida é o componente com maior volume extraído dos poços de petróleo, numa média mundial (DARDOR et al., 2021; LEE; NEFF, 2011).

Para o descarte sustentável de água produzida, a regulamentação do CONAMA limita o teor de óleos e graxas (TOG) em uma média mensal de até 29 mg/L, sendo necessário tratar a água produzida. O tratamento consiste, geralmente, em três etapas, sendo o tratamento terciário responsável por reduzir a turbidez, a concentração de gotículas de óleo emulsionadas e outros contaminantes dissolvidos que ainda permaneceram na água produzida (AMAKIRI et al., 2022).

A filtração em profundidade é um processo consolidado no tratamento terciário de água produzida por ter bom desempenho e menor custo de implementação. Porém, a literatura ainda carece de estudos mais aprofundados sobre os mecanismos de separação que ocorrem nesse processo (KASHAEV; LEE, 2010; SOKOLOVIC *et al*., 2018).

Portanto, a pesquisa em questão visou ampliar os conhecimentos sobre um dos importantes mecanismos no processo de filtração em profundidade: a adsorção de óleo em meios filtrantes. Foram estudados, comparativamente, meios de filtração tradicionais e emergentes, investigando as relações entre características diversas dos meios e seus desempenhos na adsorção de óleo. Para isso, foram realizados testes cinéticos de adsorção de petróleo, em batelada e bancada, com os seguintes materiais: casca de noz (CN), casca de noz pecan (CNP), endocarpo de coco macaúba (EC), zeólita (ZE), diatomita (DI), meio granular sintético (MGS), meio esponjoso sintético (MES) e meio esponjoso natural (MEN).

Os ensaios foram realizados com água produzida sintética (APS), composta por água, cloreto de sódio, óleo bruto e surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS). De modo a melhorar a reprodutibilidade e obter semelhança com a água produzida extraída nos poços de petróleo, foi desenvolvido um procedimento de preparo da água produzida em bancada.

Para a caracterização do óleo cru empregado, foram realizadas análises de densidade; viscosidade; teor de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA); e tensão

interfacial. Já para a caracterização dos meios filtrantes, foram realizados testes de densidade, volume específico de poros, área específica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, FTIR), análise elementar CHN, ângulo de contato com água e óleo e análises morfológicas. Para a água produzida, foram realizadas análises de distribuição de tamanho das gotículas de óleo disperso e estabilidade da emulsão.

Para construção das curvas cinéticas de adsorção, foram agitados vários frascos paralelamente, por durações diferentes, com meio granular e APS. Foram testadas duas concentrações iniciais de TOG (50 mg/L ± 10% e 95 mg/L ± 10%) e o TOG final foi aferido ao término da agitação em cada frasco. Com os resultados dos testes de adsorção, foi possível analisar o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich.

Por fim, para a avaliação da relação entre as características dos meios filtrantes e os resultados das sorções, foi realizada uma análise de importância das características e as adsorções inicial e máxima de cada teste.

Dessa forma, esta monografia foi dividida em 5 capítulos. O capítulo 2 compreende a revisão bibliográfica com a definição de água produzida; um breve histórico do Brasil; a composição, a disposição e o tratamento de água produzida; e o cenário atual da água produzida no Brasil e no mundo. O capítulo 3 apresenta a metodologia detalhada de cada experimento realizado, enquanto no capítulo 4 são discutidos os resultados e as análises efetuadas. Finalmente, no capítulo 5 encontram-se as conclusões do trabalho e as propostas de trabalhos futuros. Há, ainda, dois apêndices que contém os gráficos das distribuições de tamanho das partículas dos meios filtrantes, espectroscopia FTIR, testes de adsorção e modelos cinéticos e os códigos Python utilizados para a estimação dos parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem e de Elovich, assim como para a análise de importância.

2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados o conceito, um breve retrospecto no país, a composição, a disposição final e o tratamento, assim como a contextualização da água produzida no Brasil e no mundo.

2.1 Água produzida

Os reservatórios de petróleo são compostos naturalmente por gás, óleo bruto e água. Essa água é chamada de água de formação por ser a água formada no leito rochoso. Ao longo das extrações de petróleo, um dos métodos de recuperação de óleo é a injeção de água para que o equilíbrio de pressão seja mantido e, consequentemente, o óleo continue sendo impulsionado para o exterior dos poços. Durante a produção de petróleo, ocorre uma diminuição da pressão no reservatório que faz com que a água do reservatório também seja trazida à superfície. Essa água extraída juntamente com os hidrocarbonetos, líquidos e gasosos, dos poços de petróleo é denominada água produzida. Ela pode ser tanto a água de formação quanto a mistura entre ela e a água que foi injetada no poço (NEFF, 2002; TELLEZ; NIRMALAKHANDAN; GARDEA-TORRESDEY, 1995).

O volume de água nos poços depende de diferentes fatores, como a estrutura do reservatório, o tempo de produção do poço, a água produzida reinjetada e a região de produção. A quantidade de água produzida extraída dos poços de petróleo tem aumentado conforme o tempo de produção dos campos, ou seja, conforme o amadurecimento dos poços (KAUR *et al.*, 2009; TELLEZ; NIRMALAKHANDAN; GARDEA-TORRESDEY, 1995). Atualmente, a água produzida representa o maior volume extraído dos poços, sendo em média extraídos entre 3 e 4 barris de água produzida para cada barril de petróleo no mundo, o que ressalta a importância de seu descarte apropriado (DARDOR *et al*., 2021; LEE; NEFF, 2011). Segundo bp (2022), foram produzidos cerca de 89,9 milhões de barris de petróleo por dia no ano de 2021, logo estima-se que foram extraídos entre 269,6 milhões e 359,5 milhões barris de água produzida por dia no mundo.

2.1.1 Histórico brasileiro

O petróleo foi descoberto no Brasil ainda no século XIX, o primeiro registro sobre exploração de petróleo foi em 30 de novembro de1864. Porém, somente em 1941, o país iniciou a produção do seu primeiro campo de petróleo comercialmente viável, Candeias no estado da Bahia (GOV.BR, 2024).

Os dados de produção de petróleo passaram a ser reportados, então, em 1941 e os de água produzida apenas a partir de 1960. Como esperado, a quantidade de água produzida aumentou com o tempo e o amadurecimento dos poços. Entretanto, a relação água/óleo se manteve abaixo de 1 até 2003 devido ao início da produção de poços *offshore*, ou seja, poços marítimos. Essa relação aumentou até o ano de 2016, quando a produção dos novos poços *offshore* de pré-sal passaram a ter um volume de produção expressivo e com baixo teor de água produzida, o que fez com que a relação voltasse a diminuir (GOV.BR, 2024). Isso pode ser observado na Figura *1*, que contém o histórico de produção de petróleo e água produzida no Brasil no decorrer dos anos.

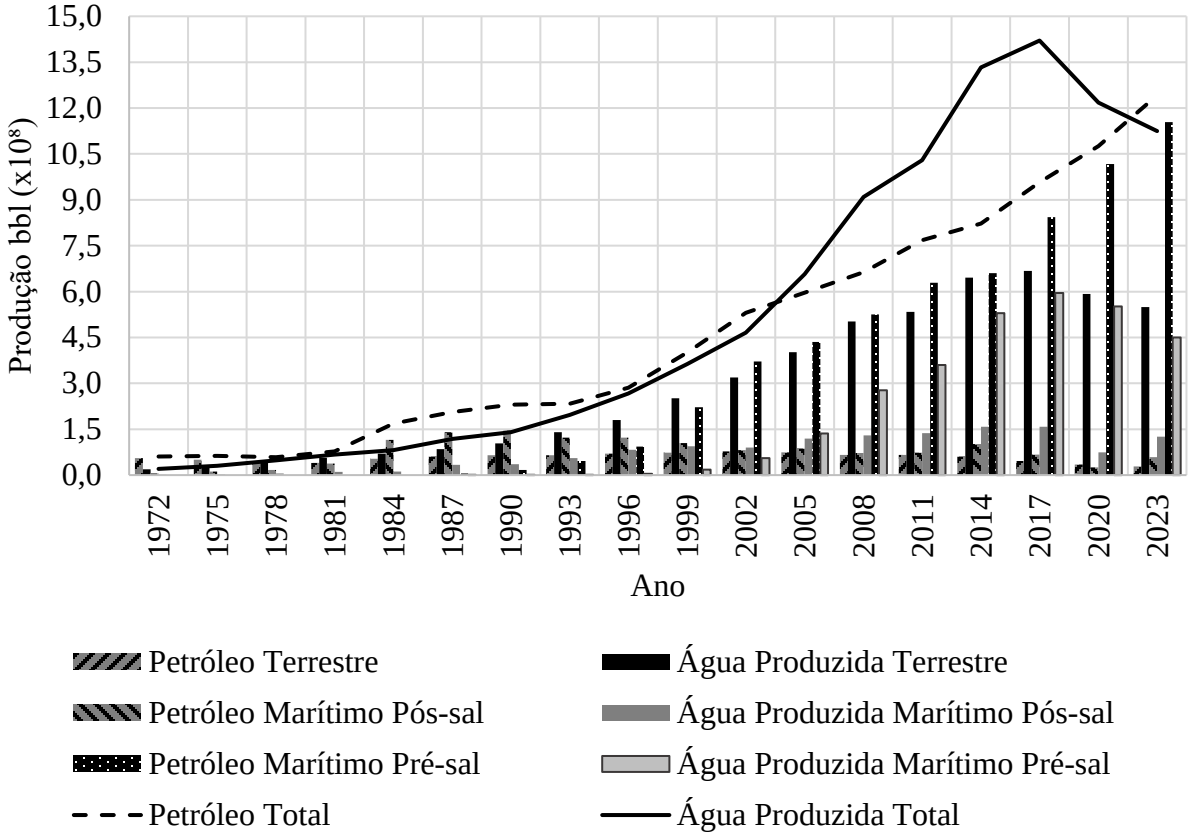

Figura 1: Produção de petróleo e água produzida no Brasil.

Fonte: Autoria própria a partir de gov.br, 2024.

Ao analisar a produção de cada um dos diferentes tipos de poços - terrestres, marítimos pós-sal e marítimos pré-sal – observa-se o aumento do volume de água produzida, como mostrado na Figura *2*.

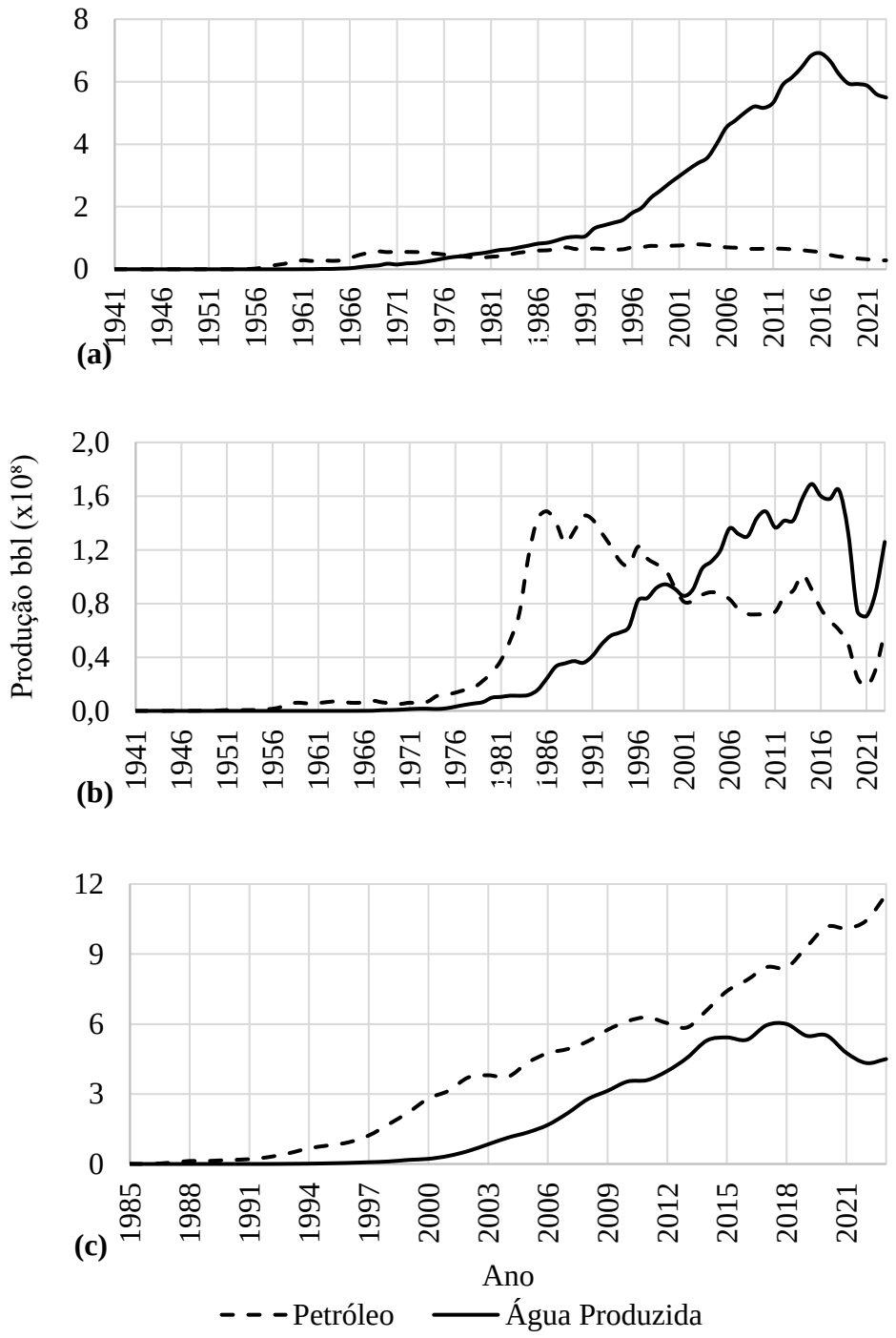

Figura 2: Produção de petróleo e água produzida nos diferentes tipos de poços, (a) terrestres, (b) marítimos pós-sal e (c) marítimos pré-sal, até o ano de 2023.

Fonte: Autoria própria a partir de gov.br, 2024.

No Brasil, em 2023, a quantidade de petróleo extraído foi maior que a de água produzida, com a relação água/óleo de 0,91. Isso se deve ao baixo percentual de água produzida advinda dos poços de petróleo do pré-sal, como observado na Figura *2* (c). E essa relação já aumentou nos primeiros dois meses do ano de 2024, com o valor de 1,04, o que denota um volume maior de água produzida quando comparado ao de petróleo (GOV.BR, 2024). Entretanto, essa relação, apesar de colocar o Brasil em um contexto mais favorável que a média mundial, faz com que aumente a preocupação com os próximos anos, quando os poços marítimos pré-sal amadurecerem e houver um aumento expressivo no volume de água produzida.

2.1.2 Composição

A água produzida não possui uma composição global, suas características dependem de diversos fatores como a localização e a idade do reservatório, a qualidade dos hidrocarbonetos e a composição da água injetada nos poços até o momento da extração. As condições de temperatura e pressão do reservatório influenciam diretamente na solubilidade de sais e compostos orgânicos na água (ADHAM *et al*., 2018; AMAKIRI *et al*., 2022).

Os principais compostos inorgânicos e orgânicos presentes na água produzida estão detalhados a seguir.

2.1.2.1 Compostos inorgânicos

A AP é constituída pela água de formação, em maior quantidade, e pelas substâncias injetadas nos reservatórios. Sendo assim, os compostos inorgânicos presentes na AP são os mesmos presentes nos seus fluidos de origem (LEE; NEFF, 2011; LIU *et al*., 2021). Os compostos inorgânicos e suas concentrações estão apresentados na Tabela *1*, que foi construída a partir de diversos dados compilados, dos quais foram extraídos os limites mínimo e máximo de cada componente.

Quando a AP advém de poços *offshore*, o cloro e o sódio são os compostos inorgânicos com maior concentração (LEE; NEFF, 2011; LIU *et al*., 2021).

Tabela 1: Compostos inorgânicos presentes em AP e seus intervalos de concentração.

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
Cloro (Cl)	0	270.000
Sódio (Na)	0	150.000
Cálcio (Ca)	0	74.000
Sulfato (SO_4^{2-})	0	15.000
Bicarbonato (HCO_3^-)	77	15.000
Estrôncio (Sr)	0	6.250
Magnésio (Mg)	0,9	6.000
Potássio (K)	24	4.300
Bário (Ba)	0	1.740
Bromo (Br)	46	1.200
Ferro (Fe)	0,1	1.100
Carbonato (CO_3^{2-})	30	450
Alumínio (Al)	0,4	410
Nitrogênio amoniacal	10	300
Lítio (Li)	0,038	235
Manganês (Mn)	0,004	175
Arsênio (As)	0,002	151
Boro (B)	5	95
Zinco (Zn)	0,01	35
Chumbo (Pb)	0,002	10,2
Sulfito (SO_3^{2-})	-	10
Níquel (Ni)	<0,08	9,2
Prata (Ag)	<0,001	7
Cobre (Cu)	<0,002	1,5
Cádmio (Cd)	<0,005	1,21
Cromo (Cr)	0,002	1,1
Estanho (Sn)	0	1,1
Paládio (Pd)	0,008	0,88

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
Titânio (Ti)	0,01	0,7
Berílio (Be)	<0,001	0,004
Mercúrio (Hg)	<0,001	0,002

Fonte: AHMADUM *et al*., 2009; AL-GHOUTI *et al*., 2019; ALLEY *et al*., 2011; CLUFF *et al*., 2014; DÓREA *et al*., 2007; GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011; JIMÉNEZ *et al*., 2018; JOHNSEN, 2004; JOHNSON *et al*., 2008; OZGUN *et al*., 2013; RAY; ENGELHARDT, 1992; UTVIK, 1999.

Alguns problemas são relatados devido a presença de determinados compostos inorgânicos. Os íons sulfato e carbonato formam incrustações. O carbonato pode causar incrustações no meio poroso de acordo com a pressão, temperatura e pH (AZIZOV; DUDEK; ØYE, 2021; MAHMOUD *et al*., 2015). O enxofre pode causar corrosão nos equipamentos. Com isso, pode ser necessário a injeção de agentes químicos nos poços, como inibidores de incrustação e de corrosão (LEE; NEFF, 2011; LIU *et al*., 2021).

Além disso, a salinidade também influencia na partição de compostos orgânicos em água. Quando mais alta, a partição é dificultada (DARDOR et al., 2021).

2.1.2.2 Compostos orgânicos

O petróleo bruto se mistura na água durante o processo de produção, assim, os componentes do petróleo são os principais encontrados na água produzida (AZIZOV; DUDEK; ØYE, 2021). Esses componentes se encontram dissolvidos ou dispersos, porém, como a água não possui a capacidade de dissolver todos eles, a maioria se encontra dispersa na água produzida (AHMADUN *et al*., 2009). A tendência da solubilidade dos hidrocarbonetos em água é maior em hidrocarbonetos com menores pesos moleculares (LIU *et al*., 2021). Na Tabela *2* estão os principais componentes orgânicos encontrados na AP, obtidos a partir de vários artigos, cujos valores foram reunidos e verificou-se os limites mínimo e máximo dos compostos.

Tabela 2: Compostos orgânicos existentes na AP e seus intervalos de concentração.

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
Carbono orgânico total	0	38.000
Fenóis	0,001	10.000
Ácidos orgânicos totais	0,001	10.000
Ácido acético	8	5.735
Carbono orgânico dissolvido	1.220	2.600
Glicol	7,7	2.000
Ácido malônico	-	1.540
Benzeno	<0,010	778,51
Ácido fórmico	26	584
Teor de óleos e graxas	2	560
Ácido oxálico	-	495
Etilbenzeno	0,026	399,84
Ácidos alifáticos	1,8	120
Ácido propanoico	36	98
Ácido butanoico	-	46
Ácido pentanoico	-	33
Hidrocarbonetos saturados	17	30
BTEX total	0,73	24,1
Tolueno	<0,010	18
Ácidos benzoicos	0,13	16
C1-ácido benzoico	0,089	16
C2-ácido benzoico	0,043	3,8
C2-naftaleno	0,145	3,21
C1- naftaleno	0,309	2,9
C3-naftaleno	0,056	2,08
m-xileno	0,258	1,29
o-xileno	0,221	1,06
Naftaleno	0,194	0,841
C2-fenantreno	0,014	0,365

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
p-xileno	0,074	0,34
C1-fenantreno	0,017	0,32
C3-fenantreno	0,009	0,27
C2-dibenzotiofeno	0,004	0,12
Fenantreno	0,009	0,11
C1-dibenzotiofeno	0,006	0,103
C3-dibenzotiofeno	0,003	0,089
Fluoreno	0,0041	0,067
Dibenzotiofeno	0,001	0,023
Acenafteno	0,0003	0,015
Criseno	0,0006	0,015

Fonte: AHMADUM *et al*., 2009; AL-GHOUTI *et al*., 2019; ALLEY *et al*., 2011; CLUFF *et al*., 2014; DÓREA *et al*., 2007; GREGORY; VIDIC; DZOMBAK, 2011; JIMÉNEZ *et al*., 2018; JOHNSEN, 2004; JOHNSON *et al*., 2008; OZGUN *et al*., 2013; RAY; ENGELHARDT, 1992; UTVIK, 1999.

Os hidrocarbonetos são os compostos mais perigosos encontrados na AP devido a toxicidade biológica que eles provocam no meio ambiente (GRANT; BRIGGS, 2002). Dentre os aromáticos, há substâncias que são rapidamente biodegradadas até compostos e os produtos de reações desses compostos que são carcinogênicos e teratogênicos. Os fenóis podem causar problemas reprodutivos (JOHNSEN et al., 2004).

Os asfaltenos são compostos que atuam como emulsificantes naturais do petróleo, auxiliando na estabilidade da emulsão por meio da redução da tensão interfacial entre o óleo e a água. As resinas são agentes dispersantes de asfaltenos. Logo, as resinas, na presença de asfaltenos, também aumentam a estabilidade da emulsão (ABDEL-RAOUF, 2012; ZAKI; SCHORLING; RAHIMIAN, 2000).

Ademais, os componentes dos agentes químicos que podem ser utilizados durante a produção dos poços também modificam a composição da água produzida. Os inibidores de corrosão, por exemplo, possuem surfactantes que, além de aumentarem o teor orgânico da água, também contribuem na emulsificação de óleo (DARDOR et al., 2021).

2.1.3 Disposição final

Há dois tipos de disposição final mais comuns, o descarte no mar e a reinjeção nos poços para ajudar na recuperação de petróleo (AHMADUM *et al*., 2009). Para o descarte, há regulamentações ambientais a serem seguidas. Segundo a resolução CONAMA 393/2007, que regulamenta o descarte de água produzida e de processo das plataformas de petróleo *offshore* no Brasil, o limite de concentração média mensal de óleos e graxas na água produzida deve ser de até 29 mg/L, não podendo exceder o limite diário de 42 mg/L.

Para a reinjeção no poço, não há regulamentação, porém é necessário realizar um pré-tratamento para não causar danos nos poços e prejudicar a recuperação do óleo. Os teores de sólidos suspensos e óleos e graxas totais devem ser os menores possíveis para não causar entupimento nas rochas de formação. Gases como oxigênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio devem ser eliminados para que não haja corrosão nas tubulações utilizadas. E ainda é necessário analisar a composição da AP que será reinjetada e a AP do poço para que não haja reação entre os componentes delas que possa trazer algum prejuízo à produção (BADER, 2007; LEE; NEFF, 2011).

2.1.4 Tratamento

Para reduzir os contaminantes e atingir a regulamentação para descarte ou a qualidade requerida para reinjeção, a AP passa por um tratamento. Ele pode ser dividido em três etapas: tratamento primário, secundário e terciário (AMAKIRI *et al*., 2022; SOBOLCIAK *et al*., 2020).

O tratamento primário tem como foco a separação de gotículas de óleo e partículas suspensas da AP. Ele pode ser dividido em dois estágios. No primeiro estágio são, normalmente, utilizados separadores gravitacionais - ou separador API (*American Petroleum Institute*) – e hidrociclones. Nesses processos são removidos os sólidos suspensos mais pesados e as gotas maiores de óleo. Já no segundo estágio, são utilizados flotação ou coagulação e floculação, com o objetivo de remover gotas menores e os sólidos suspensos (JAFARINEJAD, 2016).

O tratamento secundário tem o propósito de remover o óleo dissolvido e outros poluentes orgânicos por meio de processos biológicos. Esse tipo de tratamento utiliza microorganismos que decompõem os contaminantes desejados em gás carbônico, água e metano. Esses processos podem ser aeróbicos ou anaeróbicos e dependem do controle de componentes como oxigênio, nitrogênio e fósforo. Podem ser usados lagoas aeradas, lodo ativado, filtro percolador, reator de biofilme por membrana aerada, entre outros (JAFARINEJAD, 2016).

O tratamento terciário, também conhecido como etapa de polimento, tem como objetivo a redução da concentração de óleo remanescente, turbidez, sólidos solúveis, demanda química de oxigênio, entre outros poluentes que ainda estiverem presentes na AP. Nessa etapa vários processos podem ser utilizados, como eletrodiálise, troca iônica, separação por membranas, processos oxidativos avançados e filtração em profundidade (AMAKIRI *et al.*, 2022; JAFARINEJAD, 2016).

2.1.4.1 Filtração em profundidade

A filtração em profundidade, ou de leito profundo, ou em meio granular, é o tipo de filtração no qual as partículas são retidas por um meio filtrante que são, em sua maioria, granulares. O meio pode ser natural ou sintético. Os meios filtrantes naturais podem ser casca de nozes, espiga de milho, polpa de cana-de-açúcar e fibras de coco, areia, argila, carvão e sílica. Já os sintéticos, são materiais poliméricos de diversos tipos, como PVC, PP, PS, PE e nylon; e são, geralmente, materiais esponjosos usados na filtração em pó, triturados ou moídos. O meio deve ter granulometria que proporcione ao filtro uma área superficial grande, mas que não comprometa o fluxo de água na coluna (KASHAEV; LEE, 2010; SOBOLCIAK *et al*., 2020).

Vários mecanismos de remoção estão presentes no processo da filtração em profundidade. Alguns dos mecanismos de transporte são sedimentação, inércia, difusão e efeito hidrodinâmico. Os mecanismos de fixação dependem das forças superficiais de interação entre as partículas a serem removidas e meio filtrante, como força de van der Waals, interação elétrica de dupla camada, hidratação e adsorção (JEGATHEESAN; VIGNESWARAN, 2005).

Após um período, o leito vai saturando de contaminantes, diminuindo a eficiência da filtração e aumentando a perda de carga através do leito. Por isso, se faz necessário realizar lavagens periódicas em sentido contrário da filtração, chamadas de retrolavagem, com ou sem o auxílio de ar injetado na coluna. Esse processo promove a fluidização do leito granular, fazendo com que os contaminantes sejam desprendidos do meio filtrante e, então, ele possa ser utilizado em outros ciclos de filtração sem que haja necessidade de troca constante (JEGATHEESAN; VIGNESWARAN, 2005; KASHAEV; LEE, 2010).

A filtração em profundidade é comumente utilizada na indústria devido ao seu bom desempenho e menor custo de implementação quando comparado a outros métodos. Além disso, demanda uma pequena área de operação frente a demais equipamentos, o que é uma vantagem para o tratamento em plataformas *offshore.* Porém, os fenômenos de superfície que ocorrem nesse processo são objetos de estudo e necessitam de melhor entendimento para que possibilitem a construção de modelos cinéticos representativos (KASHAEV; LEE, 2010; SOKOLOVIC *et al*., 2018).

2.1.4.1.1 Adsorção

A adsorção é um fenômeno no qual moléculas contidas na fase fluida aderem à superfície do sólido por meio de processos físicos e químicos. O processo de adsorção pode ser dividido em três etapas: difusão externa, difusão interna e fixação do adsorbato (molécula da fase fluida) à superfície do adsorvente (sólido). A difusão externa é a transferência de massa das moléculas do seio do fluido até a interface do sólido. E a difusão interna é a transferência de massa das moléculas para o interior dos poros do sólido (CRITTENDEN; THOMAS, 1998; GHAEDI, 2021).

Quanto ao tipo de interação entre adsorbato e adsorvente, a adsorção poder ser física (fisissorção) ou química (quimissorção). A adsorção física é quando a aderência entre adsorvente e adsorbato ocorre por meio de forças de atração, como a força de Van der Waals. Já a adsorção química é quando ocorre reação química com ligações covalente, iônicas e/ou de hidrogênio. Sendo assim, na quimissorção há uma aderência mais forte e em apenas uma camada, enquanto a fisissorção se dá em camadas multimoleculares como no processo de condensação (GHAEDI, 2021).

O fenômeno oposto a adsorção é a dessorção, em que as moléculas aderidas na superfície do adsorvente retornam ao seio do fluido. A adsorção e a dessorção acontecem concomitante e proporcionalmente em um sistema. Após um determinado tempo de contato, a adsorção e a dessorção atingem o equilíbrio (GHAEDI, 2021).

Alguns fatores afetam a adsorção como a área superficial do adsorvente, o tamanho das partículas dos adsorventes, o tempo de contato, a solubilidade do adsorbato no fluido, o tamanho da molécula do adsorbato em relação ao tamanho dos poros do adsorvente, o pH e a temperatura, entre outros. Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior a adsorção. Quanto menor a partícula de adsorvente, maior a difusão no fluido, fazendo com que as barreiras da transferência de massa sejam superadas com maior facilidade. Após um tempo de contato inicial, inicia-se a adsorção e, após um determinado tempo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, o equilíbrio é atingido e a adsorção se mantém constante. Quanto maior a solubilidade do adsorbato no fluido, maior a dificuldade de separação entre eles para que ocorra a adsorção. Partículas de adsorbato com tamanho que possibilite a difusão nos poros do adsorvente aumentam a adsorção. O pH controla a distribuição de carga na superfície do adsorvente e no adsorbato influenciando na adsorção. A temperatura pode alterar o equilíbrio de adsorção de acordo com a entalpia de adsorção (GHAEDI, 2021).

Para o estudo da cinética de adsorção, há modelos teóricos de equilíbrio de adsorção. As equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich são os modelos mais relacionados com a adsorção de óleo de água produzida na literatura (YOUSEF; QIBLAWEY; EL-NAAS, 2020).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi desenvolvido por Lagergren e descreve a taxa de adsorção de sistemas em fase líquida. A equação diferencial que descreve esse modelo está apresentada na equação 1 (GHAEDI, 2021; MUSAH *et al*., 2022).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (1)$$

Onde:

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

q(t) é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g);

t é o tempo (min);

k_1 é a constante de taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Quando resolvida a equação 1 com a condição de contorno q(t=0)=0, têm-se a equação 2.

$$\ln (q_e - q(t)) = \ln q_e - \frac{k_1}{2{,}303} t \quad (2)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é normalmente associado à adsorção química. A equação 3 é a mais utilizada, tendo sido proposta por Ho em 1995 (GHAEDI, 2021; PLAZINSKI, RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_e - q(t))^2 \quad (3)$$

Onde:
k_2 é a constante de taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Ao integrar a equação 3 com a condição de contorno q(t=0)=0, é obtida a equação 4.

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} \quad (4)$$

O modelo de Elovivh foi proposto por Rodinsky e Zeldovich em 1934 e consegue estimar a transferência de massa na superfície e no seio do fluido. A equação 5 apresenta o modelo na forma diferencial (GHAEDI, 2021; MUSAH *et al*., 2022).

$$\frac{dq(t)}{dt} = \alpha e^{-\beta q(t)} \quad (5)$$

Onde:
α é a taxa inicial de adsorção (mg/(g·min));

β é a constante de dessorção durante o experimento (g/min).

Ao assumir que αβt >> t e aplicar a condição de contorno q(t=0)=0 na equação 5, é obtida a equação 6.

$$q(t) = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t) \quad (6)$$

Al-Zuhairi et al. (2019) estudou as folhas de papiro na remoção de óleo de água produzida real (257,06 ppm de TOG) por adsorção em batelada, com amostras retiradas em diferentes tempos do agitador magnético. A maior remoção de óleo foi de 94,5% com pH igual a 9 e concentração de sorvente de 5000 ppm. A isoterma de Freundlich se ajustou bem aos dados experimentais e a cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Esse trabalho demostrou a eficiência do papiro como biossorvente no tratamento de água produzida.

Ahmed et al. (2020) realizou testes de adsorção com cascas de moringa para remoção de óleo de água produzida real, com TOG de 210 ppm. Os experimentos foram realizados em batelada nas quais amostras de diferentes concentrações de casca de moringa, natural e ativada, permaneceram em agitação por tempos distintos. Esse trabalho relatou os efeitos da quantidade de sorvente utilizada, do tempo de reação e do pH, além de avaliar as isotermas de adsorção construídas a partir dos testes realizados. A remoção de óleo aumentou com o aumento da quantidade de adsorvente e a adsorção seguiu a isoterma de Langmuir. O objetivo desse trabalho foi estudar a casca de moringa como sorvente e mostrou que as cascas de moringa ativadas obtiveram bons resultados, de até 94% de remoção. Isso demostra a capacidade de utilização das cascas de moringa como adsorventes ecologicamente corretos.

Khader et al. (2021) estudou dois tipos de zeólitas, uma natural (clinoptilolita) e uma sintética da marca Sigma-Aldrich, assim como o carvão ativado. Os testes de adsorção foram realizados com água produzida sintética feita com água destilada, 4g/L de bentonita, 0,1 g/L de petróleo bruto e 100g/L de NaCl. Os testes de adsorção mostraram que as eficiências de remoção de óleo, demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez aumentam com o aumento do tempo de contato, a diminuição do pH e em concentrações iniciais menores de óleo e

DQO. O modelo isotérmico de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram os que melhor se ajustaram aos dados dos experimentos de adsorção. O carvão ativado obteve as maiores remoções de óleo, DQO e hidrocarbonetos totais de petróleo, enquanto a zeólita sintética obteve a maior remoção de turbidez.

Os trabalhos citados são de grande importância na avaliação de adsorventes para o tratamento de água produzida, porém não investigam a fundo a relação entre as características dos adsorventes com a capacidade de adsorção de óleo.

3 Metodologia

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados nas caracterizações do petróleo e dos meios filtrantes, no preparo e caracterização da água produzida, na interação dos meios filtrantes com os fluidos e, também, nos testes de adsorção.

3.1 Caracterização do óleo

Neste subcapítulo serão explicitados os procedimentos analíticos empregados nas caracterizações do petróleo que, para simplificação de vocabulário, será chamado apenas de óleo. As seguintes características foram aferidas: SARA; densidade absoluta e viscosidade; e tensões superficial e interfacial.

3.1.1 SARA

A análise das frações de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foi feita seguindo a norma ASTM D2007. Uma alíquota da amostra foi pesada e diluída em solvente orgânico. Essa mistura foi fracionada em coluna de sílica gel para que os componentes fossem eluídos por solventes orgânicos de diferentes polaridades. As frações obtidas de compostos saturados, aromáticos e polares, junção de resinas e asfaltenos, foram evaporadas até secura e quantificadas por gravimetria.

3.1.2 Densidade absoluta e viscosidade

Para a obtenção tanto da densidade quanto da viscosidade do óleo foi utilizado o viscosímetro cinemático SVM 3000 - Anton Paar, segundo a norma ASTM-D445. Inicialmente, foram aquecidos 50 mL de óleo em forno Ethiktechnology a 85 ºC, então foram retirados 6 mL dessa amostra com uma seringa e, após retirar as bolhas de ar, foram injetados 3 mL, de maneira lenta e uniforme, no equipamento. As medidas de densidade e viscosidade são feitas pelo viscosímetro cinemático para diversas temperaturas com apenas uma amostra.

A partir do resultado da densidade absoluta, foi mensurado o grau API pela equação 7:

$$°API = \frac{141{,}5}{\gamma} - 131{,}5 \quad (7)$$

Onde γ é a densidade relativa do óleo em relação à água.

3.1.3 Tensão superficial e interfacial

Uma amostra contendo 30 mL de salmoura (40 g/L de NaCl e 2 mg/L de SDS) foi colocada em um recipiente de vidro e posicionado no Kruss Processor Tensiometer K 100 para que o equipamento fosse calibrado. Após esse procedimento, foi adicionado a esse recipiente 10 mL de óleo e a análise foi iniciada. As medições de tensão superficial e interfacial foram realizadas em temperatura ambiente.

3.2 Caracterização dos meios filtrantes

Adiante, serão apresentados os métodos usados nas caracterizações dos meios filtrantes, são eles: estereoscopia e análise de imagens; área específica e volume específico de poros intragranular; espectroscopia FTIR; análise elementar CHN e densidade absoluta.

Os meios filtrantes testados neste trabalho foram: casca de noz (CN), casca de noz pecan (CNP), endocarpo de coco macaúba (EC), zeólita (ZE), diatomita (DI) em duas granulometrias diferentes – entre 0,5 e 1,0 mm (DI5) e entre 0,7 e 1,7 mm (DI7), meio granular sintético (MGS), meio esponjoso sintético (MES) e meio esponjoso natural (MEN). Eles estão apresentados na Figura *3* e, na Tabela *3*, estão descritas as principais características de cada meio.

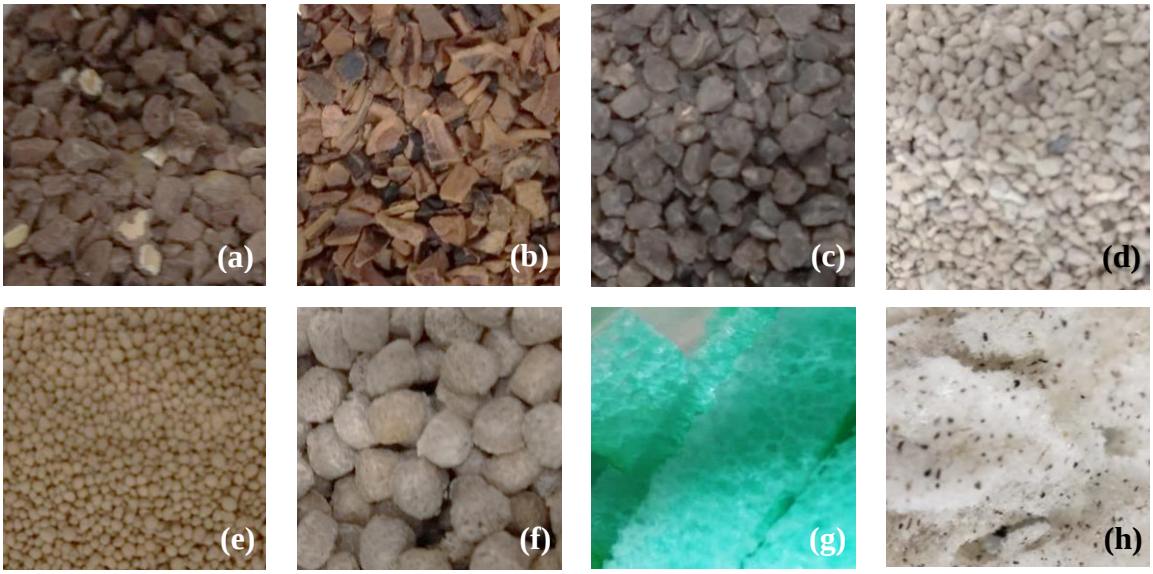

Figura 3: Meios filtrantes: (a) CN, (b) CNP, (c) EC, (d) ZE, (e) DI, (f) MGS, (g) MES, (h) MEN.

Tabela 3: Natureza e utilização típica dos meios filtrantes estudados.

Meio filtrante	Tipo de material	Utilização típica
CN	Orgânico	Tratamento de água produzida
CNP	Orgânico	Tratamento de água produzida
EC	Orgânico	-
ZE	Mineral	Tratamento de água
DI	Mineral	Tratamento de água
MGS	Polímero sintético	Tratamento de água produzida
MES	Polímero sintético	Derramamento de petróleo/combustíveis
MEN	Polímero de material orgânico natural	Derramamento de petróleo/combustíveis

A CN é o material com uso consolidado como meio filtrante para o tratamento de água produzida (LI *et al*., 2008), por isso foi utilizado como referencial neste trabalho. O EC é uma biomassa com potencial para uso em diversas áreas, como9 na construção civil, metalurgia e geração de energia (ANDRADE, 2022; MATSIMBE et al., 2015). Visto isso, há vários estudos que investigam e descrevem esses usos. Porém, ele não possui uso

consolidado como meio filtrante ou em outras áreas ligadas ao petróleo e seus derivados. A ZE utilizada foi uma zeólita comercial da empresa iPure Water Technologies. O MEN é feito de poliuretano produzido a partir de fibras de palmeira.

3.2.1 Preparação do meio filtrante

Dois meios filtrantes necessitaram de uma preparação prévia para a realização das caracterizações e dos testes, são eles a CNP e o MES.

A CNP fornecida para os experimentos possuía granulometria com grande variação. Por isso, foi feito a moagem da CNP em um moedor de manivela, a CNP moída foi peneirada em peneira com Tyler 8# (2,36 mm de abertura) e a fração peneirada foi utilizada nos experimentos. A Figura *4* mostra a diferença entre a CNP antes e após o processamento.

Figura 4: Processamento da CNP: antes (a) e depois (b) da moagem e peneiração.

O MES é uma manta com 1 cm de espessura, então foi necessário fracioná-lo em partículas menores, de cerca de 1 cm². Esse processo foi feito com uma guilhotina de papel.

3.2.2 Estereoscopia e análise de imagens

Os meios filtrantes foram colocados em placa de Petri e posicionados em estereomicroscópio Carl Zeiss Axio Imager M2m para a obtenção de fotos. Essas fotos foram analisadas empregando o *software* ImageJ para obtenção de diversas propriedades calculadas pelo próprio *software*, como o perímetro, a área, e o diâmetro de paquímetro (ou de Feret) mínimo e máximo.

Utilizando os dados do ImageJ foram calculados o diâmetro de Heywood e o diâmetro médio de Feret. O diâmetro de Heywood é o diâmetro do círculo com área equivalente a área projetada da partícula. Para o cálculo do diâmetro médio de Feret foi utilizada a Equação 8, a seguir:

$$D_F = \frac{D_{max} + D_{min}}{2} \quad (8)$$

Na qual:

D_F é o diâmetro médio de Feret;

D_{max} é a distância entre as duas linhas paralelas traçadas a partir dos pontos mais distantes tangentes à projeção da partícula;

D_{min} é a distância entre duas linhas paralelas traçadas a partir dos pontos mais próximos tangentes à projeção da partícula.

3.2.3 Área específica e volume específico de poros

Para essa análise, foi aplicado o método BET de adsorção de gases seguindo os procedimentos ISO 9277 e ASTM D3663. Este método é aplicável principalmente a sólidos que apresentam isotermas de adsorção de N_2 Tipo II ou IV. Materiais com outros tipos de isotermas devem ter seus resultados avaliados com cautela.

No geral, foram utilizados 0,12 a 4,7 gramas do meio granular para a análise instrumental seguindo o método padrão. A área específica e o volume de poros são determinados pela condensação de nitrogênio nos poros e pelo uso da quantidade de gás necessária para calcular os volumes dos poros.

3.2.4 Espectroscopia FTIR

A composição do meio filtrante foi analisada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Agilent Cary 630 FTIR) através do módulo de refletância total atenuada. Os espectros foram registrados entre 4.000 e 600 cm^{-1} de número de onda, com 32 acumulações e resolução máxima de 2 cm^{-1}.

3.2.5 Análise elementar CHN

Os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foram obtidos através de analisador elementar EuroVector EA3000, e os resultados foram processados no software Weaver.

3.2.6 Densidade absoluta

A densidade absoluta dos meios filtrantes foi medida por picnometria a hélio. Foram adicionados à câmara ACP Instruments Autodensity 100® entre 1,9 e 89 g de meio filtrante, o qual gerou automaticamente as medições. O valor de densidade obtido foi a média entre as três últimas medições, dentre as aferições no conjunto de 4 a 10 realizadas para cada meio filtrante.

3.2.7 Densidade aparente

Para essa característica, foi registrado, em balança semianalítica Marte AD 5002, o peso dos meios filtrantes para diferentes volumes definidos. Para a maioria das amostras, os volumes foram 50, 100, 200, 250, 400 e 500 mL; enquanto, para os meios filtrantes esponjosos, foram, 200, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 mL. A densidade aparente foi calculada dividindo o peso pelo volume para cada medida e o valor adotado como verdadeiro foi a média dentre os resultados de cada meio filtrante.

3.3 Preparo da água produzida sintética

Inicialmente, foi realizado o preparo de salmoura, que é composta por 3L de água, cloreto de sódio em concentração de 40g/L e surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) em concentração de 2 mg/L para a APS com TOG 50 mg/L (APS 50) e concentração de 4 mg/L para APS com TOG 95 mg/L (APS 95). A quantidade de salmoura feita foi maior que a quantidade inicial de APS preparada devido a possíveis correções no TOG da APS, que serão explicadas posteriormente nesse tópico.

As concentrações de SDS foram determinadas após testes com variação de concentração entre 1 e 5 mg/L. Nessas concentrações, foi possível obter a emulsificação do óleo sem formar uma grande quantidade de espuma durante a homogeneização e sem induzir a dispersão de água e ar na fase oleosa utilizada durante as análises de TOG (feita conforme procedimento descrito na seção 3.4.1, adiante). A dispersão de água no solvente usado na extração de TOG é um parâmetro importante, pois forma-se uma fase intermediária. Isso diminui a quantidade de fase orgânica disponível para análise e, dependendo da quantidade, pode inviabilizar a análise de TOG. A Figura *5* mostra uma amostra após a extração da fase orgânica na qual a espuma proveniente do SDS comprometeu a leitura de TOG. A proporção de SDS e óleo foi de 1:25 para a APS 50 e, aproximadamente, 1:24 para a APS 95. Llamas *et al.* (2018) e Rong, Liu e Hu (2018) também apontaram que alta estabilidade em emulsões já é atingida em concentrações baixas de SDS.

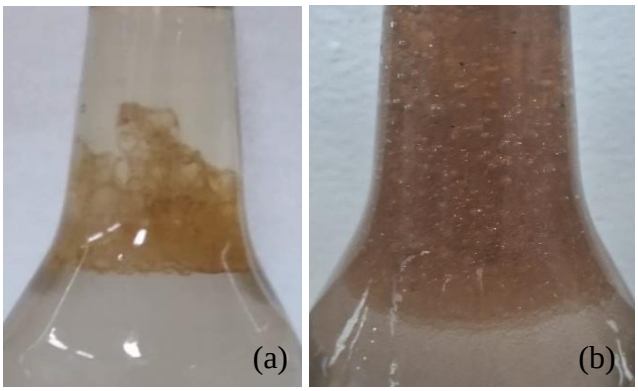

Figura 5: Fase orgânica após a extração de óleo comprometida por fase intermediária: parcialmente (a) e totalmente (b) proveniente de maior quantidade de SDS.

Para a dispersão de óleo em 2,5 L de água produzida sintética, foi adicionado no fundo do béquer aproximadamente 250 mg de óleo bruto para APS com TOG 50 mg/L e 1 g de óleo bruto para APS com TOG 95 mg/L e então verteu-se 1 L de salmoura. O béquer foi levado a homogeneização em Turrax a 18000 rpm por aproximadamente 4 min, quando, ainda em agitação, foram adicionados 1,5 L de salmoura e a agitação continuou até que completasse 5 min. Posteriormente, serão debatidas as quantidades de óleo adicionadas. O preparo da APS está apresentado na Figura *6*.

Durante os testes, foi observado que o óleo emulsionava mais rapidamente em uma quantidade menor de salmoura, assim, foi determinado o preparo inicial de uma pré-emulsão de 1L.

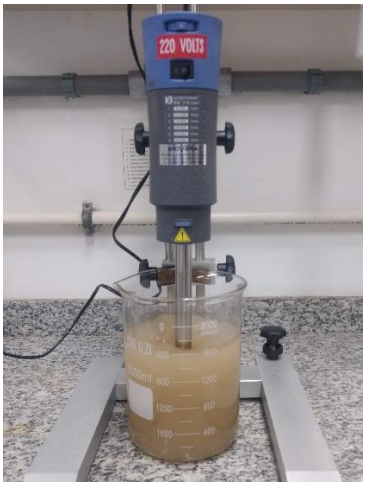

Figura 6: Emulsificação do óleo em salmoura para a formação da APS.

Devido à perda de óleo na haste do *Turrax* e nas paredes do béquer, após a obtenção da APS, é realizada análise de TOG para verificar se a concentração desejada foi obtida. Caso seja necessária a diminuição do TOG, é realizada a diluição, com adição de salmoura e agitação manual, ou o aumento da concentração, com adição de óleo bruto e agitação no *Turrax*, de acordo com a metodologia descrita acima. Pela dificuldade de se obter uma concentração exata de óleo, foi estabelecida uma margem aceitável de ±10% para cada concentração de óleo desejada. A Figura *7* mostra a perda de óleo na haste e no béquer.

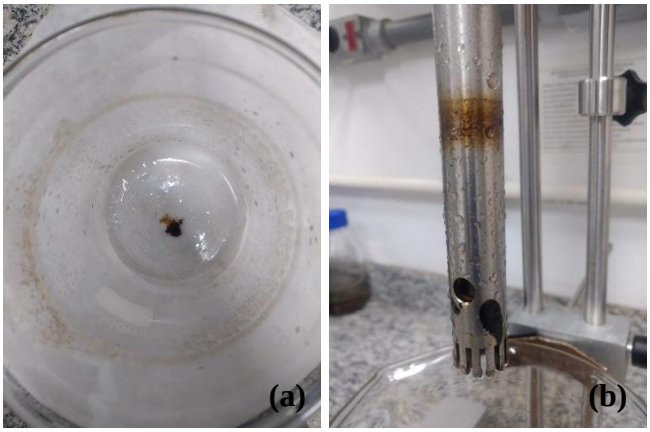

Figura 7: Óleo aderido no béquer (a) e na haste do *Turrax* (b) após preparo da APS.

Além disso, foi observada uma diferença entre o preparo das APS 50 e APS 95 em relação a proporção de óleo adicionado e óleo emulsionado. Durante as tentativas de atingir a concentração final desejada, observou-se que para a APS 50 era necessário aproximadamente o dobro de massa de óleo teórico, já para a APS 95, mesmo com a maior quantidade de SDS, o dobro de massa de óleo teórico não era o suficiente. Após algumas tentativas, notou-se que a massa deveria ser cerca de quatro vezes a massa teórica, visto que a quantidade de perda nos aparatos experimentais e, principalmente, a quantidade de óleo sobrenadante foram maiores.

A metodologia foi desenvolvida tendo como base o trabalho de Dardor *et al.* (2021).

3.4 Caracterização da água produzida sintética

Neste subcapítulo serão apresentadas as técnicas de análise empregadas na caracterização da água produzida sintética, são elas: concentração total de óleos e graxas (TOG), tanto por absorção de infravermelho (Eracheck X) quanto por espectrofotometria de luz visível; tamanho médio de gotas de óleo e distribuição de tamanho; e estabilidade de emulsão.

3.4.1 Teor de Óleos e Graxas (TOG)

O TOG foi medido a partir de duas técnicas que estão descritas a seguir. Para ambas é preciso realizar previamente a extração de óleo da amostra com ciclohexano. Nesse trabalho, foram fixados os volumes de 25 mL de ciclohexano e 200 mL de amostra aquosa, tendo, então, uma proporção de 1:8, para as leituras de TOG. Essa mistura foi vertida em frasco de análise e agitada vigorosamente por 2 minutos. Em seguida, foi deixada em repouso até a separação das fases, como demonstrado na Figura *8*.

Figura 8: Amostras após extração de óleo com ciclohexano: fase oleosa acima e fase aquosa abaixo.

Também foi necessário a elaboração de duas curvas analíticas uma com faixa de concentração de 3 a 100 mg/L de TOG e a segunda entre 3 e 20 mg/L de TOG, para medição mais precisa de amostras com menor TOG. Foram preparados padrões com as diferentes quantidades de óleo e 25 mL de ciclohexano em balão volumétrico. Em cada equipamento foram preenchidas as informações de concentração do padrão, quantidade de solvente e quantidade de amostra aquosa. Então, foi realizada a leitura da amostra padrão e seu resultado foi gravado. Esse procedimento foi repetido com todas as concentrações de óleo. Com as curvas de calibração já gravadas, pôde-se iniciar as análises nos equipamentos.

Nos casos em que a leitura de TOG ultrapassou o limite da curva de calibração (100 mg/L), foi realizado diluição prévia da fase orgânica com solvente e, com o valor da leitura, foi feito o cálculo de diluição para aferir a real medida de TOG da amostra.

3.4.1.1 Absorção de infravermelho (Eracheck X)

O Eracheck X é um analisador portátil de óleo em água da Eralytics que realiza as medições de TOG por absorção infravermelha em 2930 cm^{-1}. Para a leitura, é necessário

inserir no aparelho cerca de 3 mL da fase orgânica com o auxílio de uma seringa. Antes da primeira leitura, é preciso ler o branco - ou seja, somente o solvente - para zerar o equipamento e garantir que não haja nenhum resquício de medidas anteriores que influencie nas leituras seguintes. A leitura do branco deve ser repetida até se obter o resultado <1,1 mg/L.

3.4.1.2 Espectrofotometria de luz visível

A espectrofotometria de absorbância de luz visível foi realizada em espectofotômetro *Hach* DR3900, no comprimento de onda de 400 nm. Antes da primeira leitura, é necessário realizar a leitura do branco. Para isso, são vertidos cerca de 5 mL de ciclohexano em uma cubeta, que, após limpeza com álcool na parte externa, foi inserida no equipamento e realizada a leitura do zero. Para leitura das amostras, segue o mesmo precedimento de leitura do branco, porém utilizando 5 mL da fase orgânica após extração de óleo da amostra de interesse.

3.4.2 Tamanho médio de gotas de óleo e distribuição de tamanho

Para essa análise foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser, o Malvern Panalytical Insitec S Wet, através de seu módulo de bancada Hydro SM, que mede gotículas e partículas secas de 0,1 µm a 2500 µm. Partículas e gotículas suspensas interceptam os raios laser, desalojando-os em um ângulo proporcional ao seu volume. Logo após o preparo da APS, foram amostrados cerca de 50 mL de emulsão do seio do béquer do qual foi preparado. A emulsão foi vertida no equipamento e iniciou-se a medição.

3.4.3 Estabilidade da emulsão

Para avaliar a estabilidade da emulsão, foi realizada análise no *Formulaction Turbiscan,* o qual utiliza uma fonte de infravermelho e detectores que medem a intensidade de luz refletida ou transmitida que passa através da amostra em diferentes alturas ao longo do tempo programado. Cerca de 20 mL de emulsão recém preparada e retirada do seio do béquer de preparo, foi colocado no frasco de análise e inserido no equipamento. O *software*

do equipamento foi configurado para que fossem feitas leituras a cada 5 s e por um tempo total de 5 h.

O *software* do *Turbiscan* calcula o índice de estabilidade *Turbiscan* (do inglês, TSI), que caracteriza a estabilidade das emulsões em conceitos de acordo com a Equação 9 e a Tabela *4*.

$$TSI = \sum_{I} \frac{\Sigma_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H} \quad (9)$$

Onde:

$scan_i(h)$ é a intensidade do espalhamento de luz da i-ésima varredura na altura h;

H é a altura total da amostra.

Tabela 4: Classificação da estabilidade de emulsão de acordo com TSI.

Classificação	Limite de TSI
A+	0,5
A	1
B	3
C	10
D	10+

3.5 Ângulo de contato com água ou óleo

Para aferição do ângulo de contato com água ou óleo, os materiais filtrantes foram posicionados em lâminas de vidro que foram colocadas no equipamento Kruss DAS 100, para deposição de uma gotícula de água ou óleo a partir de sua seringa. Esse equipamento possui vazão de 105,2 µL/min de fluido e formou gota de 30,2 µL que, ao se desprender da seringa, assentou no meio. Nos primeiros instantes de contato entre a gota de fluido e o meio filtrante, antes de qualquer absorção significativa, foram feitas fotografias que, posteriormente, foram analisadas no *software ImageJ* usando a ferramenta *Angle* para determinar o ângulo de contato para cada um dos meios. Com os meios DI e ZE, foi

necessário produzir pastilhas com uma prensa, visto que as superfícies de seus grãos eram demasiadamente pequenas para deposição de gotas de água ou óleo em área suficientemente plana para aferição do ângulo de contato.

3.6 Testes cinéticos de adsorção

Os meios filtrantes foram previamente lavados a fim de remover as partículas mais finas, principalmente o pó. A lavagem foi realizada em duas etapas, sendo a primeira realizada apenas com os meios filtrantes mais densos que a água e a segunda realizada com todos os meios. A primeira etapa consistiu em verter o meio em béquer com água, de forma que a altura da água fosse aproximadamente 1/3 acima da altura do meio. Dessa forma, as partículas finas ficavam sobrenadantes e eram retiradas. Esse processo se repetiu até que a quantidade de partículas finas não fosse mais expressiva em comparação com a quantidade de água. A segunda etapa consistiu no processo de lavagem em água corrente dos meios dispostos em peneira de malha *Tyler* 40 até que a quantidade de partículas finas que desprendiam do meio não fosse considerável. Após essas etapas, os meios eram colocados em estufa a 40 °C até a completa secagem.

Os testes de adsorção foram realizados em frasco *Schott* de 500 mL com 250 mL de APS e 55 g de meio filtrante para os meios CN, CNP, EC, DI5, DI7, ZE e MGS, 200 mL para MES e 100 mL para MEN. Para cada meio foram realizadas sete bateladas em mesa agitadora orbital Incubadora 430-RDB, Nova Ética, com velocidade entre 133 e 143 rpm e em temperatura ambiente. Os testes foram realizados variando o tempo de contato entre os meios e a água produzida a fim de se obter a cinética de adsorção de cada meio. Os tempos de agitação utilizados foram:

- para o MGS: 1, 2, 3, 6, 9, 12 e 15 min;
- para CN, EC, MES e MEN: 1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min;
- para CNP, ZE e DI: 1, 5, 10, 15, 30, 45, e 60 min.

Em cada tempo determinado, o líquido foi filtrado, para a separação do meio filtrante, e vertido em frasco de análise para posterior medição de TOG.

Cada teste foi realizado em duplicata e, para as análises subsequentes, foram consideradas as médias e o desvio médio dos resultados.

Os testes com APS 95 não foram realizados com o DI7 devido a indisponibilidade de massa necessária do meio para os experimentos.

3.6.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada frente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda, e de Elovich. As equações 2, 4 e 6 (seção 2.1.4.1.1) foram utilizadas para o ajuste dos dados experimentais aos modelos, respectivamente.

A estimação dos parâmetros das equações de pseudo-primeira ordem e do modelo de Elovich foi feita em programa no *Python* que usou o método de otimização por enxame de partículas (PSO, do inglês) (KENNEDY; EBERHART, 1995) para a estimativa inicial e o Nelder-Mead (LUERSEN; LE RICHE, 2004) para a otimização dos resultados. Os programas utilizados estão no

Apêndice III*: Códigos do Python*, nas seções 9.1 e 9.2.

3.6.2 Análise de importância

A análise de importância foi feita a partir das características dos meios e os resultados dos testes de adsorção, adsorção inicial e adsorção máxima, usando o algoritmo *Random Forest* do *Python*, que consiste na operação árvore de decisão. Esse algoritmo é um método de aprendizado de máquina de combinação. A classificação apresentada ao final da execução do programa varia entre 0 e 1 e é resultado da análise de diversas árvores de decisão. Cada árvore é obtida a partir de um grupo aleatório de características e resulta em um voto para a característica mais influente. Esse método oferece alta precisão de classificação e suporta valores discrepantes e ruídos (LIU; WANG; ZHANG, 2012).

As características usadas foram: diâmetro médio de Heywood, área específica, volume específico de poros, densidade e ângulos de contato com água e com óleo.

Os programas utilizados estão no

Apêndice III*: Códigos do Python*, na seção 9.3.

4 Resultados e discussão

Os resultados das caracterizações do óleo, dos meios filtrantes e da água produzida sintética são apresentados neste capítulo, assim como da interação dos meios filtrantes com os fluidos e suas respectivas discussões.

4.1 Caracterização do óleo

A caracterização do óleo é relevante para a reprodutibilidade dos experimentos, visto que um óleo com propriedades diferentes pode resultar em conclusões distintas das obtidas neste trabalho.

A análise de SARA resultou na proporção apresentada na Figura 9. A perda reportada na análise é a quantidade de óleo o qual não foi possível ser caracterizado.

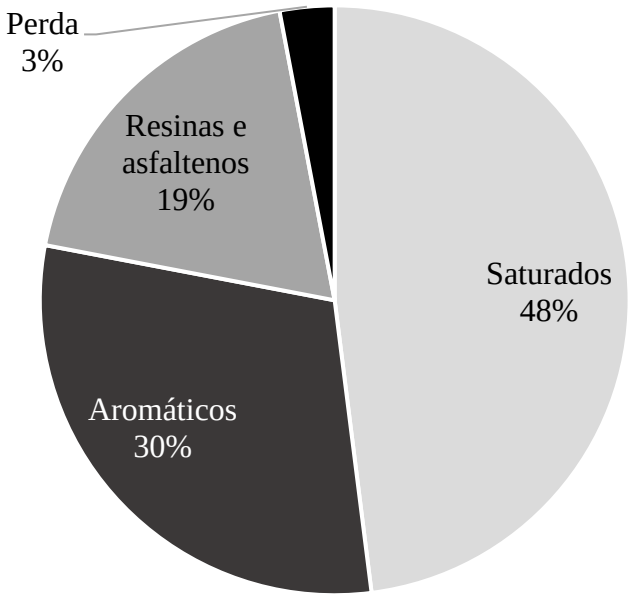

Figura 9: Composição de SARA do óleo na formulação de água produzida sintética.

Como mencionado na seção 2.1.2.2, a presença de resinas e asfaltenos aumentam a estabilidade da emulsão. No entanto, os compostos saturados e aromáticos interferem na solubilidade de asfaltenos, fazendo com que a emulsão fique mais instável

(MOHAMMADPOUR *et al*., 2023). Assim sendo, os resultados obtidos para os testes de sorção devem ser considerados juntamente com a composição aferida do óleo.

Os resultados da densidade e da viscosidade em diferentes temperaturas, obtidos conforme método descrito na seção 3.1.2, estão apresentados na Figura *10* e na Figura *11*, respectivamente.

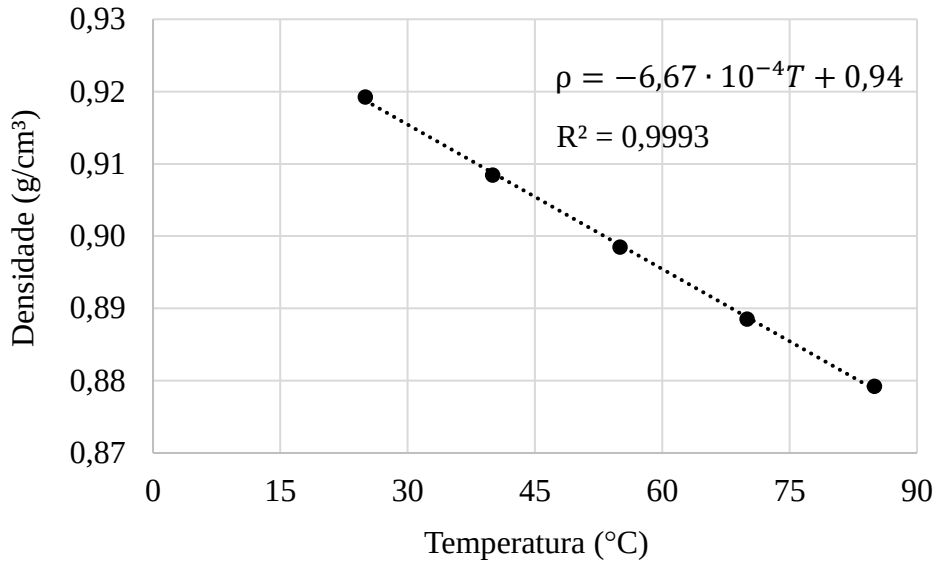

Figura 10: Densidade do óleo em diferentes temperaturas.

A densidade obtida, a 25 °C, foi de 0,91 g/cm³. Outra forma usual de se expressar a densidade de óleo é o grau API (60 °F). O valor obtido para o óleo estudado é 24,9 °API. Essa densidade, no Brasil, corresponde a classificação de petróleo mediano (22,3 ≤ °API < 31,1) (GOV.BR, 2024). A linha de tendência obtida para esses pontos foi uma reta com correlação próxima a 1. Essa correlação era esperada, pois a densidade do petróleo diminui linearmente com o aumento da temperatura, quando não está próximo da saturação ou do ponto crítico (RIAZI, 2005 apud YARRANTON et al., 2015).

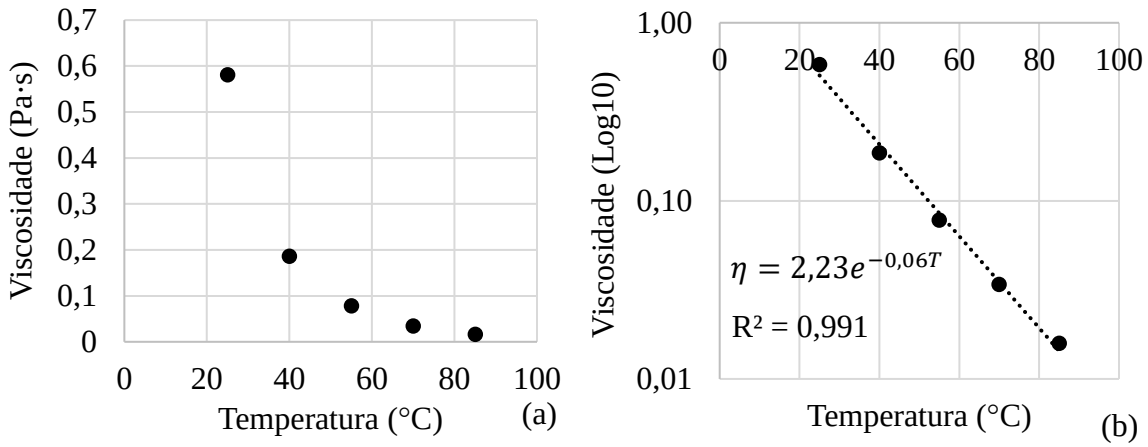

Figura 11: Viscosidade do óleo em diferentes temperaturas (a) e correlação entre os dados experimentais com a viscosidade em escala logarítmica (b).

A viscosidade, a 25 °C, foi de 0,3170 Pa·s. Para a obtenção da linha de tendência, a viscosidade foi plotada em escala logarítmica e foi obtida uma reta.

A tensão superficial obtida foi de 30,4 mN/m e a tensão interfacial foi de 18,7 mN/m, ambas medidas com salmoura, de acordo com a seção 3.1.3.

4.2 Caracterização dos meios filtrantes

A análise de imagens resultou nos valores de perímetro e área da projeção plana das partículas. A Tabela *5* contém os valores médios dessas medidas e seus respectivos desvios padrões, correspondentes a variação de tamanho dos grãos de cada material, assim como o número de partículas analisadas de cada meio filtrante.

Tabela 5: Perímetro e área médios da projeção plana dos meios filtrantes obtidos por análise de imagem.

Meio filtrante	N° de partículas	Perímetro (mm)	DP perímetro (mm)	Área projetada (mm²)	DP área (mm²)
CN	663	7,38	2,10	3,07	1,84
CNP	531	10,47	2,99	5,35	2,67
EC	551	7,98	3,03	3,75	2,52
ZE	563	5,69	1,70	1,91	1,19
DI5	619	3,91	0,97	0,92	0,43
DI7	540	4,82	1,26	1,53	0,80
MGS	231	18,59	2,63	16,9	2,64
MES	107	51,99	10,75	90,84	30,48
MEN	113	78,67	20,74	227,44	108,42

DP: desvio padrão. Fonte: Autoria própria.

O número de partículas avaliadas na análise de imagens foi diferente para cada meio devido ao tamanho dos meios filtrantes, à capacidade de tamanho de imagem com nitidez do estereoscópio e à disponibilidade de uso do equipamento. Por isso, foi obtido maior número de partículas analisadas dos meios menores que dos maiores.

De acordo com os desvios padrões do perímetro e da área, observa-se que as diatomitas e a zeólita são os meios filtrantes com menor variação no tamanho, enquanto o MES e o MEN são os meios que possuem maior variação.

A análise de imagens possibilitou a montagem de gráficos de frequência de distribuição de partículas de cada meio filtrante que estão apresentados no Apêndice II (seção 8.1), da Figura 58 até a Figura 66. E, com esses resultados, calculou-se os diâmetros de Heywood e Feret, que deram valores similares. Como a precisão de medidas da área projetada é melhor que das dimensões lineares, o diâmetro de Heywood foi escolhido para a construção da Figura *12*, que mostra o diâmetro médio dos meios, assim como os respectivos desvios padrões (MERKUS, 2009). E na Tabela *6* estão apresentados D10, D50 e D90, assim como a razão entre D10 e D90 dos meios filtrantes, referentes ao diâmetro de Heywood.

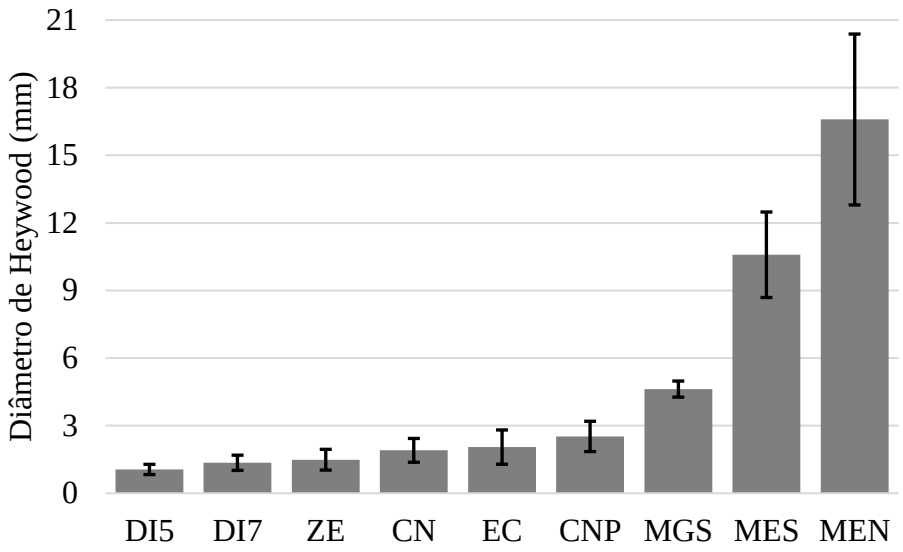

Figura 12: Diâmetro de Heywood médio de cada meio filtrante.

Tabela 6: Percentis 10, 50 e 90 do diâmetro de Heywood dos meios filtrantes.

Meio filtrante	D10 (mm)	D50 (mm)	D90 (mm)	D90/D10
CN	1,34	1,79	2,69	2,01
CNP	1,59	2,60	3,29	2,07
EC	1,10	2,01	3,08	2,80
ZE	0,95	1,43	2,11	2,22
DI5	0,81	1,01	1,36	1,68
DI7	0,96	1,31	1,82	1,90
MGS	4,25	4,61	4,99	1,17
MES	7,90	10,8	13,0	1,64
MEN	12,3	15,9	23,0	1,87

DP: desvio padrão. Fonte: Autoria própria.

Na Figura *12*, observa-se a diferença de tamanho entre os meios filtrantes, além da variação de tamanho de cada meio a partir da análise das barras. Essa variação de tamanho dos meios também pode ser analisada através da razão D90/D10 mostrada na Tabela *6*. Os meios DI5, DI7 e MGS são os com menor variação, enquanto o MEN possui a maior variação dentre os meios, seguido pelo MES. Este último passou por fracionamento na preparação prévia (ver seção 3.2.1) que, devido ao grande volume de meio necessário para a realização das análises e testes, não foi realizado com precisão.

Os resultados da área específica e do volume específico de poros dos meios filtrantes, aferidos como descrito na seção 3.2.3, estão apresentados na Figura *13*.

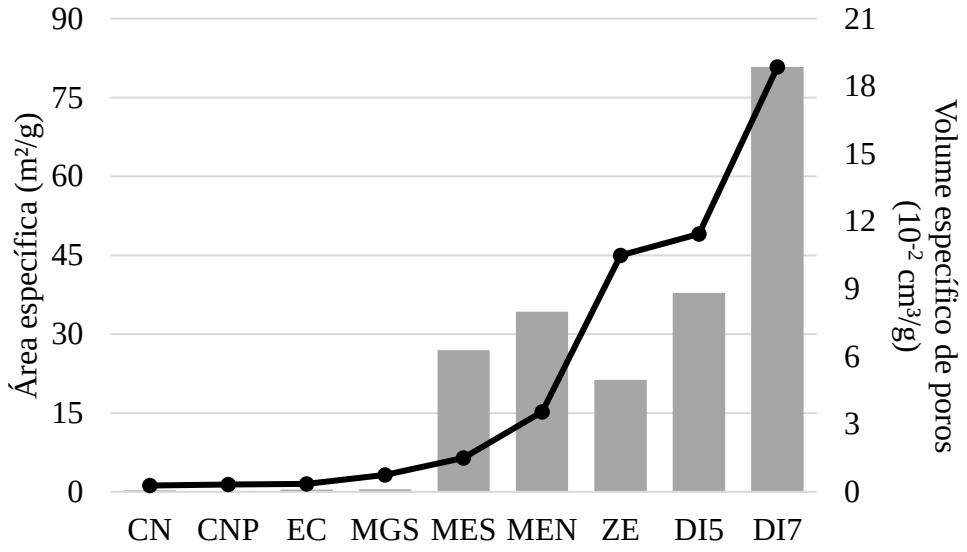

Figura 13: Área específica e volume específico de poros dos meios filtrantes.

Os meios naturais CN, CNP e EC obtiveram as menores áreas específica e volumes específico de poros, seguido pelo MGS. Já os meios DI5 e DI7 obtiveram os maiores resultados. A ZE se destaca por ter área específica mediana dentre os meios estudados, porém possui o 3º maior volume específico de poros. Os materiais esponjosos, MES e MEN, obtiveram valores baixos de volume específico de poros e isso se deve a limitação do método de medição que não detecta poros maiores que 500 nm e poros fechados.

A espectroscopia FTIR resultou nos gráficos que estão apresentados nas Figura 14 até a Figura 21.

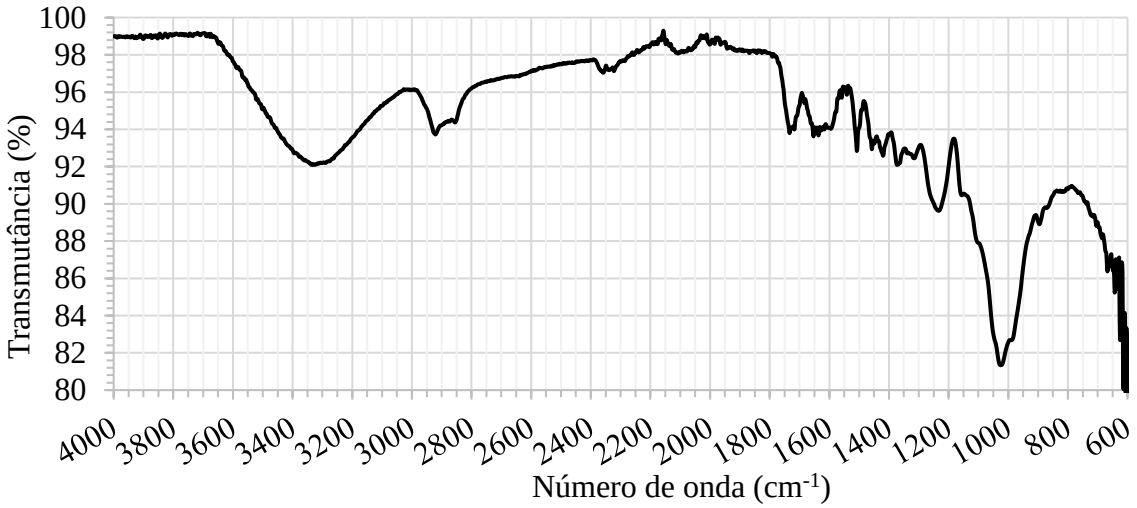

Figura 14: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para CN.

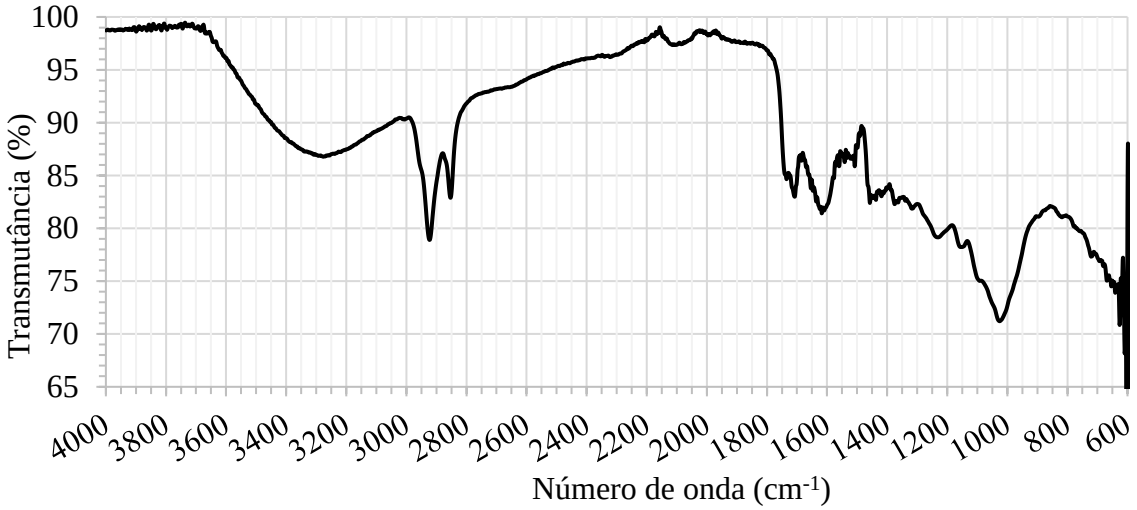

Figura 15: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para CNP.

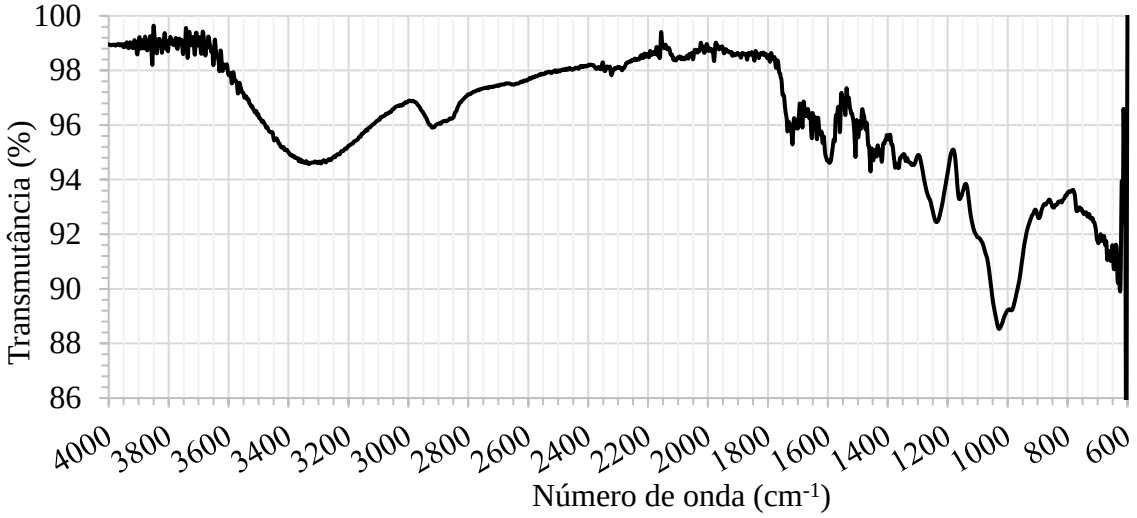

Figura 16: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para EC.

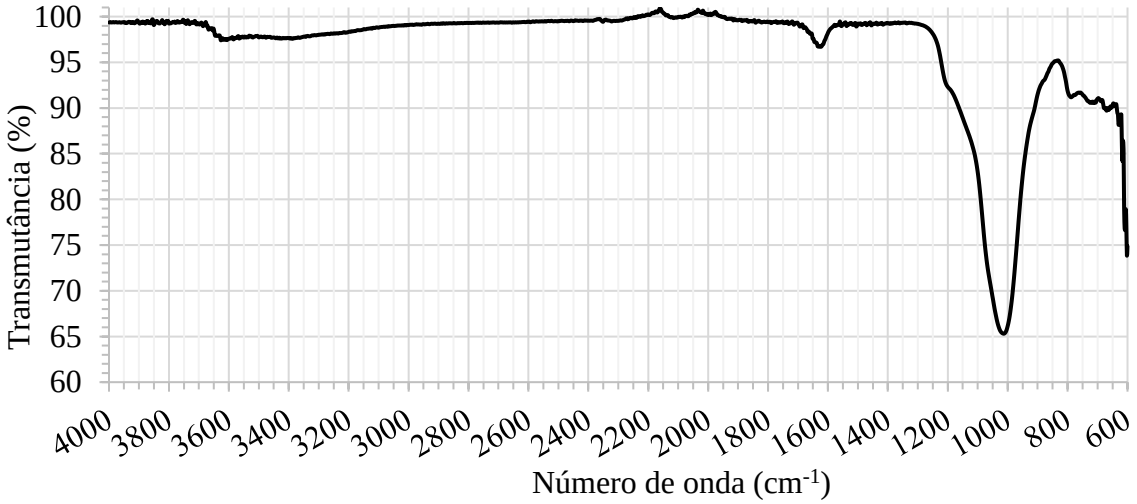

Figura 17: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para ZE.

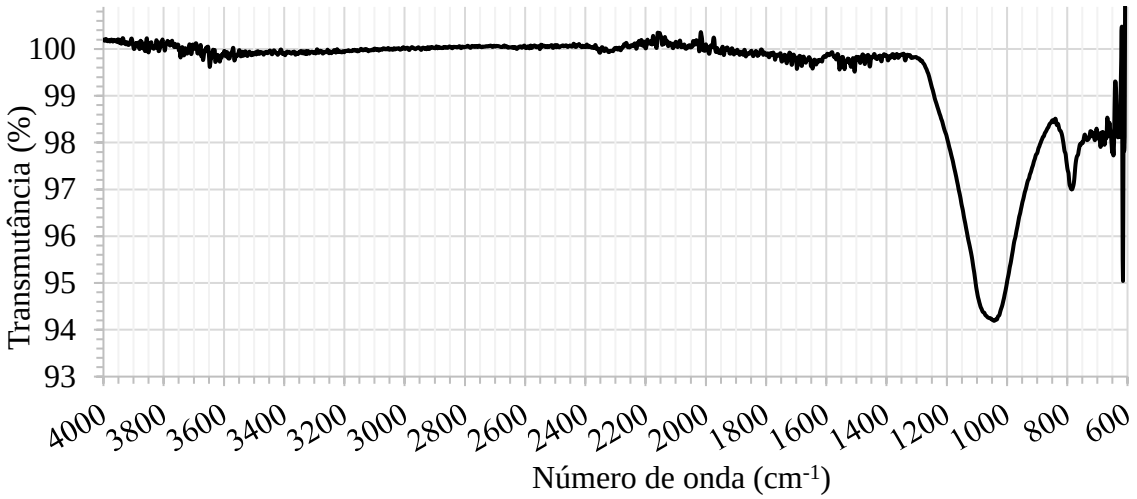

Figura 18: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para DI.

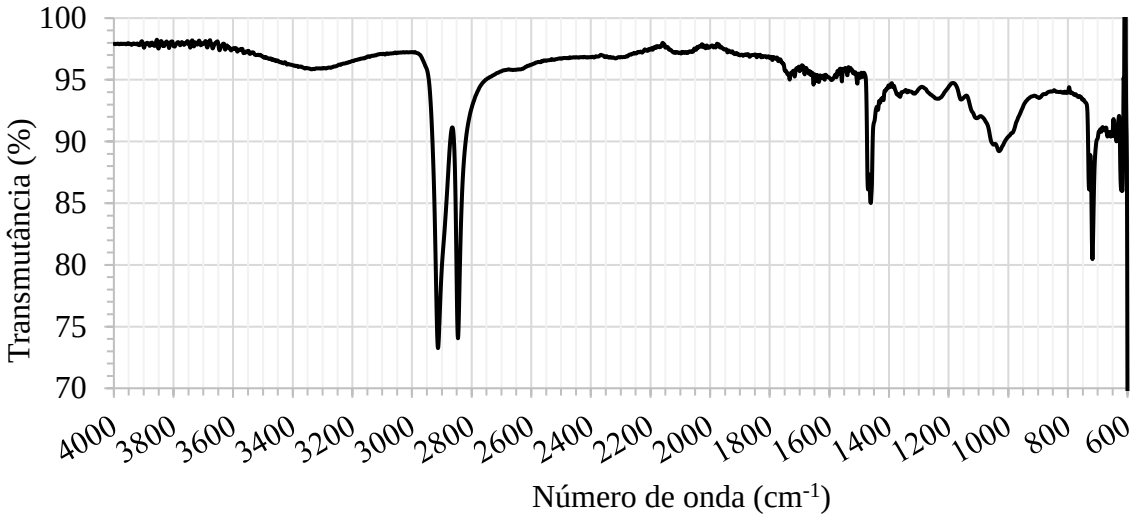

Figura 19: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para MGS.

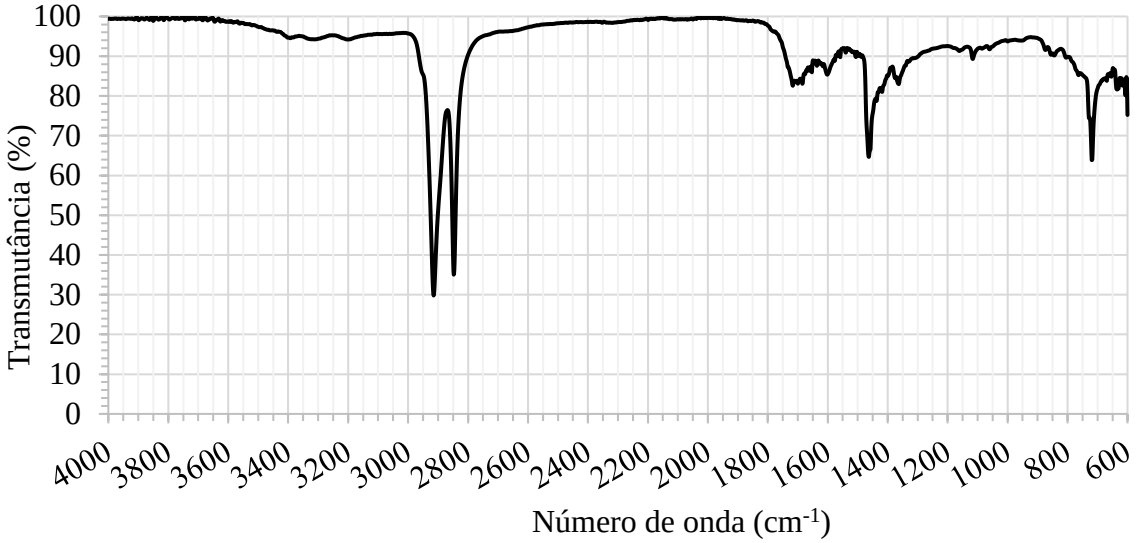

Figura 20: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para MES.

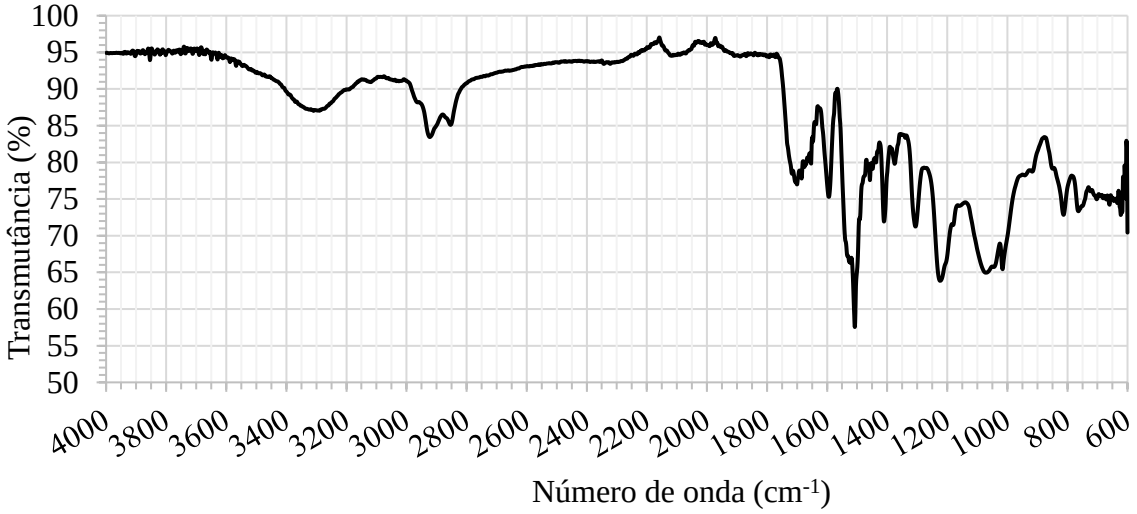

Figura 21: Espectro médio de transmitância obtido por FTIR para MEN.

Segundo Nandiyanto, Oktiani e Ragadhita (2019), a espectroscopia FTIR pode ser dividida em região de ligação simples (4000-2500 cm^{-1}), região de ligação tripla (2500-2000 cm^{-1}), região de ligação dupla (2000-1500 cm^{-1}) e região de impressão digital (1500-500 cm^{-1}). Os meios filtrantes CN, CNP e EC apresentaram largas bandas na faixa de ligações simples e alguns picos na região de ligação dupla, além dos picos na região de impressão digital. O MEN também demonstrou picos nessas regiões, porém com uma banda menos proeminente na faixa de ligação simples. Os meios minerais - ZE, DI5 e DI7 - revelaram picos

significativos somente na região de impressão digital com um pico acentuado em 1044 cm^{-1} que deve indicar a presença silicato. Os meios sintéticos – MGS e MES - obtiveram picos acentuados próximos a 2900 cm^{-1} na faixa das ligações simples e outros picos na região de impressão digital, o MES também apresentou picos na região de ligação dupla.

Para complementar a análise de composição dos meios filtrantes, foi realizado também a análise elementar CHN, cujo resultado está expresso na Figura *22*.

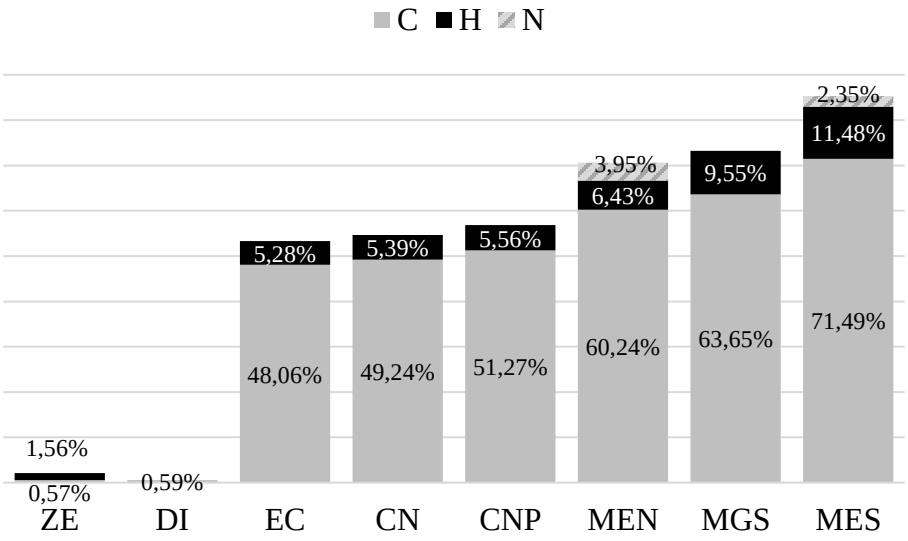

Figura 22: Porcentagem mássica de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos meios filtrantes.

Como esperado, a porcentagem de C, H e N são pequenas ou nulas nos meios filtrantes de origem mineral, ZE e DI, já que o silicato é o principal componente desses meios filtrantes. Para os meios naturais, EC, CN e CNP, foram identificadas porcentagens próximas de C e H, demonstrando a grande presença de hidrocarbonetos. Os meios MEN, MGS e MES também apresentaram grande porcentagens de C e H. E, somente nos meios MEN e MES foi identificada a presença de N.

Por fim, são apresentados na Figura *23* os resultados das aferições de densidade absoluta por picnometria e na Figura *24*, de densidade aparente.

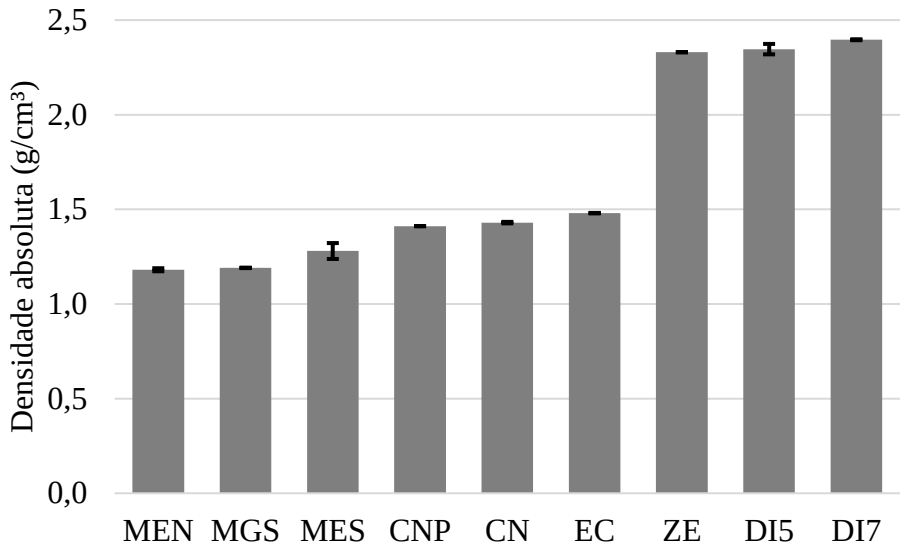

Figura 23: Densidade absoluta dos meios filtrantes.

Observa-se que há três meios filtrantes com menor densidade: MEN, MGS e MES. Os meios filtrantes orgânicos naturais, CNP, CN e EC, possuem densidades próximas e intermediárias em comparação com os demais. Já os meios minerais, ZE, DI5 e DI7, são os meios que possuem as maiores densidades.

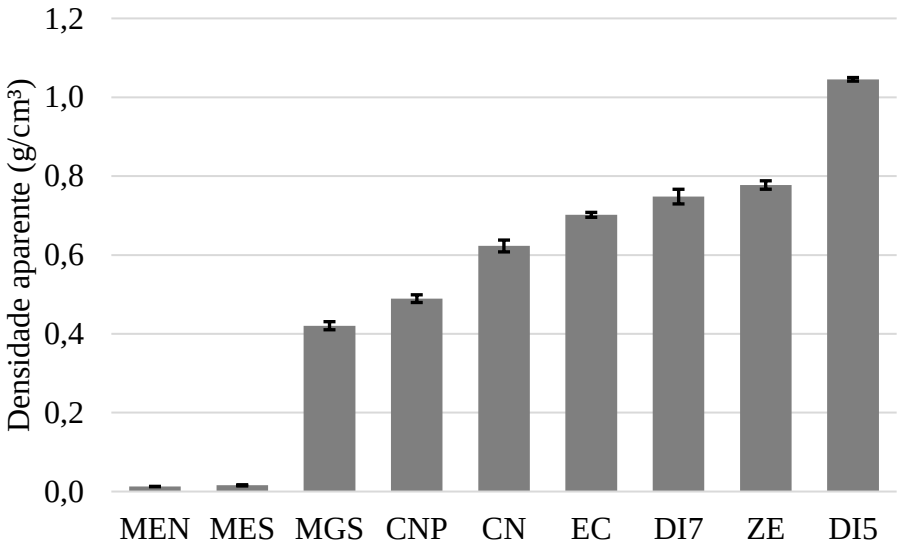

Figura 24: Densidade aparente dos meios filtrantes.

A densidade aparente mede a massa de material que ocupa uma unidade de volume, contando os espaços vazios entre os grãos. Desse modo, observa-se que uma pequena quantidade de massa dos meios esponjosos ocupa um grande volume em comparação com os demais meios filtrantes. A maioria dos meios possuem densidades aparentes medianas, entre 0,4 e 0,8 g/cm³, enquanto a DI5 se destaca por ter densidade aparente acima de 1 g/cm³. Essa característica é importante para a filtração em profundidade, pois vai definir o quanto de massa de cada meio filtrante é inserido na coluna de filtração.

4.3 Caracterização da água produzida sintética

As distribuições de tamanho das gotas de óleo das emulsões APS 50 e APS 95 estão apresentadas na Figura 25 e na Figura 26.

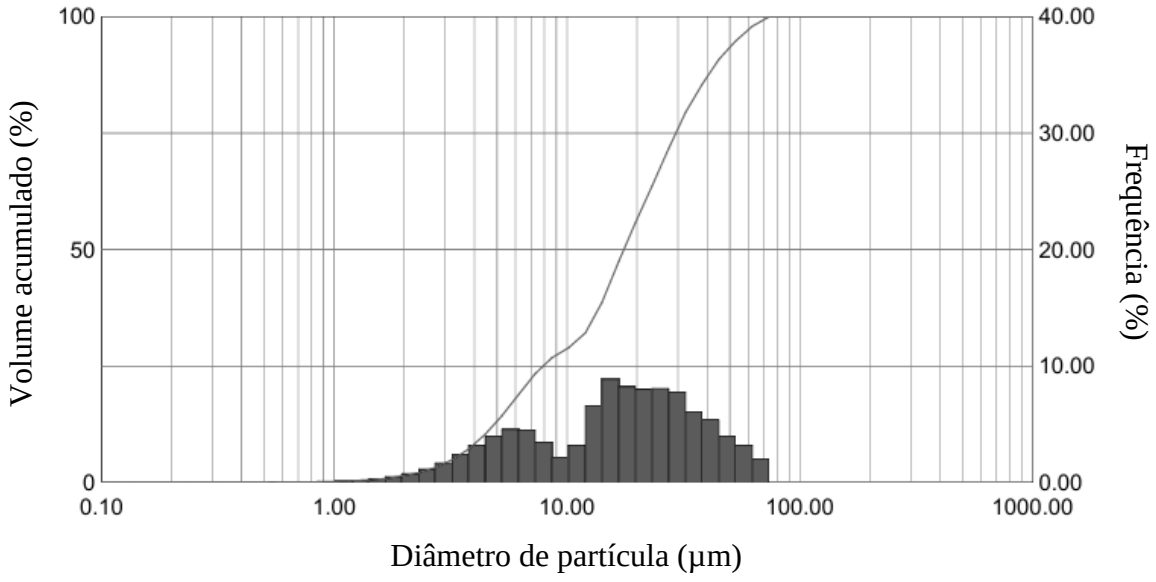

Figura 25: Distribuição de tamanho de gotas de óleo na APS 50.

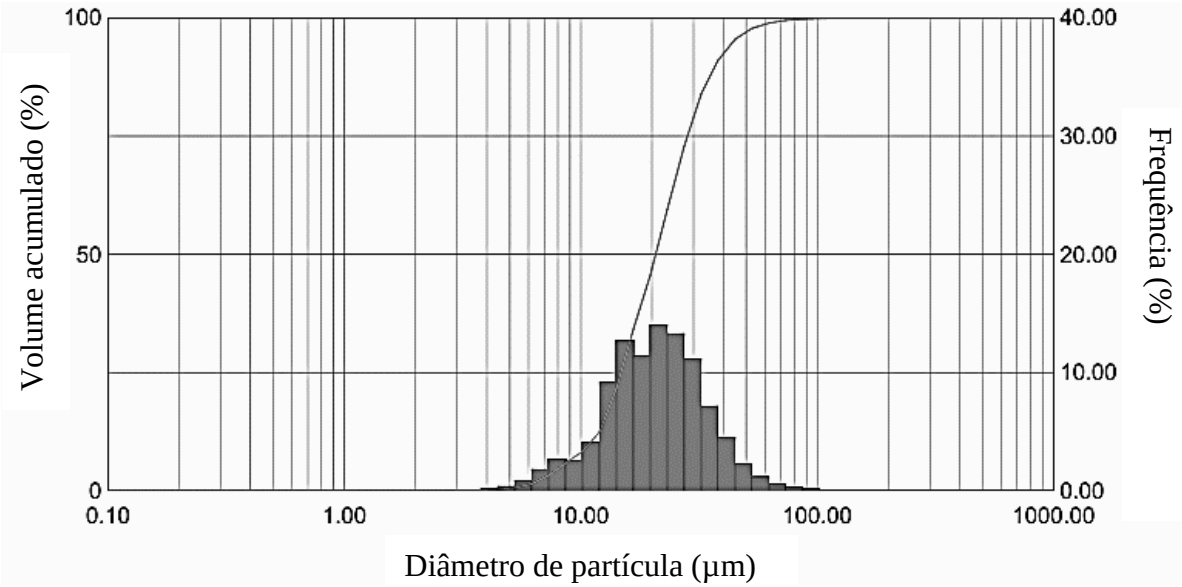

Figura 26: Distribuição de tamanho de gotas de óleo da APS 95.

Na distribuição de tamanho de gotas da APS 50, observam-se dois picos, o que demostra uma ampla faixa de tamanho de gotas. Já na APS 95, há apenas um pico e uma faixa menor de tamanho de gotas.

Os parâmetros de distribuição de diâmetro, referentes ao corte da curva de distribuição acumulada em 10%, 50 % e 90%, respectivamente D10, D50 e D90, estão na Tabela *7*.

Tabela 7: Parâmetros de distribuição de diâmetro de gotícula de óleo para as duas formulações utilizadas de água produzida sintética.

Emulsão	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	D90/D10
APS 50	4	18	44	11
APS 95	11	21	37	3

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de distribuição de diâmetro ressaltam as diferenças entre as emulsões. Como observado na razão D90/D10, a APS 50 possui uma faixa maior de tamanho de gotas que a APS 95.

Na indústria de petróleo, há uma classificação que divide a mistura óleo-água em óleo livre, que abrange gotículas de óleo maiores ou iguais a 150 µm; óleo disperso, que

compreende gotículas de óleo na faixa de 20 a 150 µm; óleo emulsionado, que consiste em gotículas de óleo na faixa de 5 a 20 µm; e óleo solúvel, que engloba as gotículas de óleo abaixo de 5 µm. Ela foi desenvolvida para relacionar o tipo de equipamento com a remoção de tamanho de gotícula de óleo (RHEE; MERTYN; KREMER, 1989, aput PATTERSON, 1985). Porém, para Schramm (1992), as emulsões têm tamanho de gota entre 0,2 e 50 µm e as caracterizações de emulsões a partir do tamanho de gota de óleo não é adequado, pois sempre há uma distribuição de tamanho nas emulsões.

Portanto, as APS preparadas são classificadas como emulsões, segundo Schramm (1992), entretanto também podem ser consideradas uma combinação entre óleo disperso, emulsionado e dissolvido, de acordo com Rhee, Martyn e Kremer (1989, apud PATTERSON, 1985).

Segundo Stewart e Arnold (2009), os tratamentos primário e secundário conseguem remover gotas de óleo com no mínimo 10 µm. Sendo assim, as APS elaboradas neste trabalho possuem distribuição de tamanho de gotas da mesma ordem de grandeza de AP advindas do tratamento secundário.

A estabilidade das duas emulsões foi analisada pelo equipamento Turbiscan e a classificação das emulsões, conforme explicado na seção 3.4.3, Tabela *4*, em função do tempo, está expressa na Figura 27.

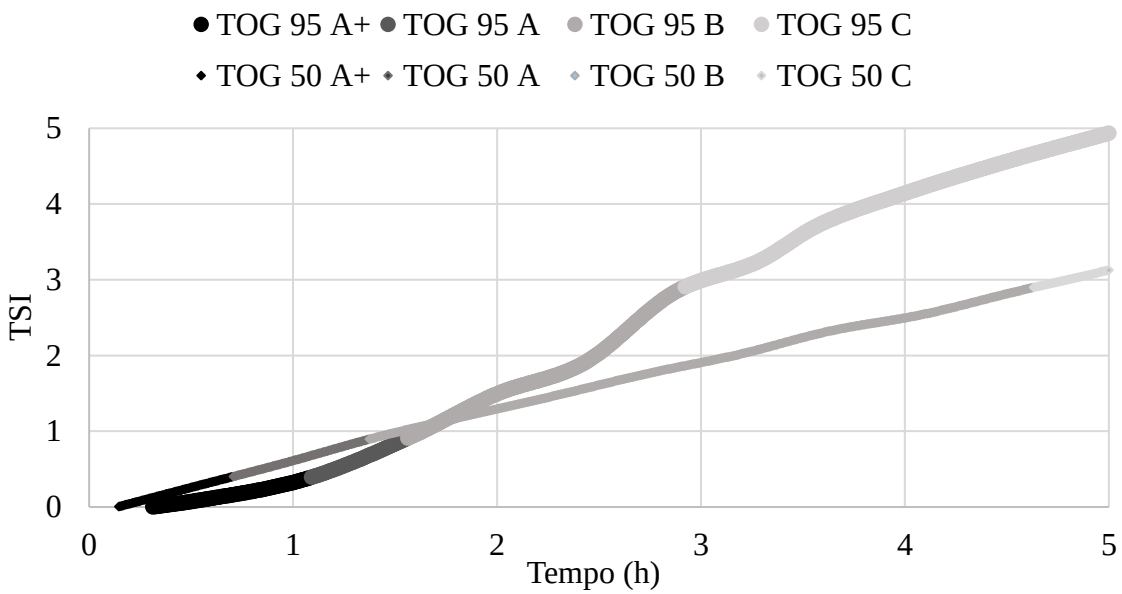

Figura 27: Classificação das emulsões de acordo com TSI por tempo.

A APS 50 apresentou taxa de variação de TSI aproximadamente constante, igual a 0,64, durante as 5h analisadas. Já a APS 95 mostrou taxa de variação no trecho com classificação A+ de 0,43, menor que a APS 50, porém aumentou com o tempo para 1,10; 1,39 e 1,00; para as classificações A, B e C, respectivamente. Com isso, alcançou a classificação C em menos de 3h, enquanto a APS 50 atingiu essa classificação somente após 4,5h. Isso pode ser efeito da maior concentração de SDS na APS 95. Rong, Liu e Hu (2018) estudaram o efeito do aumento de SDS na estabilidade da emulsão óleo-água através da viscosidade relativa. Eles observaram que a concentração ótima de SDS é alcançada em concentrações mais baixas, visto que o aumento da concentração de SDS resultou em uma viscosidade menor da solução nos primeiros minutos, mas que não se manteve constante e aumentou com o tempo, enquanto a concentração ótima mantinha a viscosidade relativa constante já após aproximadamente 10 min. Neste trabalho há ainda a contribuição da maior concentração de óleo na APS 95; pode ser que as oscilações na variação do TSI sejam devido à maior variação na concentração de óleo nas diferentes alturas durante a estratificação da emulsão. O efeito do SDS e de outros surfactantes em emulsões de diferentes concentrações de óleo com o tempo ainda precisam de mais estudos.

Como o tempo de manipulação das emulsões somado ao tempo dos testes realizados não ultrapassou 2h, pode-se considerar que as APS 50 e 95 tiveram estabilidades próximas durante os experimentos.

4.4 Ângulo de contato com água ou óleo

Para compreender a interação dos meios filtrantes com os fluidos base da APS, foi realizada a medição do ângulo de contato dos meios com água e óleo. O resultado está apresentado na Figura 28.

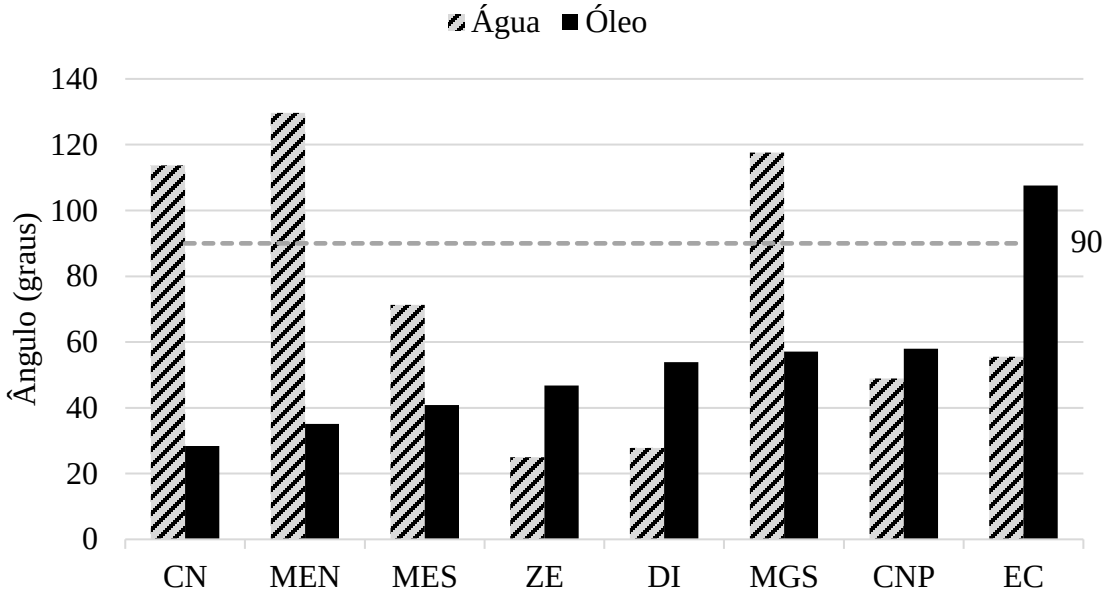

Figura 28: Ângulo de contato dos meios filtrantes com água e com óleo.

Os meios filtrantes não apresentaram nenhum dos resultados abaixo de 10° ou acima de 150°, sendo assim eles não são super hidrofóbicos ou super oleofóbicos (nem mesmo super hidrofílicos ou super oleofílicos). Esse resultado é importante pois, para serem usados como meios filtrantes, os materiais devem ter afinidade com o óleo, porém devem também ter a capacidade de liberar o óleo durante a retrolavagem para que ele possa ser usado em outros ciclos de filtração (JEGATHEESAN; VIGNESWARAN, 2005).

Os meios MES, DI, ZE e CNP tiveram ambos os ângulos de contato abaixo de 90°, se mostraram então hidrofílicos e oleofílicos. CN, MGS e MEN são hidrofóbicos e oleofílicos, enquanto EC é o único meio oleofóbico e hidrofílico.

A fim de ampliar o entendimento sobre o ângulo de contato, foi feito também a aferição do ângulo de contato entre o meio filtrante e o óleo em sistema imerso em salmoura, tanto para a salmoura com 2 mg/L de SDS quanto para a salmoura com 4 mg/L de SDS. No entanto, o resultado foi inconclusivo devido à alta irregularidade da superfície dos meios nessa análise. A metodologia e os resultados encontrados estão descritos no Apêndice I (seção 7.1).

4.5 Testes cinéticos de adsorção

A lavagem dos meios foi eficiente para a maioria dos meios. Para o EC, que possuía uma grande quantidade de finos, mesmo aumentando as trocas de água e o tempo de peneiramento, não foi possível remover todos os finos. Possivelmente, a peneiração com uma abertura maior seria mais adequada. Já para o MEN, que é um meio que se fragmenta ao ser manuseado, a lavagem não foi eficaz visto que o próprio manejo durante a lavagem fazia o MEN esfarelar. Entretanto, ao longo dos testes, esses finos remanescentes não dificultaram as análises.

Os testes de adsorção resultaram em gráficos nos quais pode-se observar a cinética de adsorção de óleo dos meios filtrantes. Para cada meio, os testes de adsorção com APS 50 e ASP 95 estão retratados da Figura 29 até a Figura 37.

Os resultados apresentados são referentes à análise de TOG em espectrofotômetro a 400 nm (ver seção 3.4.1), visto que os valores de TOG lidos em espectrofotômetro e em Eracheck X foram próximos. Sendo assim, após essa constatação durante a primeira série de testes, as leituras restantes foram realizadas apenas no espectrofotômetro a fim de diminuir o esforço experimental.

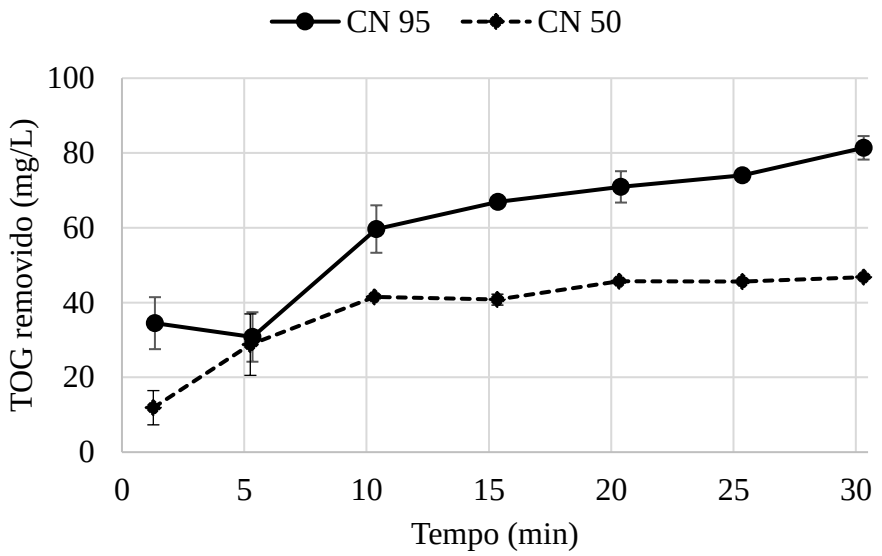

Figura 29: Testes cinéticos de adsorção de óleo na CN com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

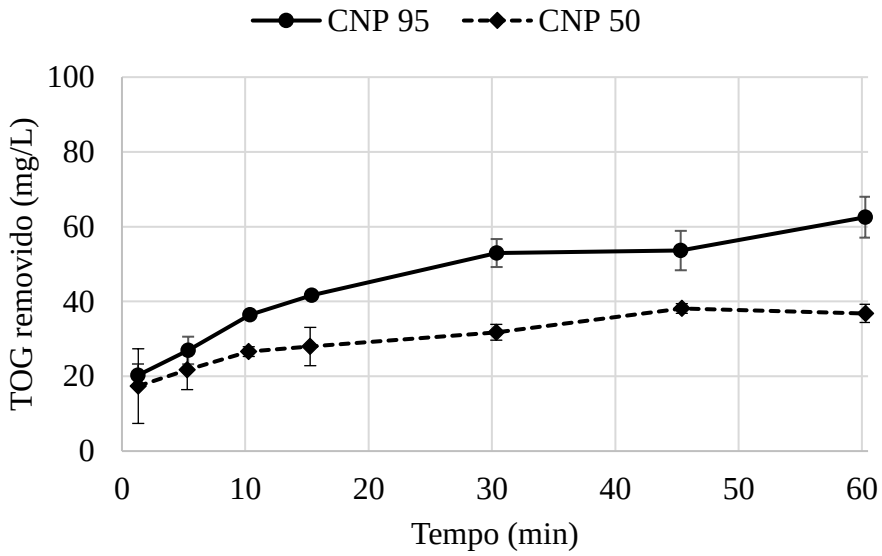

Figura 30: Testes cinéticos de adsorção de óleo na CNP com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

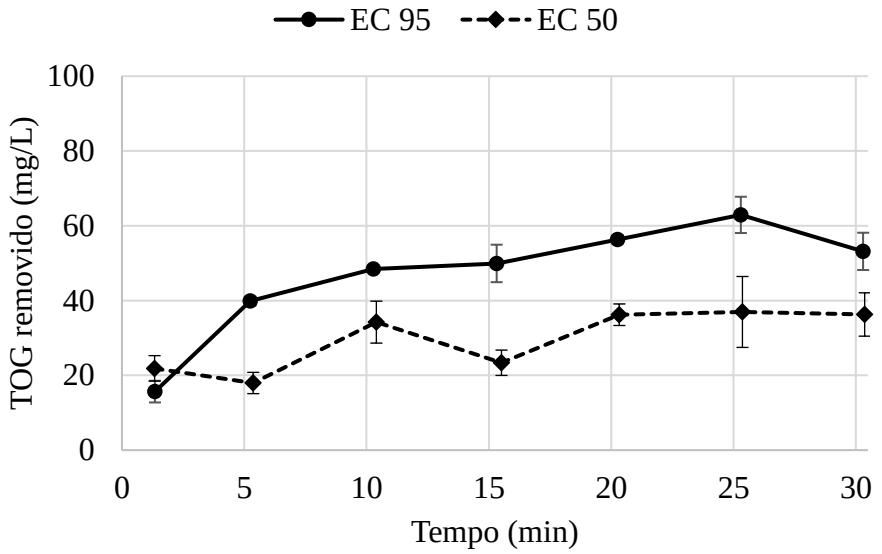

Figura 31:Testes cinéticos de adsorção de óleo no EC com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

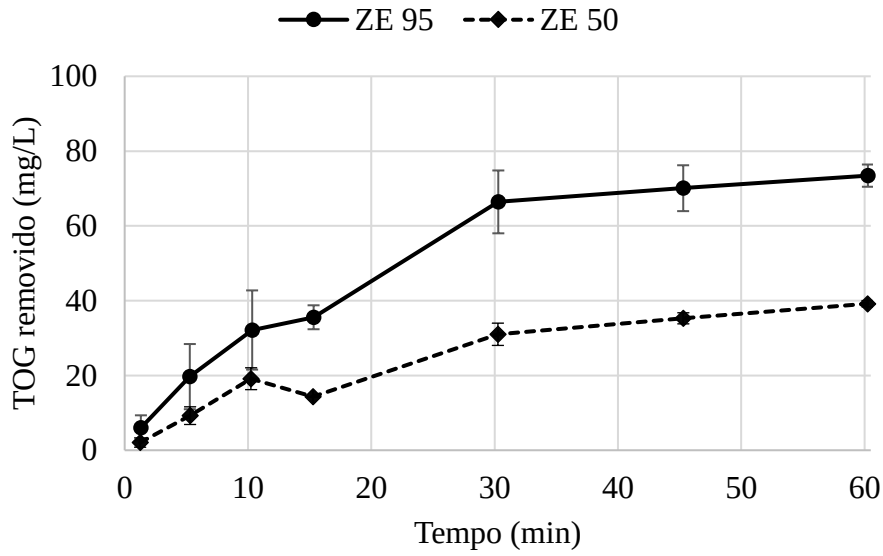

Figura 32:Testes cinéticos de adsorção de óleo na ZE com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

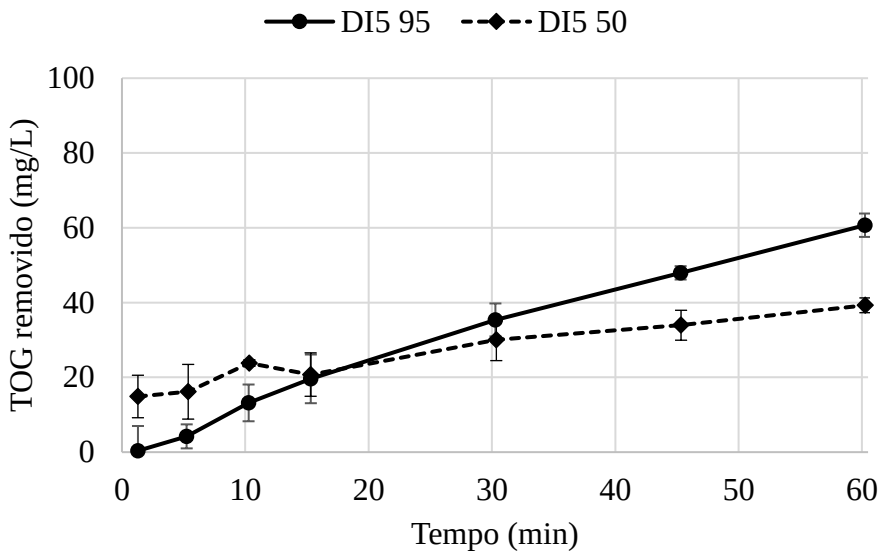

Figura 33: :Testes cinéticos de adsorção de óleo na DI5 com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

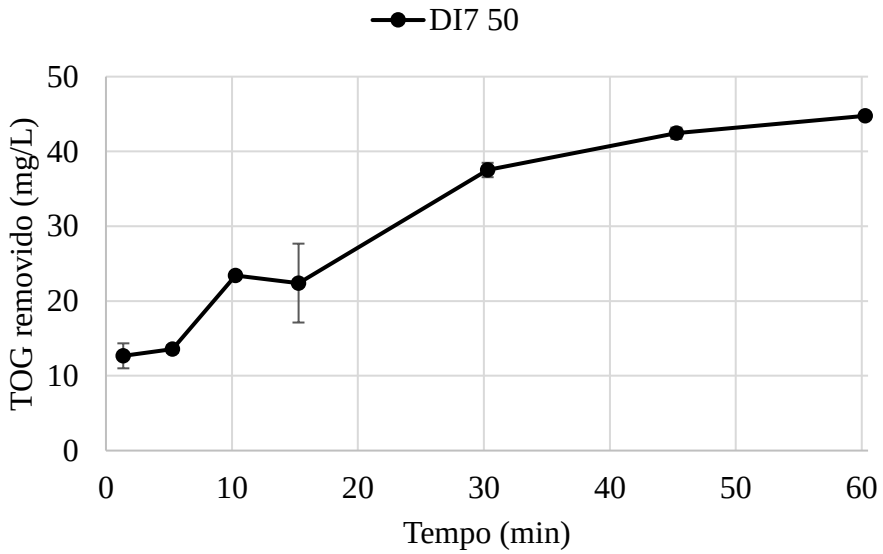

Figura 34: Teste cinético de adsorção de óleo na DI7 com TOG inicial de 50 mg/L.

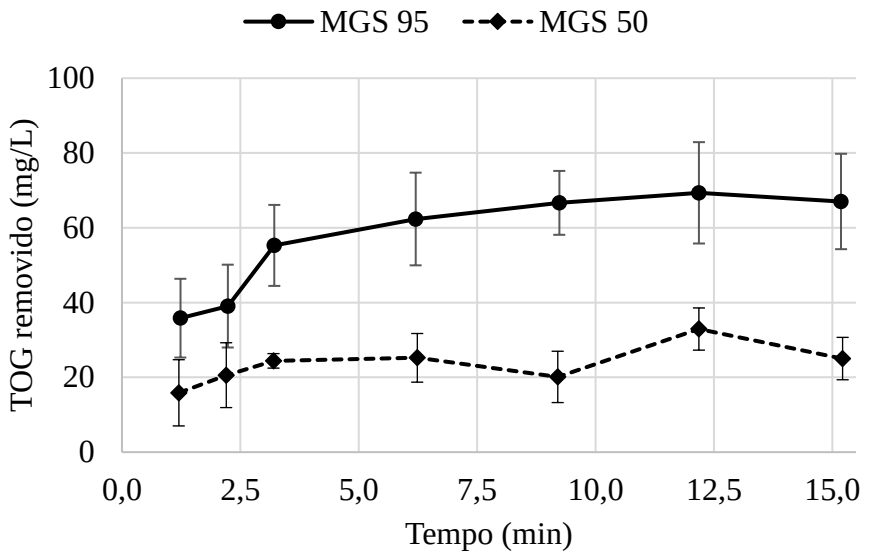

Figura 35:Testes cinéticos de adsorção de óleo no MGS com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

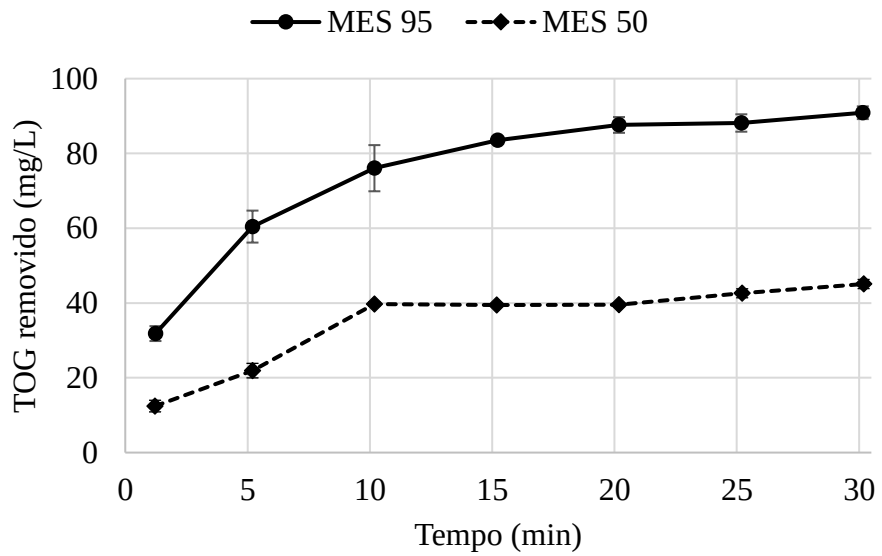

Figura 36:Testes cinéticos de adsorção de óleo no MES com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

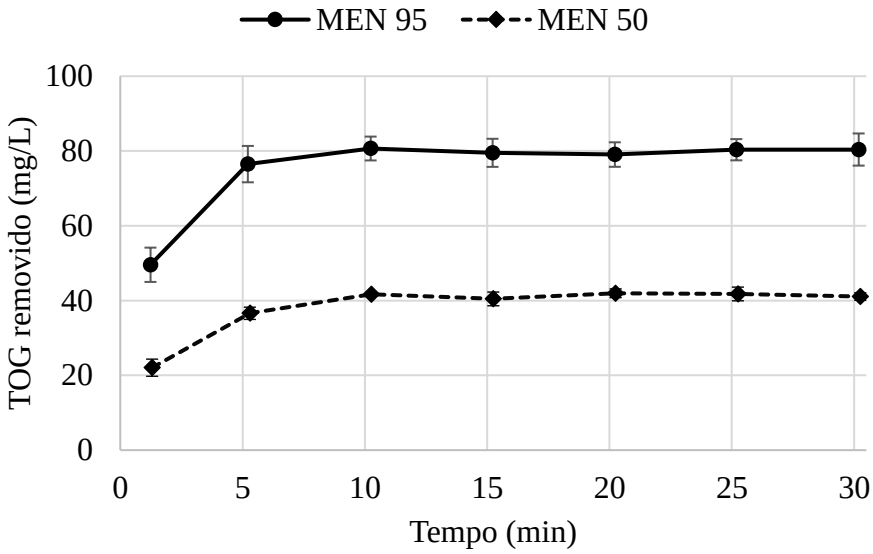

Figura 37: Testes cinéticos de adsorção de óleo no MEN com TOG inicial de 50 e 95 mg/L.

A variação de TOG nos primeiros instantes de agitação foi maior que nos tempos finais. Apenas os meios MGS e EC tiveram variações significativas durantes toda a curva de adsorção.

Quanto à adsorção inicial, a maioria dos meios teve adsorção inicial de TOG acima de 7 mg/L, exceto ambos os testes com ZE e DI 95. Para ZE, demostra ser uma característica do meio filtrante. No entanto, para a DI, expressa uma diferença de comportamento ao alterar as concentrações de óleo e SDS da APS.

Apesar da maioria dos meios apresentar flutuações de adsorção de TOG entre os tempos estudados, o EC 50 apresentou alternância entre praticamente todos os tempos vizinhos na curva de adsorção. Isso pode ocorrer pelo EC ser o único meio filtrante oleofóbico e, por isso, não reter o óleo por um longo período. Sendo assim, foi possível, no intervalo de tempo estudado, observar a adsorção e dessorção que ocorre no meio. Já o EC 95 não apresentou alternâncias de adsorção de TOG. Esse novo comportamento pode ser explicado pelo aumento na concentração de óleo na água produzida, o que faz com que haja mais óleo disponível ao redor dos grânulos. Isso equilibra a adsorção e dessorção de óleo no meio filtrante, de modo que não foram observadas grandes flutuações no período de tempo estudado.

A fim de comparar o desempenho de cada meio filtrante nas duas APS estudadas, foi elaborada a Figura 38 com a média dos maiores percentuais de adsorção.

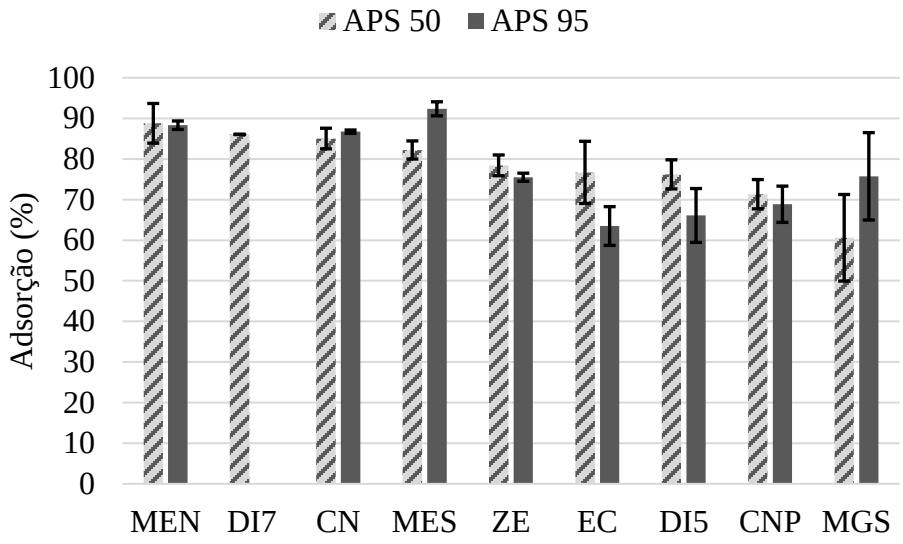

Figura 38: Percentual das adsorções máximas de cada teste cinético.

O desempenho percentual dos meios apresentou valores próximos para as duas emulsões, com a maioria dos meios com as barras de erro que se interceptam.

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos meios entre si, foi feita a Figura *39* com as maiores massas de óleo adsorvidas pelos meios em cada teste cinético, tanto por massa quanto por volume aparente de meio, este último calculado a partir da densidade aparente.

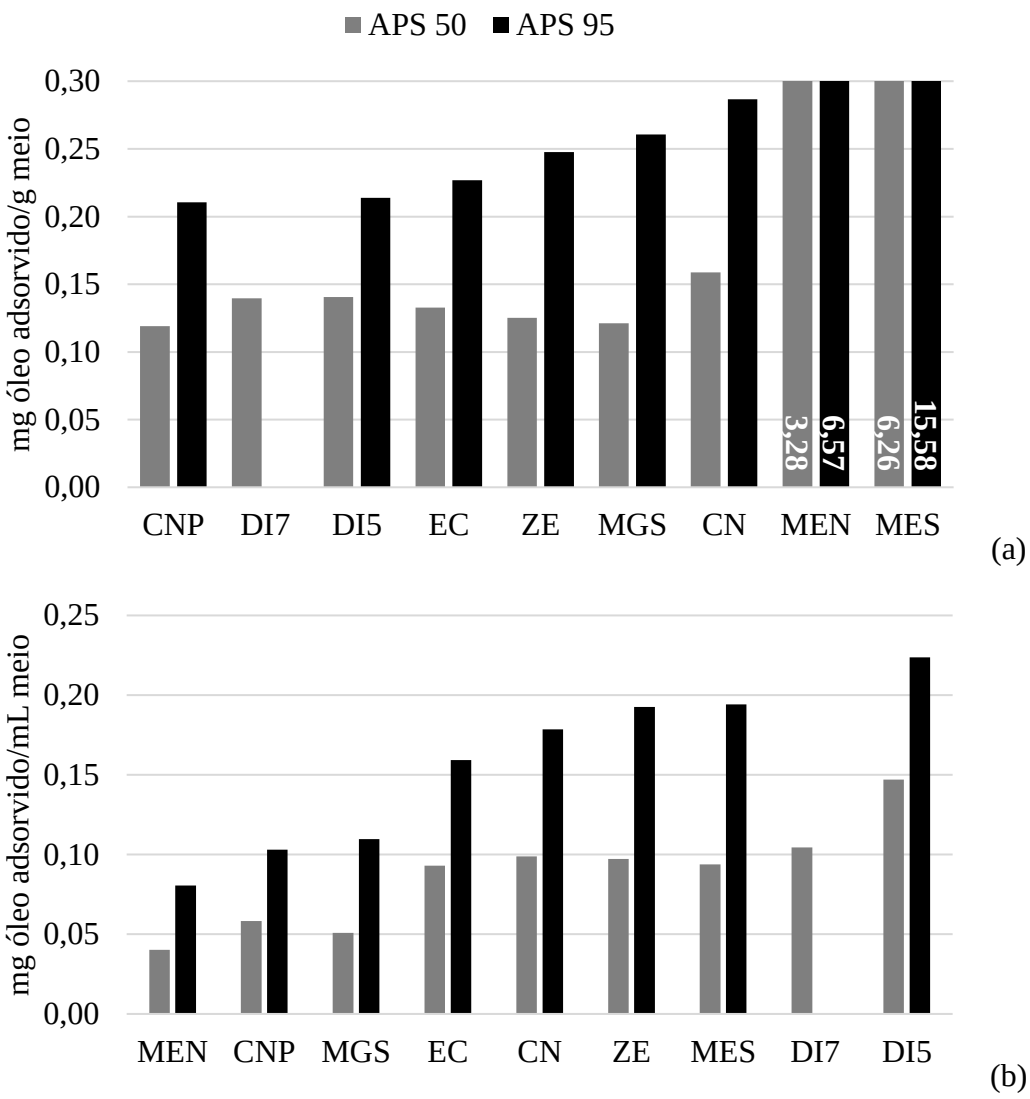

Figura 39: Massa máxima de óleo adsorvida por massa (a) e volume (b) de meio filtrante.

Devido à diferença entre os meios esponjosos e os demais, é difícil avaliar o desempenho dos meios. Na Figura *39* (a), observa-se que a quantidade de óleo adsorvido por g de meio para os meios esponjosos, MES e MEN, atinge um valor 74 vezes maior que os demais.

Essa grande diferença não ocorre na comparação por volume. A Figura *39* (b) mostra que, em ambas APS, MEN, CNP e MGS adsorveram quantidades mais baixas de óleo por volume, enquanto EC, CN, ZE MES e DI7 adsorveram quantidades intermediárias e DI5 foi o meio filtrante que obteve maior adsorção de óleo por volume.

Uma questão que vale destacar sobre o uso do SDS é a fase intermediária que se forma entre as fases aquosa e orgânica após a extração com ciclohexano em algumas amostras. Nos testes de adsorção com APS 50, somente as amostras do EC apresentaram a fase intermediária, porém, nos testes com APS 95, a maioria dos meios apresentaram essa fase em uma ou mais amostras. Nesses casos, a amostragem da fase orgânica deve ser realizada com maior cautela a fim de não coletar parte da fase intermediária para não causar problemas na leitura de TOG e no equipamento, no caso do Eracheck X. Algumas das amostras com APS 95 do EC apresentaram dificuldade na coleta da fase orgânica para leitura de TOG, entretanto não inviabilizaram a amostragem. A Figura 40 aponta a diferença entre a fase intermediária formadas nos testes de adsorção do EC com APS 50 e com APS 95.

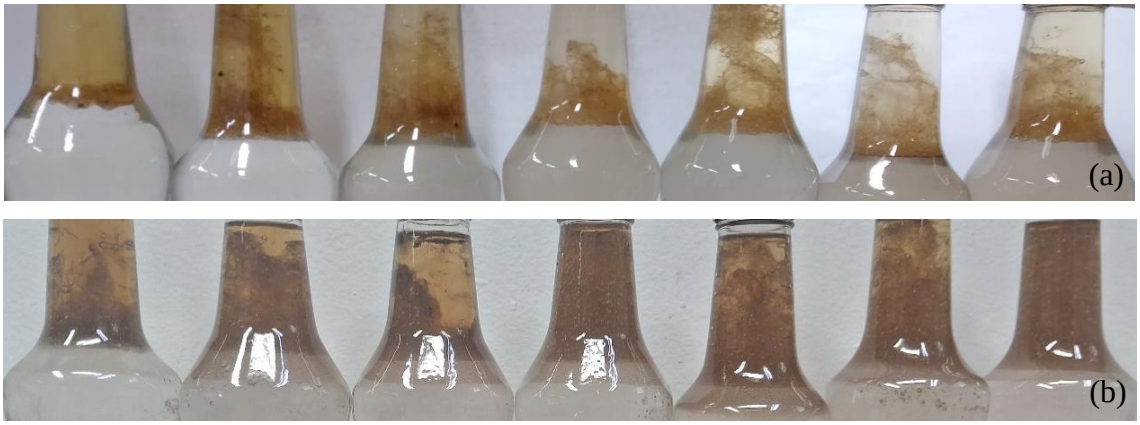

Figura 40: Formação de fase intermediária entre as fases orgânica e aquosa das amostras após extração com ciclohexano dos testes de adsorção do EC com APS 50 (a) e com APS 95 (b).

A cinética foi analisada utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Os parâmetros das equações foram estimados e os coeficientes de correlação calculados. Os gráficos dos modelos com os melhores ajustes estão dentre as Figura 41 e Figura 49, e os demais estão disponíveis no Apêndice II.

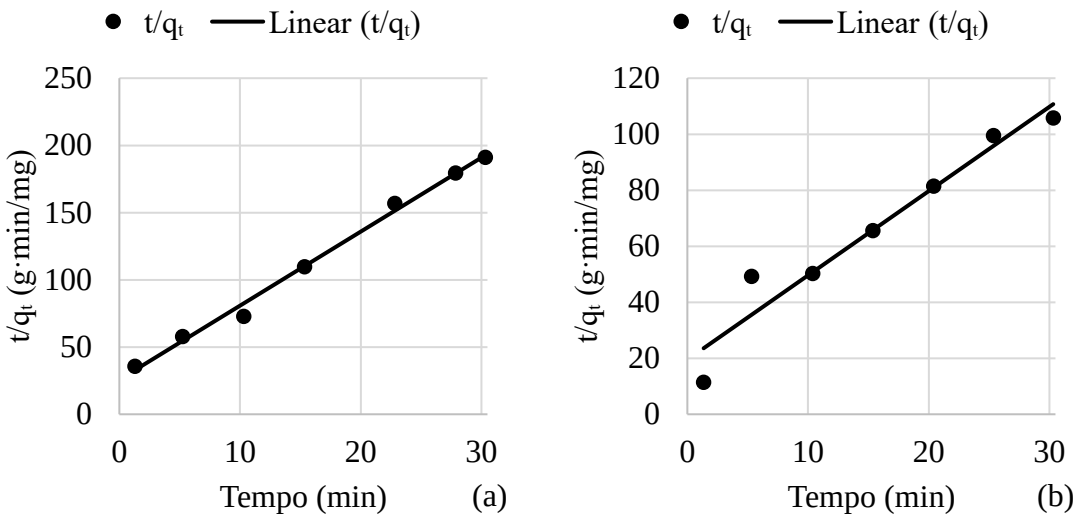

Figura 41: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para CN 50 (a) e CN 95 (b).

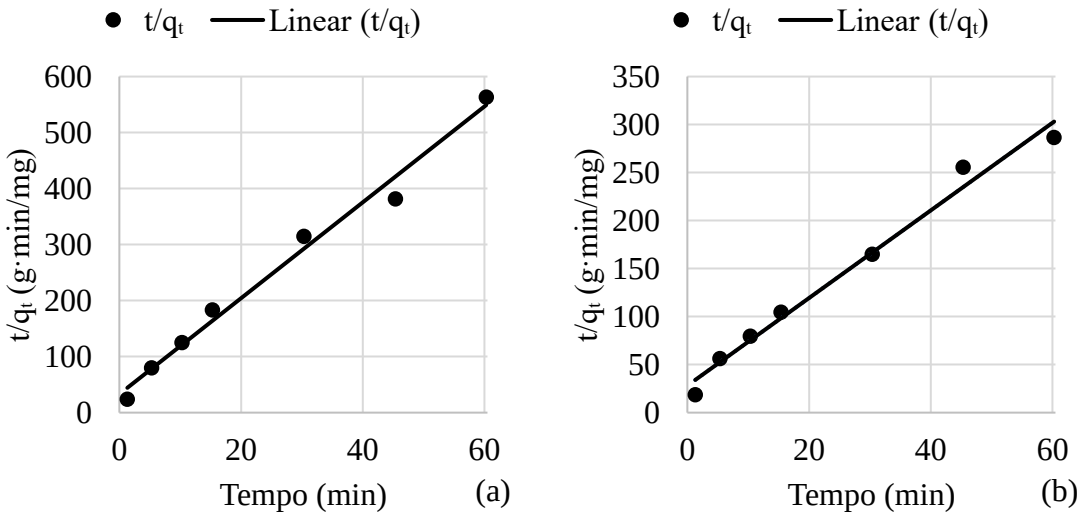

Figura 42: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para CNP 50 (a) e CNP 95 (b).

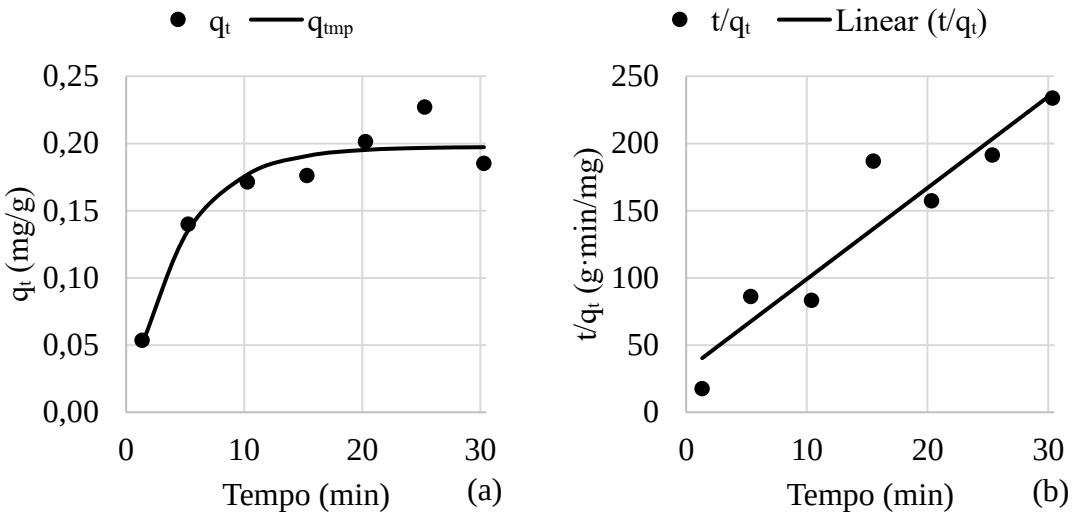

Figura 43: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para EC 50 (a) e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para EC 95 (b).

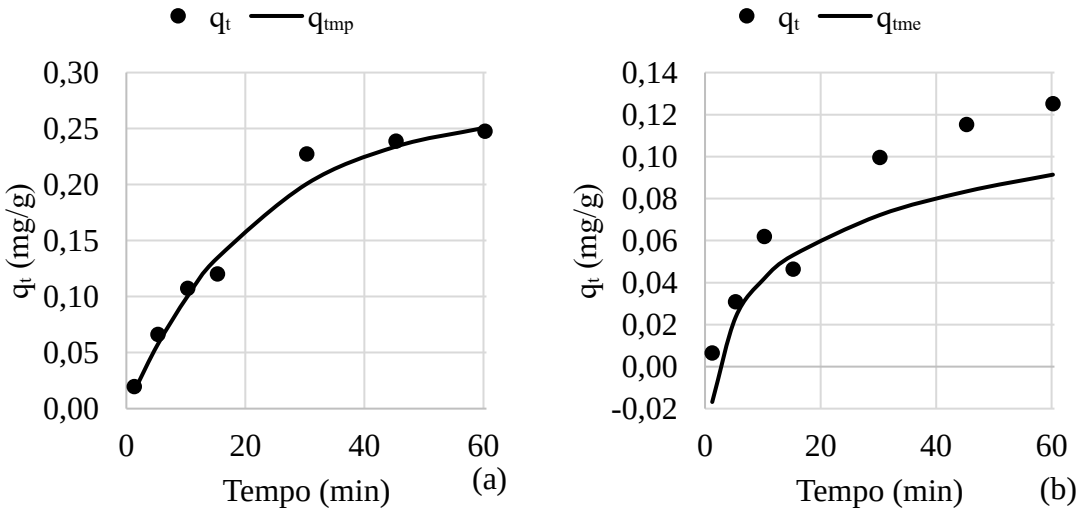

Figura 44: Dados experimentais e modelo cinético de Elovich para ZE 50 (a) e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para ZE 95 (b).

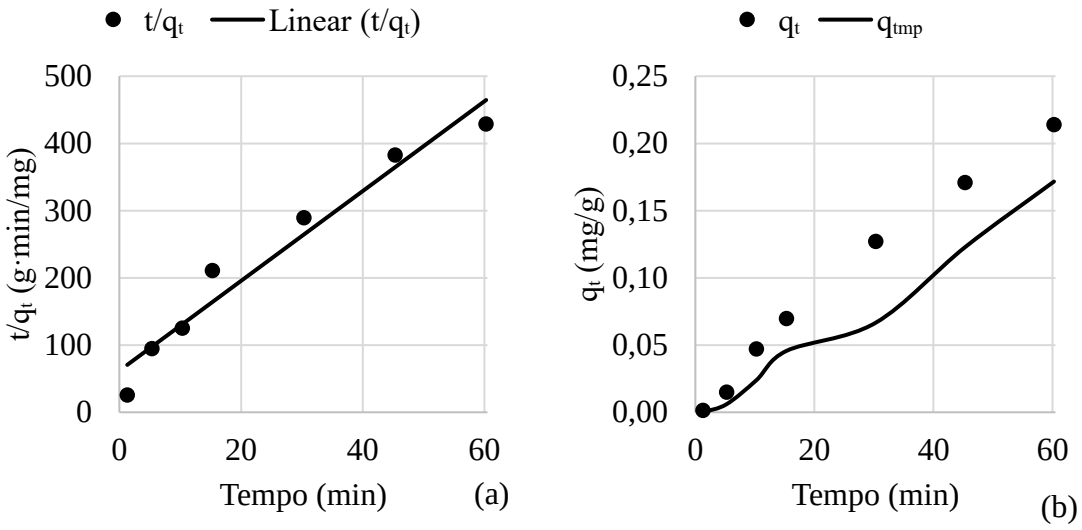

Figura 45: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para DI5 50 (a) e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para DI5 95 (b).

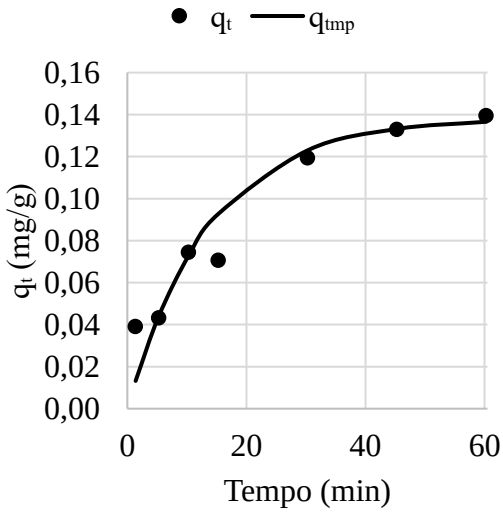

Figura 46: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para DI7 50.

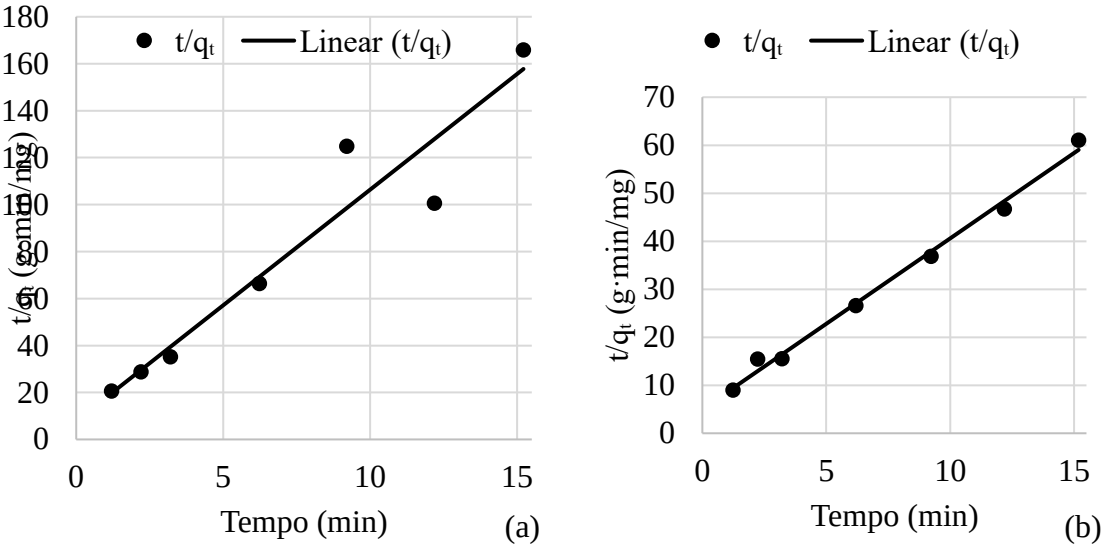

Figura 47: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para MGS 50 (a) e MGS 95 (b).

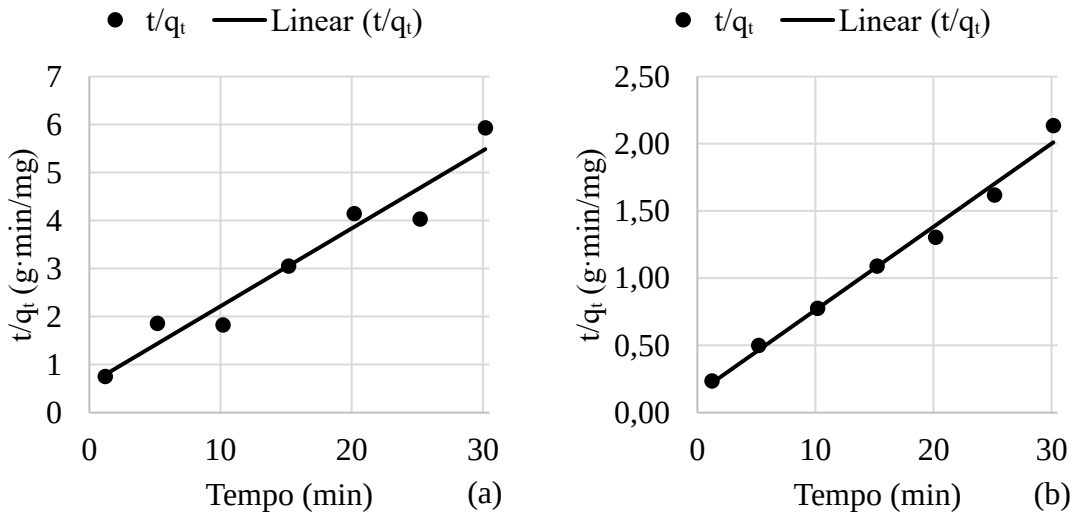

Figura 48: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para MES 50 (a) e MES 95 (b).

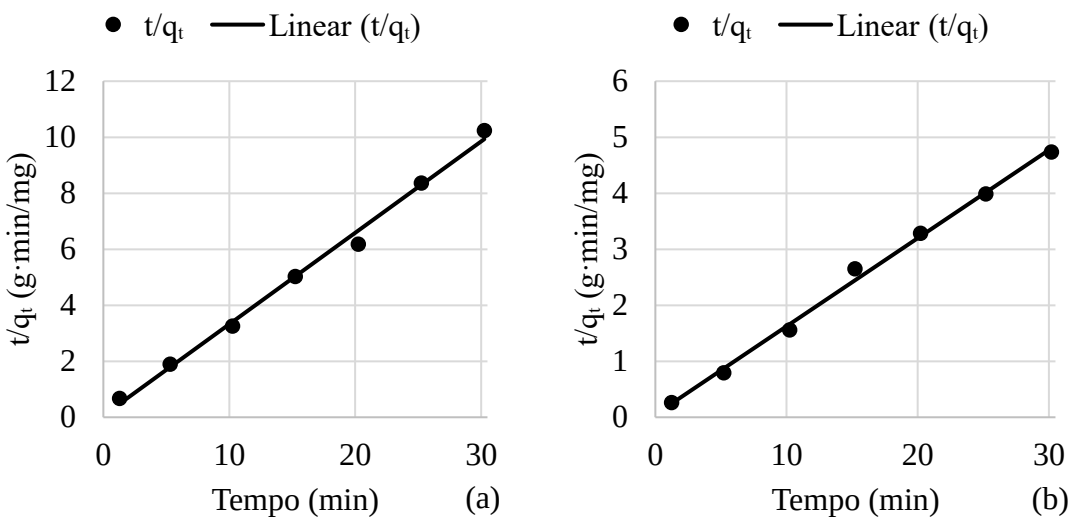

Figura 49: Dados experimentais e modelo cinético de pseudo-segunda ordem para MEN 50 (a) e MEN 95 (b).

Os resultados estão presentes na Tabela *8* e os melhores ajustes estão destacados para cada teste de adsorção. O nome dos testes foi composto pela sigla do meio filtrante seguido do valor de TOG da APS utilizada.

Tabela 8: Parâmetros e coeficiente de correlação para o ajuste dos dados dos testes de adsorção a modelos cinéticos diversos. Os dados em negrito são referentes aos melhores ajustes.

Testes de adsorção	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2	α (mg/g·min)	β (g/mg)	R^2
CN 50	0,15	0,21	0,99	**0,18**	**1,18**	**0,99**	0,18	33,81	0,98
CN 95	0,29	0,11	0,94	**0,33**	**0,46**	**0,94**	0,19	16,27	0,91
CNP 50	0,10	0,18	0,87	**0,12**	**2,22**	**0,99**	0,20	59,58	0,95
CNP 95	0,18	0,12	0,96	**0,22**	**0,74**	**0,98**	0,14	27,70	0,98
EC 50	0,12	0,25	0,65	**0,15**	**1,47**	**0,88**	0,31	50,86	0,74
EC 95	**0,20**	**0,22**	**0,96**	0,23	1,26	0,96	0,14	20,62	0,95
ZE 50	6,64	$4x10^{-4}$	0,94	0,20	0,16	0,87	**0,01**	**35,81**	**0,95**
ZE 95	**0,27**	**0,05**	**0,99**	0,36	0,12	0,97	0,05	16,15	0,96
DI5 50	0,13	0,10	0,89	**0,15**	**0,72**	**0,95**	0,06	31,86	0,92
DI5 95	**0,49**	**0,001**	**1,00**	-0,20	0,05	0,20	0,02	15,81	0,92
DI7 50	**0,14**	**0,07**	**0,96**	0,17	0,48	0,95	0,03	27,67	0,94
MGS 50	0,10	0,79	0,71	**0,10**	**12,34**	**0,92**	4,04	82,67	0,60
MGS 95	0,25	0,50	0,96	**0,28**	**2,53**	**0,99**	0,57	18,88	0,95
MES 50	5,82	0,31	0,89	**6,17**	**0,04**	**0,94**	159,33	1,44	0,90
MES 95	14,64	0,29	0,97	**16,16**	**0,03**	**0,99**	14,45	0,31	0,97
MEN 50	3,02	0,76	0,95	**3,06**	**1,74**	**0,99**	$1,2x10^{8}$	7,92	0,87
MEN 95	6,31	1,10	0,90	**6,35**	**0,49**	**1,00**	$8x10^{5}$	2,81	0,69

A maioria dos testes de adsorção tiveram maior coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem, o que indica que a adsorção é química e, portanto, ela controla a cinética global da adsorção. Muitos estudos sobre adsorção de óleo de AP constatam que o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Os testes de adsorção EC 95, ZE 95, DI5 95 e DI7 50 tiveram melhor ajuste no modelo de pseudo-primeira ordem, o que aponta uma adsorção física, sendo assim, o fator limitante da cinética de adsorção é a difusão do soluto. Já ZE 50 teve maior coeficiente de correlação com o modelo de Elovich, que pode indicar a heterogeneidade da fase sólida (PLAZINSKI, RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; YOUSEF; QIBLAWEY; EL-NAAS, 2020).

Ao comparar os diferentes testes de adsorção para cada meio, observa-se que a maioria obteve melhor ajuste com o mesmo modelo. Apenas EC, ZE e DI5 obtiveram modelos diferentes para os testes com APS diferentes. No caso do DI5, a adsorção inicial próxima de zero ocasionou no baixo coeficiente de correlação na equação de pseudo-segunda ordem. EC 95 apresentou pequena diferença entre o seu maior coeficiente de correlação, de pseudo-primeira ordem, e o pseudo-segunda ordem, que foi o melhor ajuste para EC 50. O mesmo aconteceu com o ZE 50, entre os coeficientes de correlação de Elovich e o de pseudo-primeira ordem, que foi o maior coeficiente para ZE 95.

O EC com APS 50 apresentou o comportamento de alternância entre os tempos e isso dificultou a sua adequação aos modelos cinéticos, o que resultou também no menor coeficiente de correlação dentre os melhores ajustes. Ele foi o único meio filtrante com maior coeficiente de correlação abaixo de 0,91.

No entanto, ao calcular o teste F para cada modelo e teste de adsorção, com uma confiança de 90%, apenas os modelos de pseudo-segunda ordem para o DI5 95 e Elovich para MES 50 e para MEN 50 podem ser descartados pois obtiveram variâncias significativamente diferentes quando comparados com os dados experimentais. Os demais modelos não podem ser desconsiderados como apropriados.

Ao se observar a constante k_2, há o padrão de valores maiores para os testes com APS 50 que para APS 95, quando comparados testes para a mesmo meio filtrante. Esse comportamento é notado por vários trabalhos, o que indica uma forte dependência da constante k_2 com a concentração inicial da solução. Além disso, também há indícios que k_2 seja dependente de outras condições operacionais, como pH, temperatura e taxa de agitação. Já para a constante k_1, não há correlação observada com as condições de operação. Uma interpretação para esse termo é uma função do coeficiente de difusão e do raio da partícula do adsorvente. (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009; RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2007).

Também é importante ressaltar ponderações que devem ser feitas ao se analisar os parâmetros obtidos no ajuste dos modelos cinéticos. A equação de pseudo-segunda ordem possui baixa influência dos erros experimentais, isso faz com que esse modelo obtenha maiores correlações com os dados experimentais (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). Além disso, a equação de pseudo-segunda ordem é necessariamente

uma reta quando o sistema atinge o equilíbrio, pois q_t se torna a constante q_e e, assim, a única variável que teria diferentes valores seria o tempo. Em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem, o valor de q_e calculado, muitas vezes, é diferente do valor determinado experimentalmente (PLAZINSKI; RUDZINSKI; PLAZINSKA, 2009). Ao avaliar os dados dos 17 testes realizados, 13 obtiveram valores de q_e estimado menores do que a maior capacidade de sorção de equilíbrio calculada a partir dos dados experimentais. Por fim, devido ao esforço experimental de operar vários frascos em paralelo, não foi possível obter uma quantidade de pontos experimentais mais significativa para os ajustes aos modelos cinéticos.

Para complementar a avaliação dos meios filtrantes, foram feitas tentativas de saturar os meios para, assim, avaliar a capacidade máxima de adsorção; e, posteriormente, realizar testes de bateladas sequenciais de dessorção, visto a necessidade de que os meios filtrantes sejam capazes de liberar parte do óleo adsorvido durante as retrolavagens. Contudo, devido ao tempo disponível para a execução dos experimentos, não foi possível desenvolver uma metodologia de saturação bem-sucedida. Os experimentos realizados com esse fim, estão descritos no Apêndice I.

4.5.1 Análise de importância

As análises de importância feitas para diversas características de todos os meios filtrantes sobre os valores de adsorção inicial e máxima, por volume aparente e por massa de meio, resultou na Figura 50. Nessa avaliação são atribuídos graus de importância para cada característica que variam entre 0 e 1.

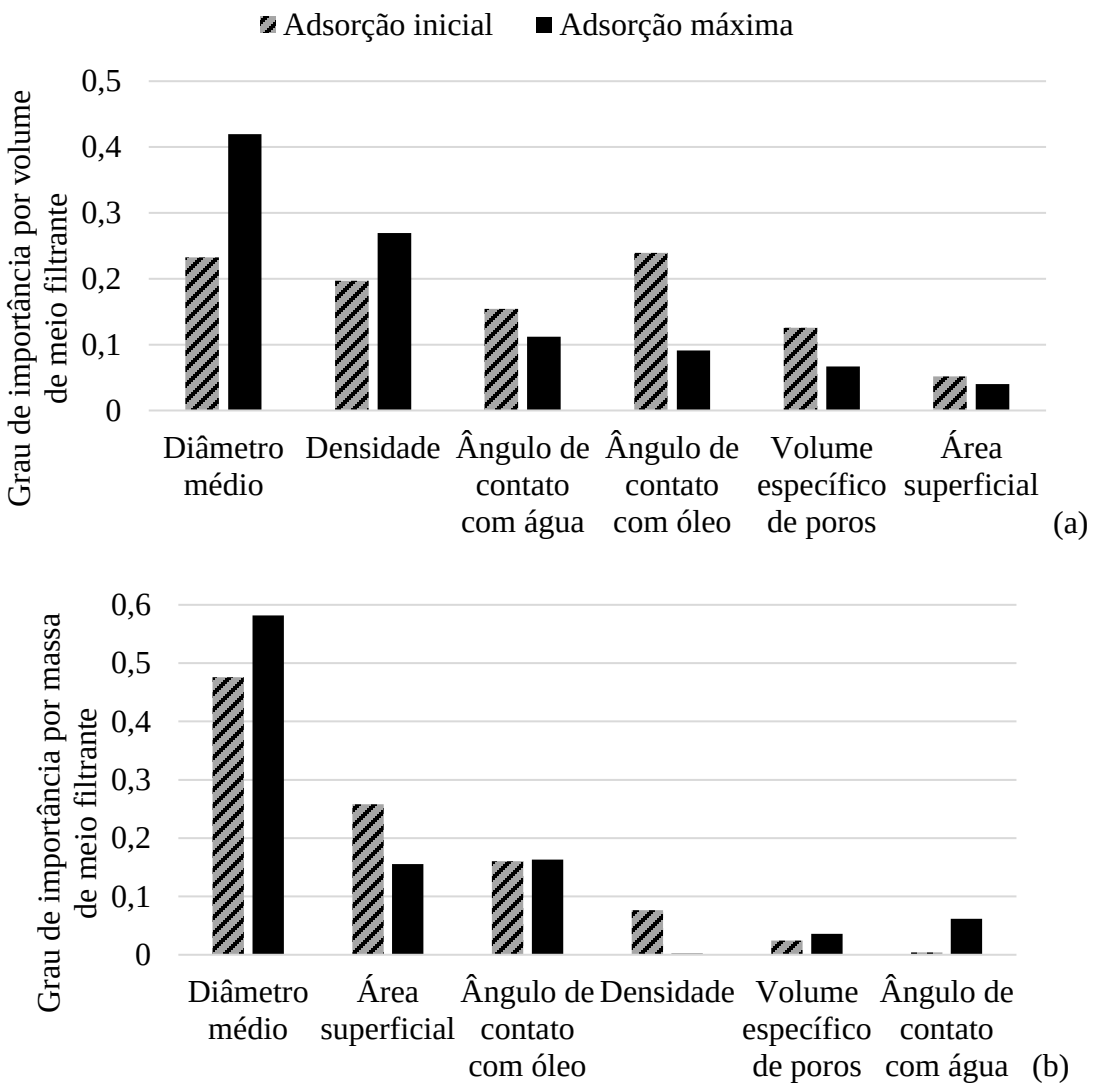

Figura 50: Análise de importância das características dos meios filtrantes sobre os resultados de adsorção inicial e máxima, por volume (a) e massa (b) de meio.

As análises de importância de todos os meios filtrantes mostraram que o diâmetro médio é a característica mais relevante para adsorção máxima por volume aparente e para adsorções inicial e máxima por massa de meio. Meios filtrantes com maiores diâmetros tendem a ter uma maior adsorção inicial por massa de meio. Esses resultados foram fortemente influenciados pelos valores de MES e MEN, que possuem diâmetros médios entre 2 a 10 vezes maiores que os demais. Para ambos os resultados referentes à adsorção máxima (por massa e volume) e para a adsorção inicial por volume aparente, não foi possível observar uma correlação com o diâmetro médio dos meios.

A fim de investigar ainda mais a relação entre as características dos meios filtrantes e seus respectivos resultados de adsorção, foi realizada também a análise de importância apenas para os meios não-esponjosos, excluindo o MES e o MEN. A análise de importância por volume aparente não demostrou correlação entre os valores das características e os de adsorção, por isso, não foi exibido no trabalho. A análise de importância por massa de meio está presente na Figura *51*.

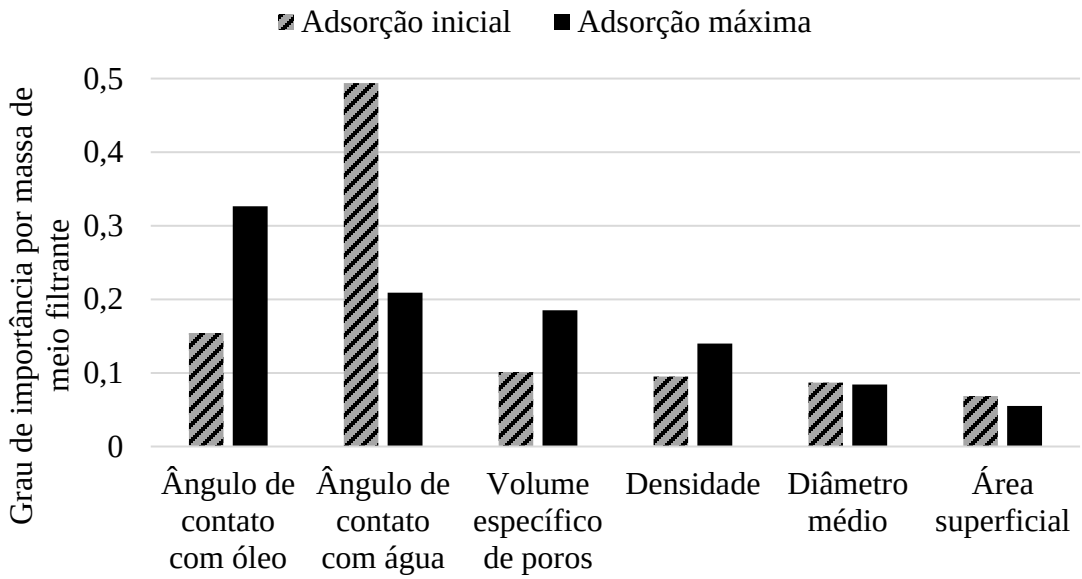

Figura 51: Análise de importância das características dos meios filtrantes não-esponjosos sobre os resultados de adsorção inicial e máxima por massa de meio.

Para os meios filtrantes não-esponjosos, os ângulos de contato foram mais relevantes para os resultados de adsorção, sendo o ângulo de contato com o óleo mais influente na máxima adsorção e o ângulo de contato com a água, na adsorção inicial. A tendência é que quanto mais oleofílico o meio filtrante maior a adsorção máxima, e quanto mais hidrofóbico, maior a adsorção inicial. O que demostra que a maior preferência do meio filtrante pelo óleo do que pela água propicia uma maior adsorção de óleo. Para as demais características não foi observada correlação entre seus valores e as adsorções.

Possivelmente, a análise de importância por volume de meio não apresentou correlação com os valores de adsorção porque os experimentos foram realizados com igualdade de massa entre os meios não-esponjosos. Sendo assim, ter uma razão próxima entre

concentração inicial de óleo e a unidade de medida utilizada para normalizar os resultados de adsorção pode ser um fator determinante para a análise de importância de adsorção de óleo.

5 Conclusão

De acordo com as discussões apresentadas, foi possível avaliar a adsorção de diferentes meios em bancada e verificar as características desses meios que possuem mais influência na adsorção de óleo.

Para a APS, foi possível desenvolver uma metodologia reprodutível em bancada. Porém é necessário estudos com foco no preparo de APS para entender melhor as variações de cada componente e condição de agitação e para que haja um maior controle dos parâmetros, como o tamanho de gota que deveria ter sido menor.

Em relação aos testes de adsorção, todos os meios filtrantes obtiveram altas remoções e o uso deles em filtração em profundidade para tratamento de AP não pode ser descartado. De acordo com a análise de massa de óleo adsorvida por volume aparente de meio filtrante, a DI5 é o meio com resultado mais proeminente. Porém, se fazem necessários outros estudos de avaliação desses meios filtrantes, principalmente quanto a dessorção de óleo. Já que, para esse tipo de filtração, é fundamental que o meio filtrante seja capaz de reter o óleo durante a filtração, mas também liberar a maior quantidade possível de óleo durante a retrolavagem.

A análise de importância não se mostrou eficiente para a avaliação de todos os meios. Para os meios não-esponjosos, revelou que a hidrofobicidade e a oleofilicidade foram as características que possuem maior influência na tendência de adsorção inicial e adsorção máxima, respectivamente.

Para trabalhos futuros, pode-se:

- realizar um estudo aprofundado sobre a formulação de água produzida, para avaliar o uso de outros surfactantes e a influência de diferentes concentrações de surfactante, assim como os efeitos das variações nos parâmetros da agitação e a adição de outros sais;
- realizar testes de adsorção mais longos e com outras concentrações de óleo;
- pesquisar a capacidade máxima de adsorção e de dessorção de petróleo dos meios filtrantes estudados neste trabalho;
- avaliar outros meios filtrantes utilizando as caracterizações que a análise de importância deste trabalho apontou maior influência a fim de validá-las;

- realizar testes de adsorção com os meios filtrantes utilizados nesse trabalho em água produzida real.

6 Referências Bibliográficas

ABDEL-RAOUF, M. E. Factors affecting the stability of crude oil emulsions. **Crude oil emulsions–composition, stability and characterization. Croatia: Intech**, p. 183-204, 2012.

ADHAM, S. *et al*. Membrane applications and opportunities for water management in the oil & gas industry. **Desalination**, v. 440, p. 2-17, 2018.

AHMADUN, F. *et al*. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

AHMED, S. N. *et al*. Improvement of organic matter removal in water produced of oilfields using low cost moringa peels as a new green environmental adsorbent. **Global NEST Journal**, v. 22, n. 2, p. 268-274, 2020.

AL-GHOUTI, M. A. *et al*. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222-239, 2019.

ALLEY, B. *et al*. Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. **Chemosphere**, v. 85, p. 74-82, 2011.

AL-ZUHAIRI, F. K. et al. Removal oil from produced water by using adsorption method with adsorbent a Papyrus reeds. **Engineering and Technology Journal**, v. 37, n. 5, p. 157-165, 2019.

AMAKIRI, K. T. *et al*. Review of oilfield produced water treatment technologies. **Chemosphere**, v. 298, 2022.

ANDRADE, G. M. de. **Utilização do endocarpo da macaúba como agregado graúdo alternativo para a produção de bio-concretos**. 2022. 63 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2022.

AZIZOV, I.; DUDEK, M.; ØYE, G. Emulsions in porous media from the perspective of produced water re-injection – A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 206, 2021.

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, v. 208, p. 159-168, 2007.

BP. bp Statistical Review of World Energy 2022. 71. ed, 2022.

CLUFF, M. A. *et al*. Temporal Changes in Microbial Ecology and Geochemistry in Produced Water from Hydraulically Fractured Marcellus Shale Gas Wells. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 6508-6517, 2014.

CONAMA. Resolução n° 393, de 08 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.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology and Design**. Butterworth Heinemann, 1998.

DARDOR, D. *et al*. Protocol from Preparing Synthetic Solutions Mimicking Produced Water from Oil and Gas Operations. **ACS Omega**, v. 6, p 6881-6892, 2021.

DÓREA, H. S. *et al*. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 234-238, 2007.

GHAEDI, M. (ed.). **Adsorption: fundamental processes and applications**. Londres: Academic Press, 2021. 33 v.

GOV.BR. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: 1 mar. 2024.

GRANT, A.; BRIGGS, A. D. Toxicity of sediments from around a North Sea oil platform: are metals or hydrocarbons responsible for ecological impacts? **Marine Environmental Research**, v. 53, p. 95-116, 2002.

GREGORY, K. B.; VIDIC, R. D.; DZOMBAK, D. A. Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing. **Elements**, v. 7, p. 181-186, 2011.

JAFARINEJAD, S. **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**. [S.I.]: Butterworth-Heinemann, 2017.

JEGATHEESAN, V.; VIGNESWARAN, S. Deep Bed Filtration: Mathematical Models and Observations. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v 35, p. 515-569, 2005.

JIMÉNEZ, S. *et al*. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, 2018.

JOHNSEN, S. *et al*. Environmental Fate and Effect of Contaminants in Produced Water. **In: SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**, 7., 2004, Calgary.

JOHNSON, B. M. et al. Feasibility of a pilot-scale hybrid constructed wetland treatment system for simulated natural gas storage produced waters. **Environmental Geosciences**, v. 15, n. 3, p. 91–104, 2008.

KASHAEV, S.; LEE, D. W. **Deep Bed Nutshell Filter Evolution**. League City: Exterran Water Solutions, 2010.

KAUR, G. *et al*. Control of sulfidogenic bacteria in produced water from the Kathloni oilfield in northeast India. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, p. 151–155, 2009.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: **Proceedings of ICNN'95-international conference on neural networks**. ieee, 1995. p. 1942-1948.

KHADER, E. H. *et al*. Removal of organic pollutants from produced water by batch adsorption treatment. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, p. 713-720, 2021.

KHAN, N. A. *et al*. Volatile-organic molecular characterization of shale-oil produced water from the Permian Basin. **Chemosphere**, v. 148, p. 126-136, 2016.

LEE, K.; NEFF, J. (ed.). **Produced Water: environmental risks and advances in mitigation technologies**. Springer, 2011. 601 p.

LI, F. *et al*. Kinetic Study of Adsorption of Oil from Oilfield Produced Water Using Modified Porous Ceramics Filtration Media in Column Mode. In: **2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering**. IEEE, 2008. p. 2745-2748.

LIU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, J. New Machine Learning Algorithm: Random Forest. In: **Information Computing and Applications: Third International Conference, ICICA 2012, Chengde, China, September 14-16, 2012. Proceedings 3**. Springer Berlin Heidelberg, 2012. p. 246-252.

LIU, Y. *et al.* A review of treatment Technologies for produced water in offshore oil and gas Fields. **Science of the Total Environment**, v. 775, 2021.

LUERSEN, M. A.; LE RICHE, R. Globalized Nelder–Mead method for engineering optimization. **Computers & structures**, v. 82, n. 23-26, p. 2251-2260, 2004.

MAHMOUD. K. *et al*. Produced water Re-injection (PWRI) - Case Study from On-Shore Abu Dhabi. In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Abu Dhabi, United Arab Emirates, November 9-12, 2015. Society of Petroleum Engineers, 2015.

MATSIMBE, S. F. S. *et al*. Prediction of oil content in the mesocarp of fruit from the macauba palm using spectrometry. **Revista Ciência Agronômica**. v. 46, n. 1, p. 21-28, 2015.

MERKUS, H. G. **Particle Size Measurements**: fundamentals, practice, quality. Springer Science & Business Media, 2009.

MOHAMMADPOUR, M. *et al*. On the impact of oil compounds on emulsion behavior under different thermodynamic conditions. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

MUSAH, M. *et al*. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. **CaJoST**, v. 4, n. 1, p. 20-26, 2022.

NAKAE, H. et al. Effects of surface roughness on wettability. **Acta materialia**, v. 46, n. 7, p. 2313-2318, 1998.

NANDIYANTO, A. B. D.; OKTIANI, R; RAGADHITA, R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscope of Organic Material. **Indonesian Journal of Science & Technology.** v. 4, n. 1, p. 97-118, 2019.

NEFF, J. M. Bioaccumulation in Marine Organisms: effect of contaminants from oil well produced water. **Elsevier**, 2002.

OZGUN, H. *et al*. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment ofoil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 8, p. 1576-1583, 2013.

PATTERSON, J. W. Industrial wastewater treatment technology. **Butterworth Publishers, Inc**. p. 277-281, 1985.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.

RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. (ed). Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions. **Environmental Science Research**, v. 46, 1992, 606 p.

RHEE, C. H.; MARTYN, P. C.; KREMER, J. G. Removal of oil and grease in oil processing wastewaters. **Sanitation District of Los Angeles County**, 1989.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. ASTM international, 2005.

RONG, F.; LIU, D.; HU, Z. Stability of oil-in-water emulsions by SDS compound. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 24, p. 2157-2162, 2018.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First-order Kinetics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 41, p. 15100-15110, 2007.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. American Chemical Society, 1992.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Emulsions and Oil Treating Equipment: Selection, Sizing and Troubleshooting**. Gulf Equipment Guides. Elservier, 2009.

SOBOLCIAK, P. *et al*. Materials and Technologies for the Tertiary Treatment of Produced Water Contaminated by Oil Impurities through Nonfibrous Deep-Bed Media: A Review. **Water**, v. 12, 2020.

SOKOLOVIC, D. S. et al. Prediction of oily water separation efficiency by fiber beds using a new filter media property. **Hemijska Industrija**, v. 72, n. 5, p. 253-264, 2018.

TELLEZ, G.T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. Evaluation Of Biokinetic Coefficients in Degradation of Oilfield Produced Water Under Varying Salt Concentrations. **Water Research**, v. 29, n. 7, p. 1711-1718, 1995.

UTVIK, T. I. R. Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2593-2606, 1999.

YARRANTON, H. W. *et al*. Density and Refractive Index of Petroleum, Cuts, and Mixtures. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5723-5736, 2015

YOUSEF, R.; QIBLAWEY, H.; EL-NAAS, M. H. Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review. **Processes**, v. 8, p. 1657-1679, 2020.

ZAKI, N.; SCHORLING, P.; RAHIMIAN, I. Effect of Asphaltene and Resins on the Stability of Water-in-waxy Oil Emulsions. **Petroleum Science and Technology**, v. 18, p. 945-963, 2000.

7 Apêndice I: Experimentos inconclusos

7.1 Ângulo de contato com óleo em salmoura

Essa análise foi feita utilizando um tensiômetro de gota pendente, *Teclis Tracker*, IT Concept. Devido a densidade dos meios filtrantes, foi necessário fixar os meios não-esponjosos em um pedaço da manta não-processada de MES para realizar as análises. A salmoura foi vertida em uma cubeta de quartzo e os meios posicionados na parte superior da cubeta, em altura suficiente para ficarem submersos na salmoura. Uma agulha em formato de U, contendo o óleo, foi posicionada no centro da cubeta e acionada por meio de um *software* para que uma gota de óleo se desprendesse. Devido à densidade do óleo, a gota emergiu até atingir o meio filtrante. Esse processo foi gravado e, posteriormente, as imagens dos instantes iniciais de contato entre o óleo e o meio filtrante foram analisadas no *software ImageJ*, usando a ferramenta *Angle* para determinar o ângulo de contato.

Entretanto, devido à alta irregularidade das amostras, não foi possível realizar a medição direta do ângulo. Na Figura 52, tem um exemplo da imagem de uma amostra obtida no *software* do *Teclis Tracker*.

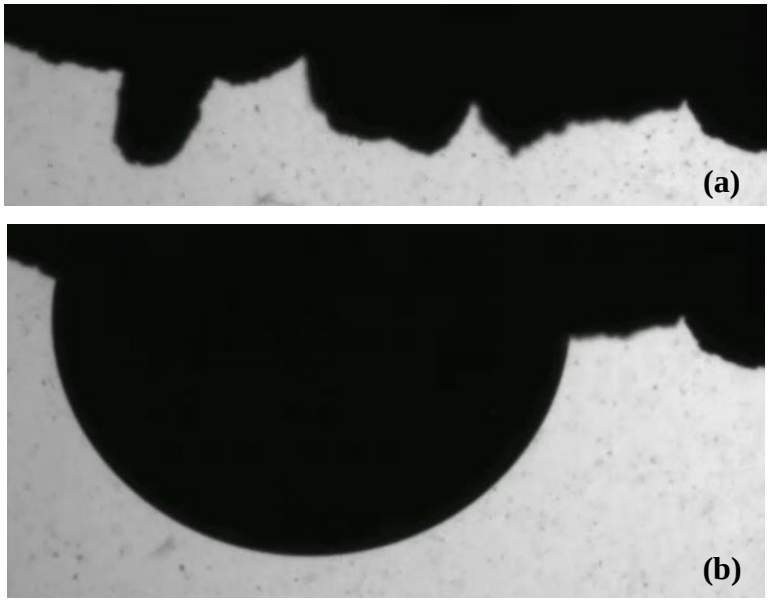

Figura 52: Amostra da CN na análise de ângulo de contato em salmoura antes (a) e após (b) contato com a gota de óleo.

Para a correção do ângulo de contato, há algumas equações que utilizam propriedades da superfície rugosa, como a equação de Wenzel e a de Cassie (NAKAE *et al*, 1998). Entretanto, essa rugosidade corrigida é referente a rugosidade do material e não foram encontradas correções para amostras cuja rugosidade seja não só do material como também da irregularidade formada pelo conjunto de grãos, como os deste trabalho. Sendo assim, essa análise foi inconclusiva.

Uma alternativa seria fazer comprimidos em prensa para cada um dos meios estudados para, então, poder realizar o experimento com superfícies planas de menor rugosidade. No entanto, não houve novas tentativas de medição dos ângulos de contato em salmoura devido ao tempo disponível para a realização dos experimentos.

7.2 Saturação e dessorção de óleo nos meios filtrantes

Para realizar os experimentos de saturação, foram planejados dois métodos. O primeiro foi a imersão, em batelada, dos meios filtrantes em óleo, seguida de lavagem contínua com AP; e o segundo foi a saturação do meio filtrante virgem por exposição contínua a APS em coluna com agitação. Ambos os métodos pretendiam chegar em

condições de saturação compatíveis com a exposição que o material filtrante tem dentro de uma coluna de leito profundo.

Nos dois métodos foi usada uma coluna com agitação e alimentação contínua que está apresentada na Figura 53.

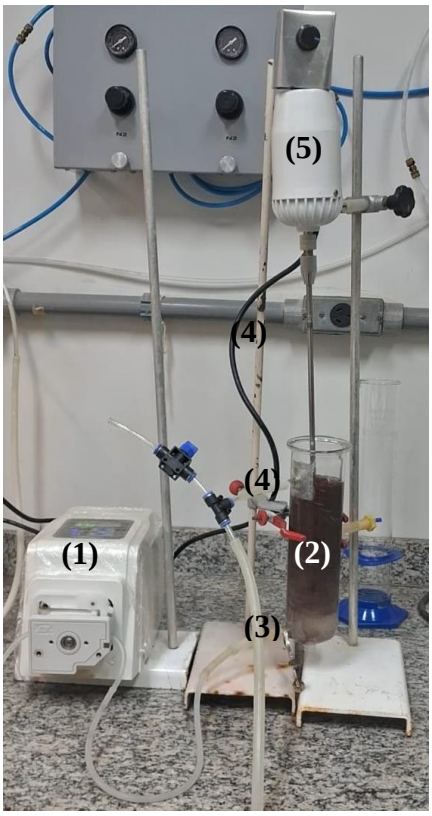

Figura 53: Aparato experimental utilizado nos testes de saturação.

Onde:

(1) é a bomba peristáltica LongerPump BT100-2J;

(2) é a coluna que possui 6 cm de diâmetro, 22 cm de altura e volume útil de 320 mL;

(3) é a entrada da coluna;

(4) é a saída da coluna;

(5) é o agitador Fisatom 711.

A bomba trabalhou na vazão de 1,2 L/h, o que resultou no tempo de residência de aproximadamente 15 min. A entrada é na parte inferior da coluna e a saída na parte superior, ambas contendo uma tela com *Tyler* 35 para que os meios filtrantes não adentrassem as

mangueiras de circulação. Na mangueira da saída, há um conector com uma válvula para a amostragem da saída. O agitador não possuía um controlador de velocidade preciso, sendo assim, a velocidade foi a suficiente para manter os grânulos dos meios filtrantes em agitação. Ao lado esquerdo da bomba ficava o béquer de alimentação com a ponta da mangueira de alimentação no seio da APS. E, no chão, abaixo da bancada, ficava o galão de descarte.

7.2.1 Saturação por imersão em óleo

Nesse método foram utilizados 30g de CN seca que foi lavada em água corrente. O meio filtrante ainda molhado foi vertido no béquer e foi adicionado óleo até que todos os grânulos de CN estivessem envoltos. Essa quantidade de óleo foi de aproximadamente 48 g.

Essa mistura ficou em repouso por 4h e, então, foi vertida na coluna com agitação. Devido ao esforço experimental de alcançar uma faixa estreita de TOG na APS, foi decidido que a alimentação não necessitaria de uma faixa específica de TOG, seria realizado a metodologia da APS 50 sem a correção ao final. Para a alimentação, era preparado um volume conhecido com TOG também conhecido e colocado no béquer de alimentação. Como a APS em repouso na alimentação pode iniciar a separação das fases, eram feitas amostragens do béquer de alimentação e da saída da coluna um após o outro e o TOG de ambos aferidos para observar a efetividade da lavagem. Para não necessitar amostrar um volume grande da alimentação, foi determinado que a alimentação seria analisada pela turbidez. Para a turbidez eram utilizados aproximadamente 20 mL de APS, enquanto para TOG eram usados 100 mL. Foi feito uma curva de correlação entre a turbidez (NTU) e o TOG (mg/L). Não foi feita a medição de turbidez da saída, pois foi observado que saía óleo livre também, o que acarretou erros na leitura já que a turbidez capta a concentração apenas de óleo emulsionado e dissolvido. Na Tabela *9* estão as medidas de entrada e saída do primeiro dia do experimento de saturação por imersão.

Tabela 9: Medidas do primeiro dia da lavagem de CN após a imersão em óleo durante teste de saturação.

Tempo (min)	$Volume_{alimentação}$ (L)	$Turbidez_{entrada}$ (NTU)	$TOG_{entrada}$ (mg/L)	$TOG_{saída}$ (mg/L)
0	0,4	60,31	63,05	-

Tempo (min)	$Volume_{alimentação}$ (L)	$Turbidez_{entrada}$ (NTU)	$TOG_{entrada}$ (mg/L)	$TOG_{saída}$ (mg/L)
25	2	66,22	69,23	84,26
80	-	50,93	53,24	177,06
95	-	57,73	60,35	150,12

De acordo com os dados coletados, foi observado que o excesso de óleo estava sendo removido já que a concentração de óleo da saída da coluna era superior a entrada. Ao final do primeiro dia de experimento, a mistura de meio e óleo foi mantida na coluna com água em quantidade suficiente para cobrir a mistura, a fim de que o meio permanecesse molhado.

No segundo dia de experimento, a água foi retirada da coluna e uma nova alimentação de APS foi iniciada. Os valores das medidas estão na Tabela *10*.

Tabela 10: Medidas do segundo dia da lavagem de CN após a imersão em óleo durante teste de saturação.

Tempo (min)	$Volume_{alimentação}$ (L)	$Turbidez_{entrada}$ (NTU)	$TOG_{entrada}$ (mg/L)	$TOG_{saída}$ (mg/L)
0	2	94,52	98,81	-
20	-	-	-	82,70
60	-	81,92	85,84	67,15

Com as medidas realizadas na primeira alimentação do segundo dia, foi verificado que o óleo em excesso não estava mais sendo liberado na lavagem. E, ao observar o comportamento da mistura CN e óleo na coluna, notou-se que os grânulos tinham se agregado devido ao óleo em excesso, como mostra a Figura 54.

Figura 54: CN e óleo aglomerados após saturação por imersão em óleo e tentativa de lavagem para remoção do excesso de fluido.

Essa mistura foi então retirada da coluna e colocada em uma peneira, sobre a qual foi vertida APS a fim de observar com maior nitidez o seu comportamento. O agregado de CN e óleo estabeleceu uma hidrofobicidade que não permitia a passagem da APS dentre os grânulos de CN, o que impediu a remoção do óleo remanescente. Sendo assim, a saturação dos meios filtrantes por imersão em óleo foi descontinuada neste trabalho.

7.2.2 Saturação a partir de meio virgem

Após alguns experimentos iniciais, foi determinado a metodologia de saturação em coluna com agitação. Assim como no método de saturação testado anteriormente, ficou definido que a APS não necessitaria ter um TOG específico, porém seria utilizado uma APS com TOG mais alto.

Para a formulação da nova APS, foi realizado um estudo sobre a quantidade de SDS para a melhor estabilidade da emulsão com quantidade de óleo de cerca de 10 g. Esse estudo consistiu em fazer APS com diferentes quantidades de SDS e analisar o TOG em diferentes tempos, a fim de verificar qual APS apresentou menor variação de TOG. A Figura 55 mostra os dados desse estudo.

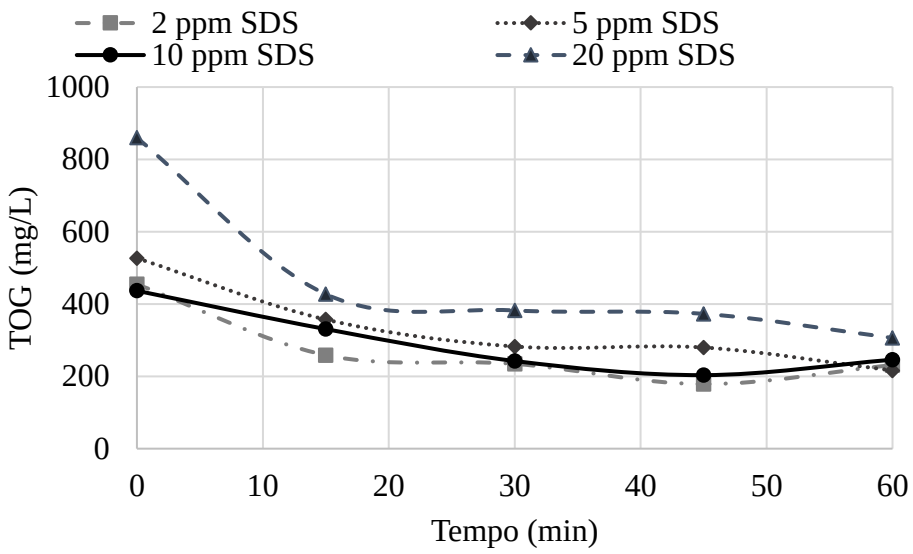

Figura 55: Análise de estabilidade de APS com diferentes concentrações de SDS.

Ao analisar os dados, constatou-se que 10 mg/L de SDS foi a concentração com maior estabilidade nos 60 min estudados.

A APS utilizada nos experimentos de saturação foi feita com 1 L de água, 40 mg/L de NaCl, 10 mg/L de SDS e cerca de 10 g de óleo. As observações feitas no preparo da APS na seção 3.3 sobre a necessidade de uma maior quantidade de óleo mesmo com o aumento de SDS e o aumento de óleo sobrenadante também foram feitas nesse preparo com ainda mais intensidade.

O teste de saturação foi realizado em regime contínuo com 55 g de casca de noz e alimentações de aproximadamente 1 L de APS com TOG entre 253,3 e 515,7 mg/L a cada 45 min. Foram medidas as concentrações de óleo na alimentação e na entrada e saída do aparato experimental 40 min após a alimentação.

O primeiro teste foi feito em três dias com 5,84 L de alimentação e foi finalizado após o valor de TOG da saída foi maior que o TOG da entrada. Os resultados das medidas da entrada e da saída da coluna estão na Figura 56.

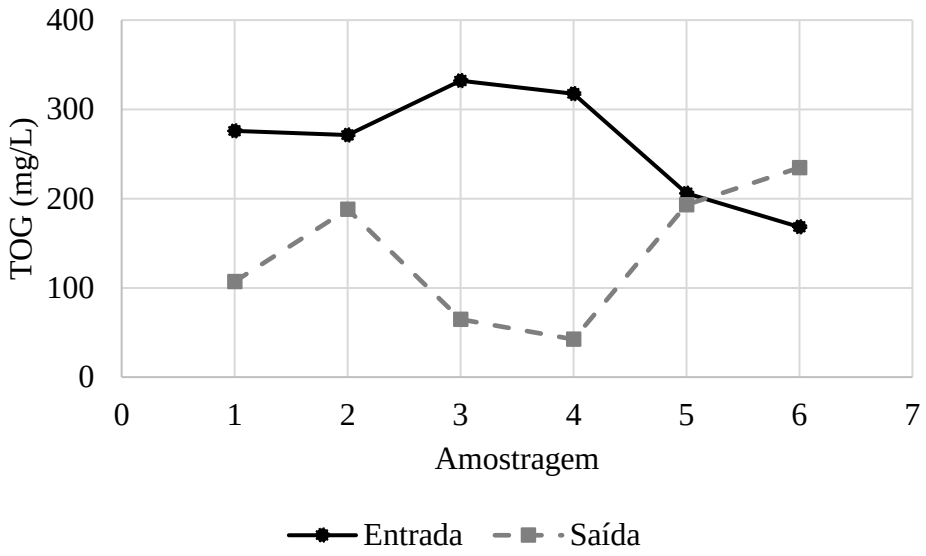

Figura 56: TOG das amostragens de entrada e saída do primeiro teste de saturação a partir de meio virgem.

Após finalizar o teste, foi amostrada uma massa de aproximadamente 10 g de CN úmida para a extração com ciclohexano e o restante da massa foi utilizada em teste posterior de dessorção.

A extração foi realizada com 200 mL de água e 25 mL de ciclohexano, após agitação severa por 2 min, foi possível aferir a concentração da solução obtida. Para a extração completa foi necessário realizar esse processo por 5 ciclos, no qual a cada novo ciclo foi adicionada água limpa à CN. O resultado da extração está apresentado na Tabela *11*.

Tabela 11: Extração de óleo da CN do primeiro teste de saturação a partir de meio virgem.

Ciclo	TOG (mg/L)	m óleo (mg)
1	162,04	32,41
2	23,42	4,68
3	7,53	1,51
4	3,72	0,74
5	1,58	0,32

Ao final da extração foram contabilizados 39,34 g de óleo em 5,53 g de meio seco, sendo assim, pode-se estimar que após o teste de saturação a relação massa de óleo e massa de meio foi de 7,11 mg/g.

O teste de dessorção foi realizado com aproximadamente 49,5 g de meio seco e 200 mL de água limpa por 30 min em agitação de aproximadamente 140 rpm no *shaker*. Foram realizados 12 ciclos desse processo até que a concentração da solução final ficasse constante. Os dados referentes a essa etapa estão apresentados na Tabela *12*.

Tabela 12: Teste de dessorção da CN do primeiro teste de saturação.

Ciclo	$m_{óleo}$ (mg)
1	10,88
2	14,88
3	10,61
4	10,16
5	7,57
6	12,48
7	6,40
8	3,93
9	2,70
10	1,91
11	2,87
12	2,19

Ao final do teste de dessorção foram aferidos 86,58 g de óleo, podendo estimar que a relação massa de óleo dessorvido por massa de meio foi de 1,75 mg/g. A massa dessorvida representa cerca de 24,6 % do total de massa sorvida. Sendo assim, estimasse que 5,36 $mg_{óleo}/g_{meio}$ são irreversivelmente sorvidos pela CN.

Concluído o primeiro teste de saturação, foi iniciado o segundo teste para validar a metodologia desenvolvida. Entretanto o segundo teste não atingiu a saturação com a quantidade aproximada de óleo que o anterior. A mesma massa de CN adsorveu mais óleo que a do teste anterior, o que comprovou que a CN do teste anterior não havia atingido a saturação. Além disso, notou-se a necessidade de avaliar o erro entre a aferição do TOG obtida através da correlação com a turbidez e a leitura do TOG por extração.

O segundo teste de saturação teve duração de 7 dias com 22,4 L de alimentação e não pode ser finalizado devido problemas externos. Todavia, mesmo não atingindo a saturação,

foi possível obter informações importantes sobre a saturação da CN. Os dados do segundo teste de saturação com os erros associados às leituras de TOG estão na Figura 57.

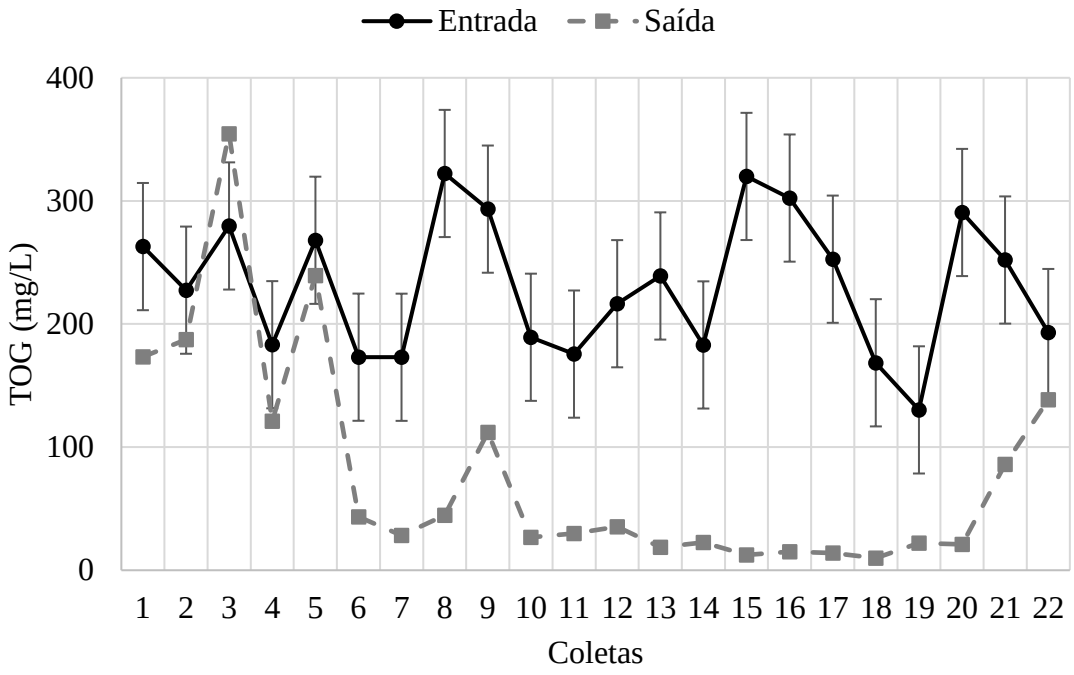

Figura 57: TOG das amostragens de entrada e saída do segundo teste de saturação a partir de meio virgem.

Como observado nas coletas 2 e 5, é factível que o TOG de saída esteja entre os erros de leitura do TOG de entrada, ou até mesmo ultrapassá-los, como na coleta 3, sem que o meio filtrante estivesse saturado. Por isso, em análise após o encerramento do experimento, concluiu-se que é necessário realizar algumas medidas consecutivas de TOG de entrada e saída indiferenciáveis, dentre as barras de erro, ou com TOG de saída acima do TOG de entrada para finalizar o teste.

Cerca de 10 g de CN úmida proveniente desse teste de saturação foi amostrada para a extração com ciclohexano, utilizando a mesma metodologia do teste anterior. Os resultados estão mostrados na Tabela *13*.

Tabela 13: Extração de óleo da CN do segundo teste de saturação.

Ciclo	TOG (mg/L)	m óleo (mg)
1	1360,13	272,03
2	89,19	17,84
3	10,36	2,07
4	4,27	0,85
5	2,48	0,50

Ao final da extração foram mensurados 292,79 mg de óleo em 5,32 g de meio seco, sendo assim, pode-se assumir que a relação massa de óleo e massa de meio foi de 55,08 mg/g. Esses valores comprovam que a CN do teste anterior não alcançou a saturação e, como esse teste foi interrompido antes da finalização adequada, conclui-se que a relação massa de óleo e massa de meio para CN saturada é superior a 55,08 mg/g.

Após constatar que a saturação da CN necessitaria de uma alimentação maior que 22 L de APS e que a metodologia ainda deveria ser validada, percebeu-se que não seria possível realizar a saturação de todos os meios filtrantes em tempo hábil para este trabalho. Por isso, não foi dada continuidade nos testes de saturação de meios filtrantes.

8 Apêndice II: Gráficos adicionais

Neste apêndice serão apresentados resultados adicionais da caracterização dos meios filtrantes e dos modelos cinéticos de adsorção.

8.1 Distribuição de tamanho das partículas dos meios filtrantes

Neste subcapítulo do apêndice II estão expressos os gráficos de distribuição de tamanho das partículas dos meios filtrantes estudados neste trabalho, conforme procedimento descrito na seção 3.2.2 e resultados discutidos na seção 4.2, que correspondem da Figura 58 até a Figura 66.

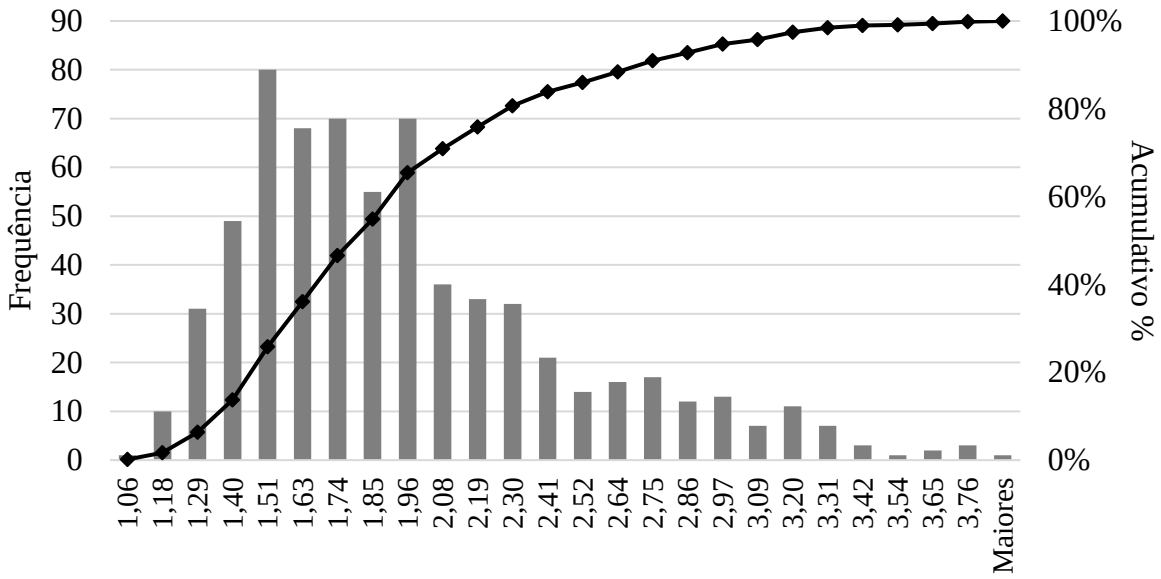

Figura 58: Distribuição de tamanho das partículas de CN.

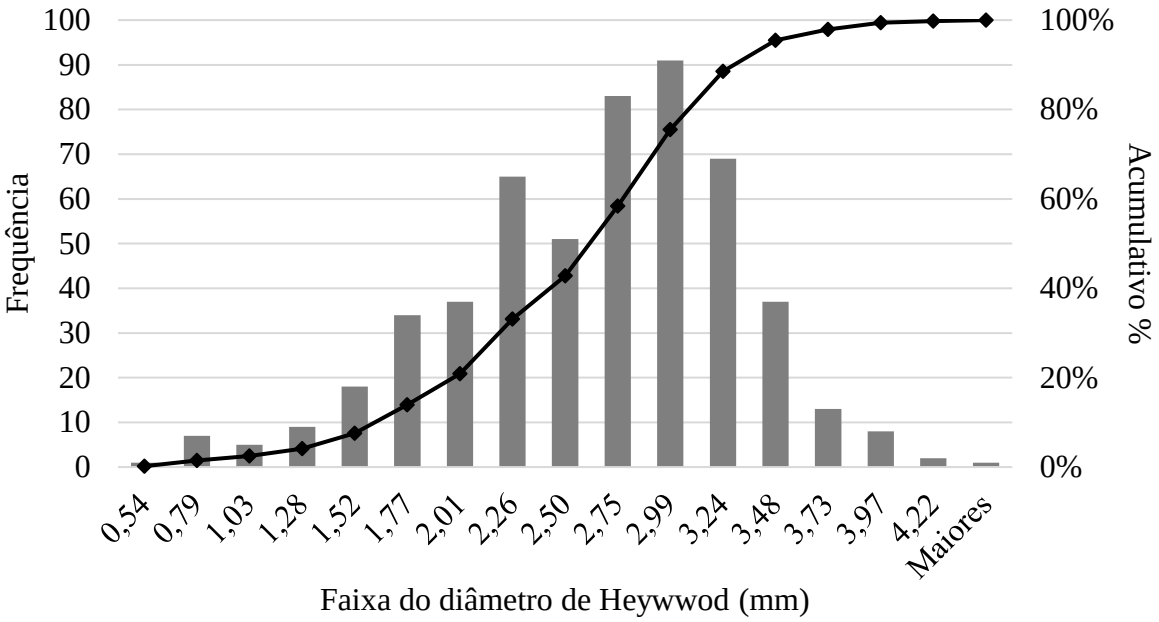

Figura 59: Distribuição de tamanho das partículas de CNP.

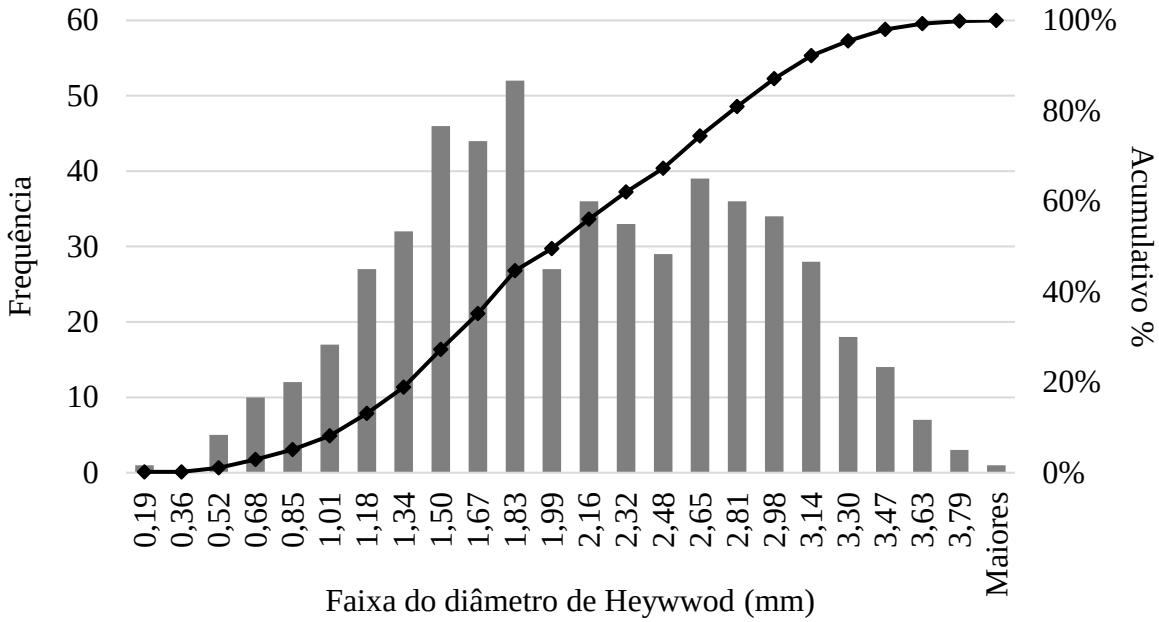

Figura 60: Distribuição de tamanho das partículas de EC.

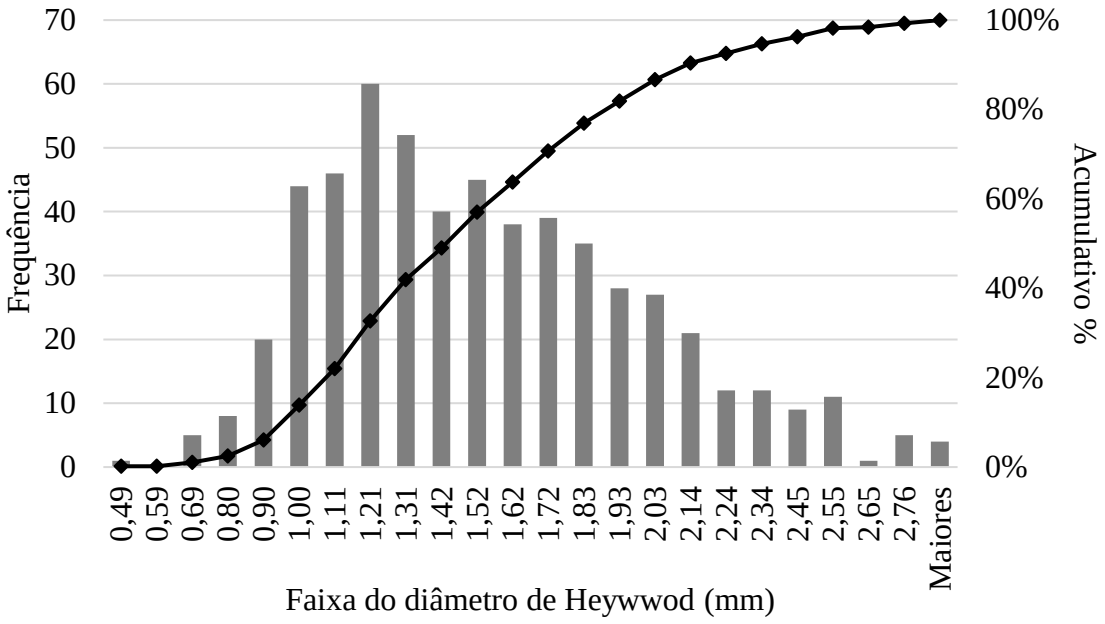

Figura 61: Distribuição de tamanho das partículas de ZE.

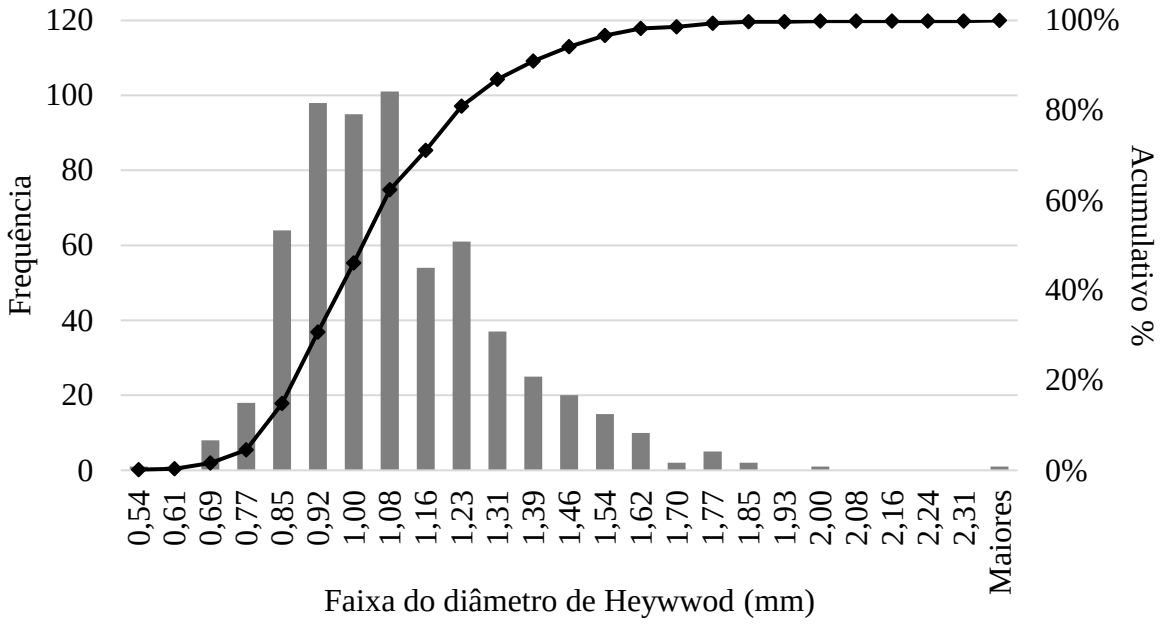

Figura 62: Distribuição de tamanho das partículas de DI5.

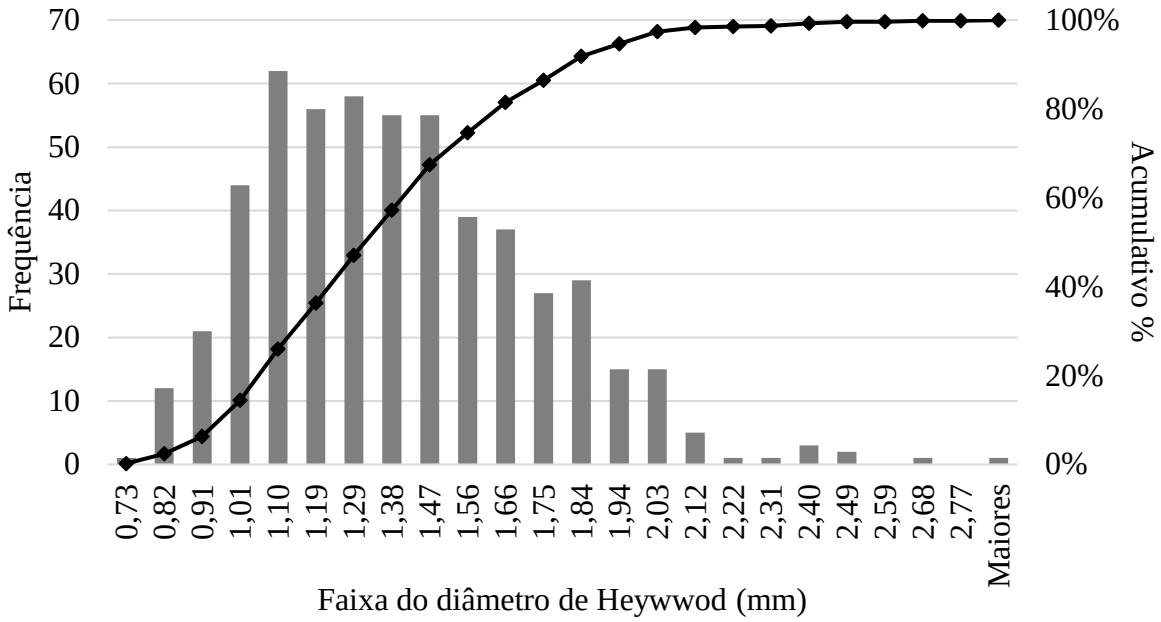

Figura 63: Distribuição de tamanho das partículas de DI7.

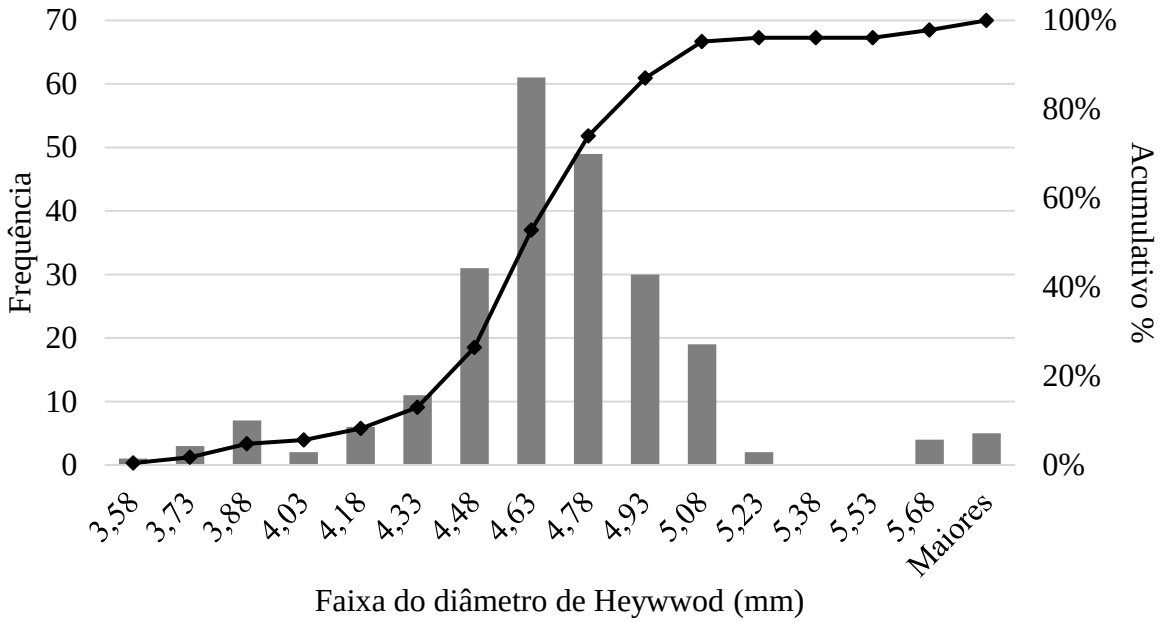

Figura 64: Distribuição de tamanho das partículas de MGS.

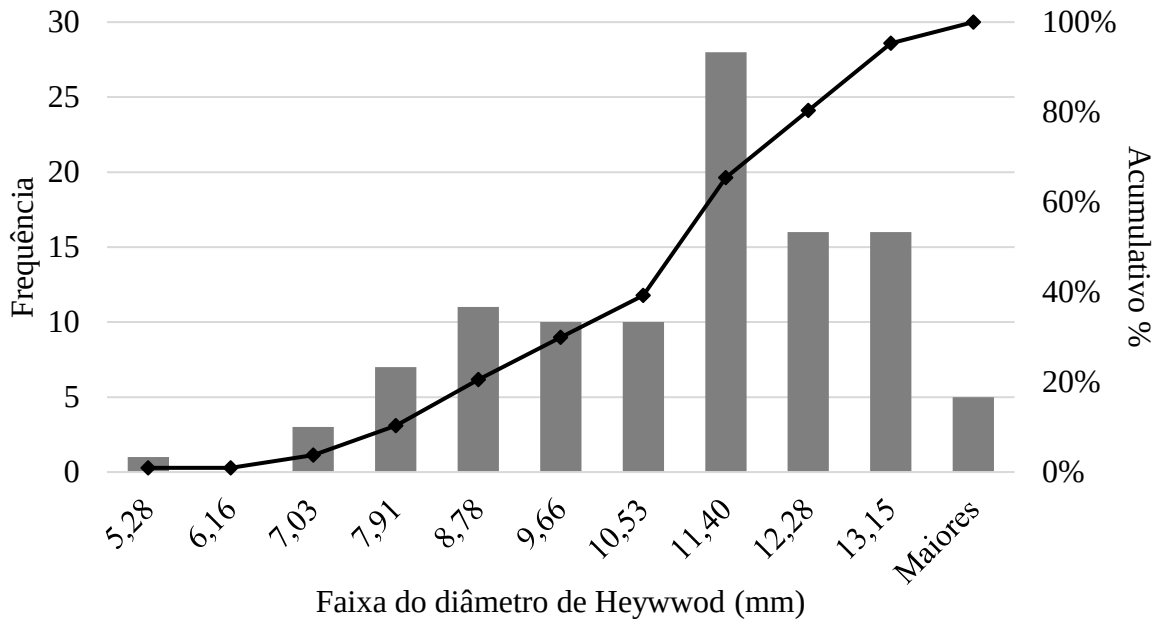

Figura 65: Distribuição de tamanho das partículas de MES.

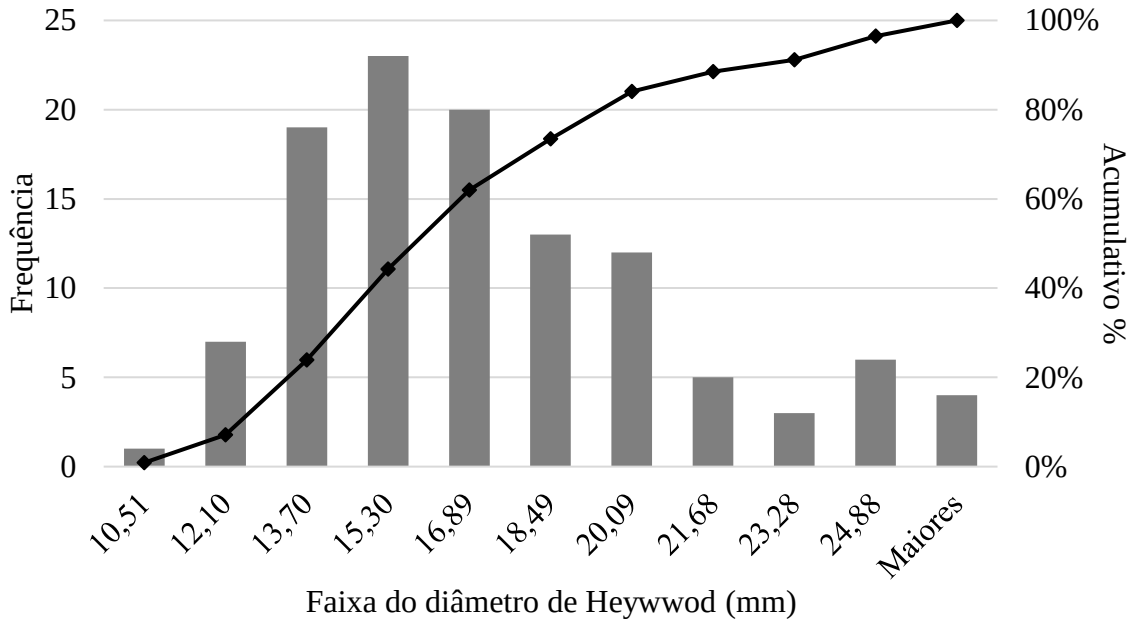

Figura 66: Distribuição de tamanho das partículas de MEN.

8.2 Gráficos dos modelos cinéticos

Neste subcapítulo do apêndice II estão expressos os gráficos dos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, peseudo-segunda ordem e de Elovich, que compreendem da Figura 67 até a Figura 83.

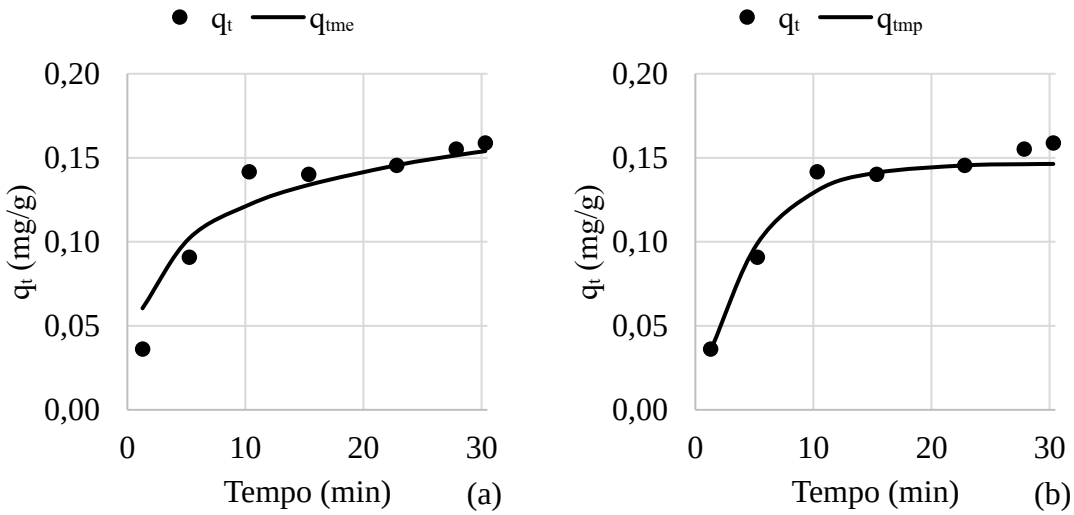

Figura 67: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CN 50.

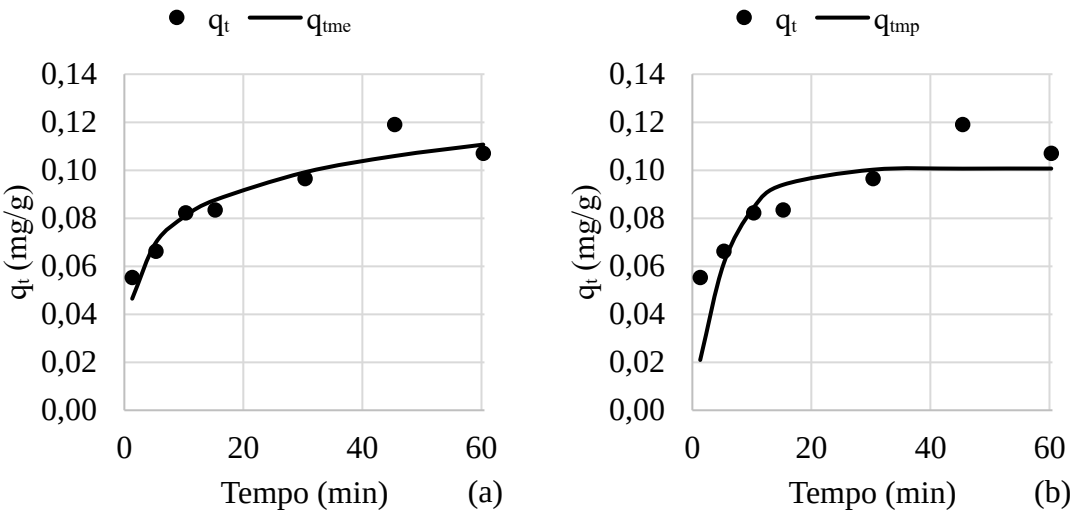

Figura 68: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CNP 50.

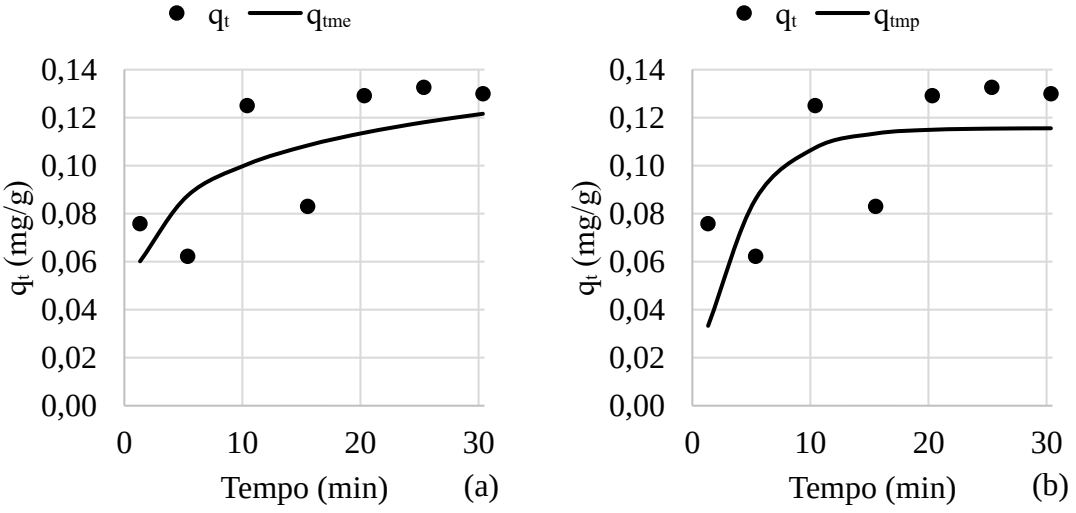

Figura 69: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste EC 50.

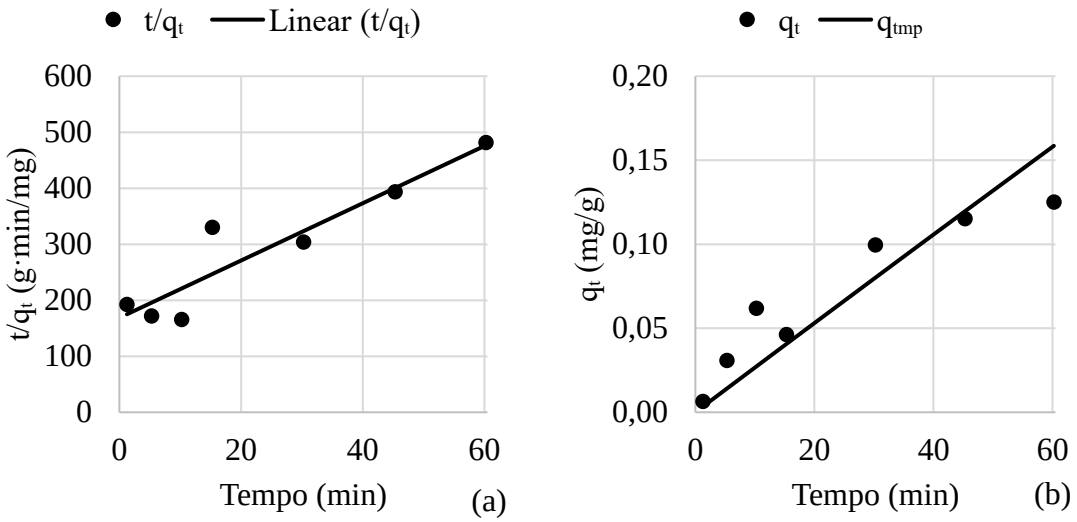

Figura 70: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo pseudo-segunda ordem (b) ajustados para o teste ZE 50.

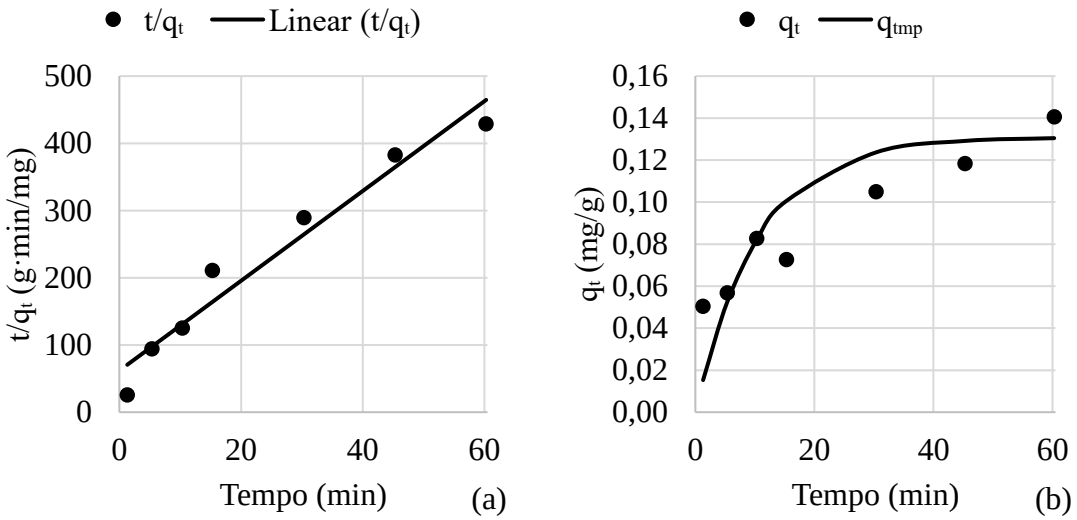

Figura 71: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de pseudo-segunda ordem (b) ajustados para o teste DI5 50.

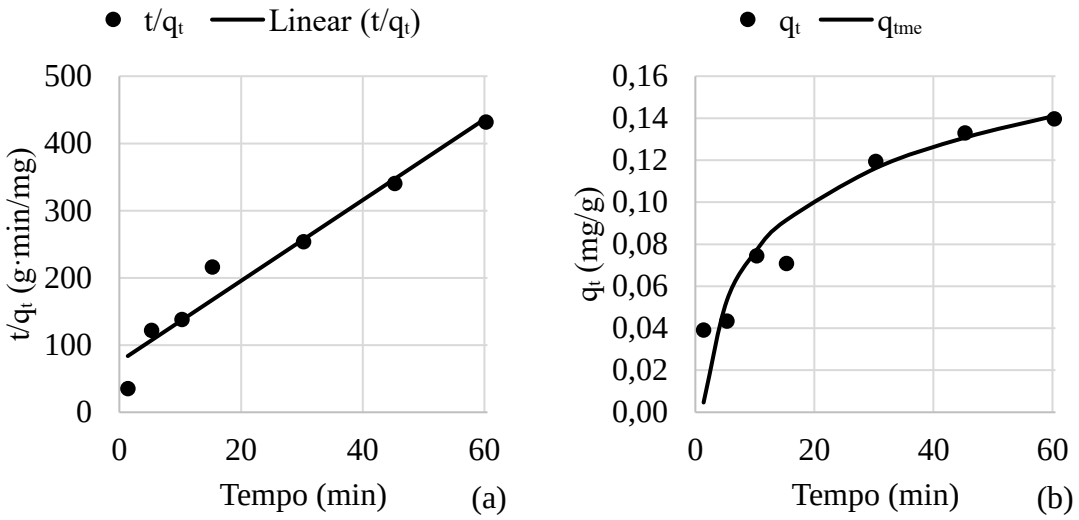

Figura 72: Dados experimentais e de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste DI7 50.

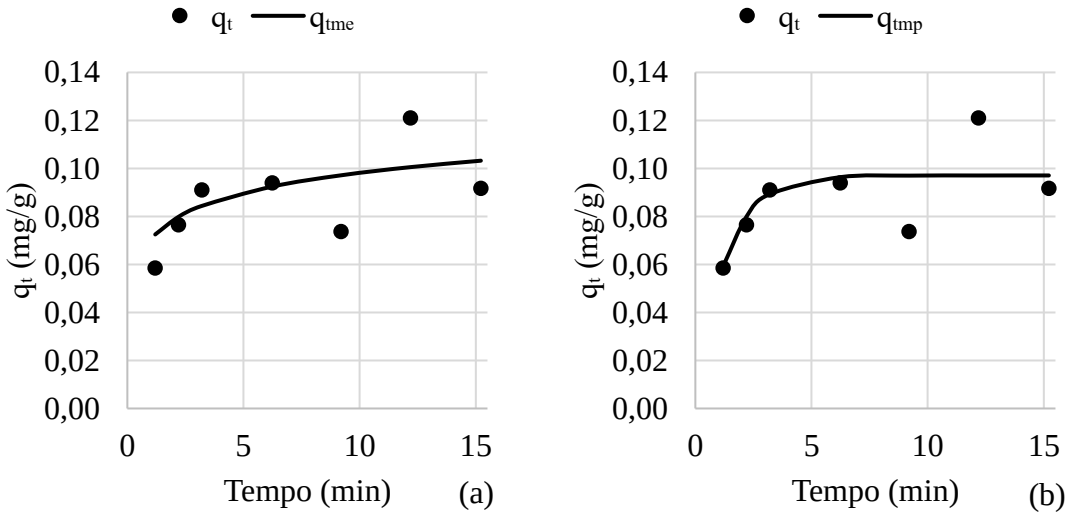

Figura 73: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MGS 50.

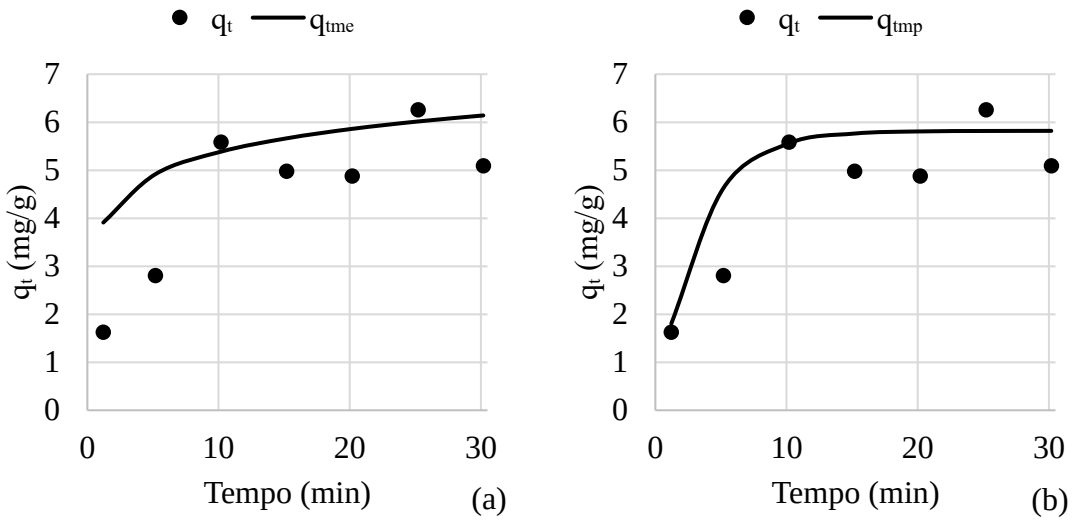

Figura 74: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MES 50.

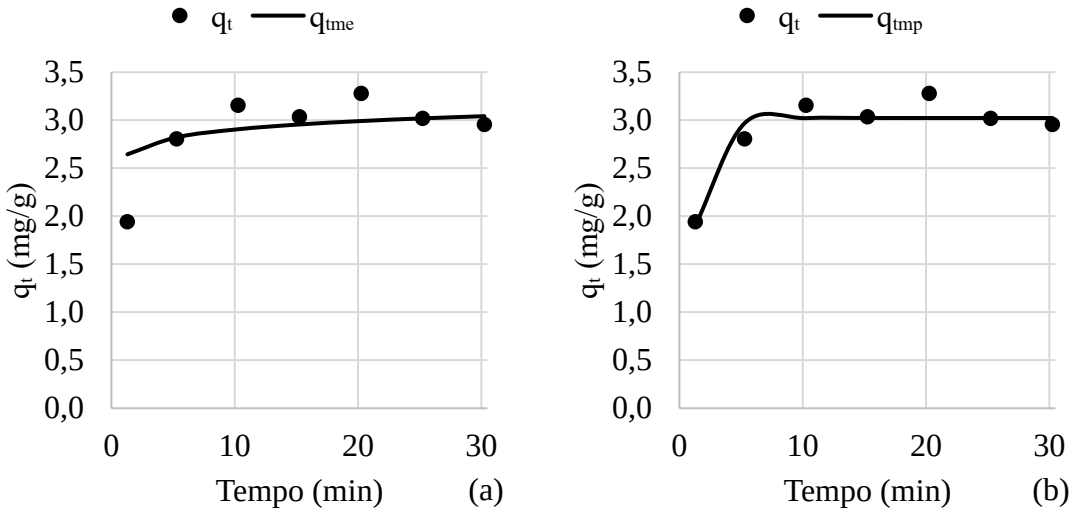

Figura 75: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MEN 50.

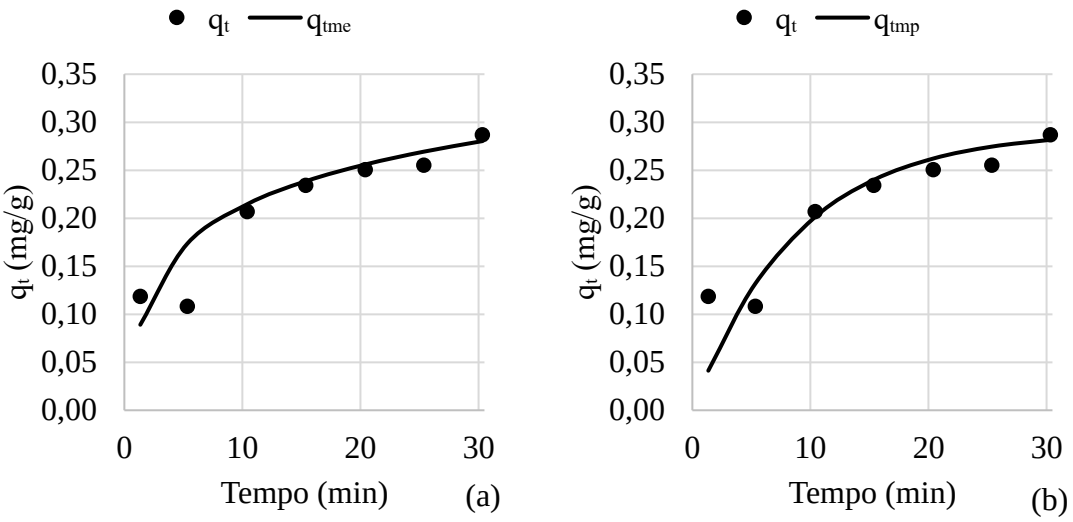

Figura 76: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CN 95.

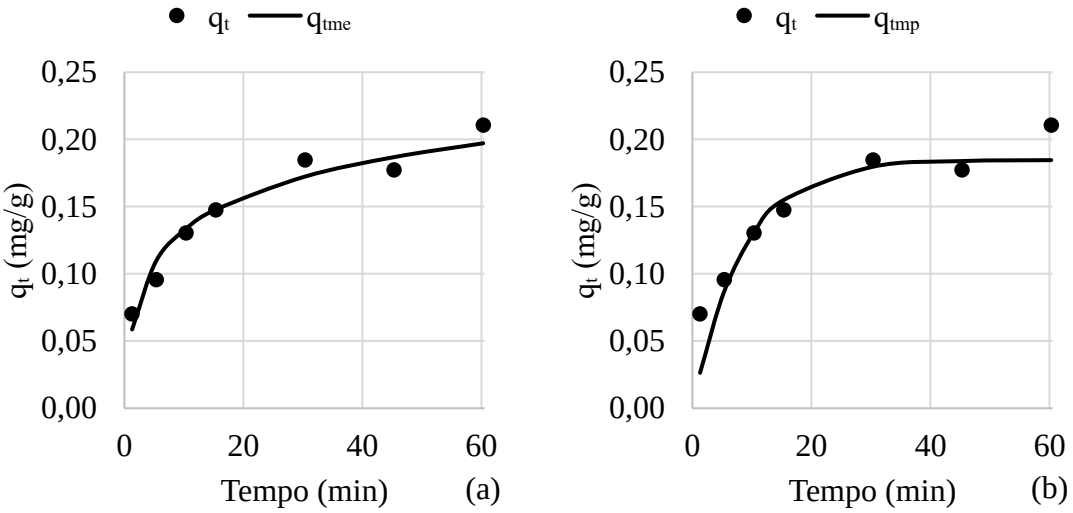

Figura 77: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste CNP 95.

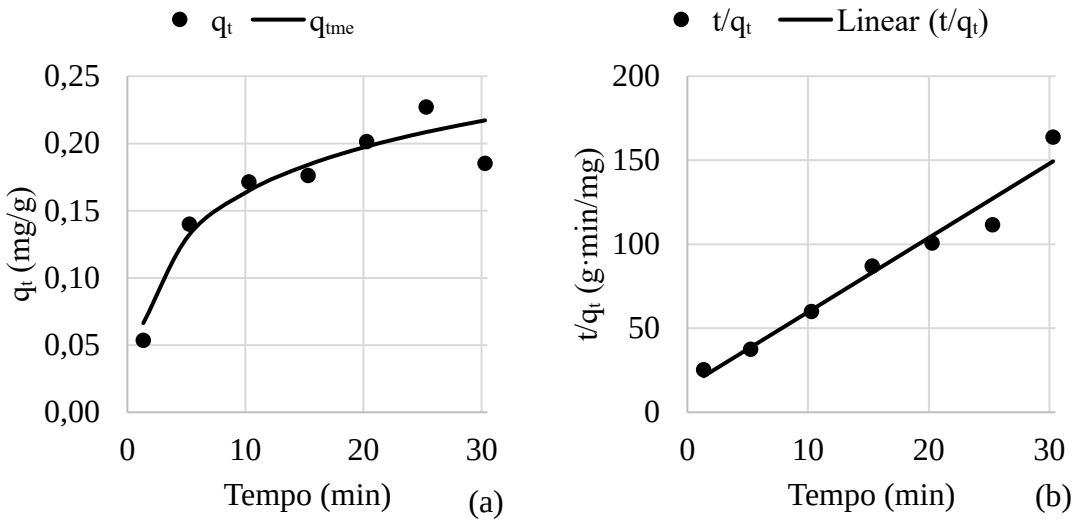

Figura 78: Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste EC 95.

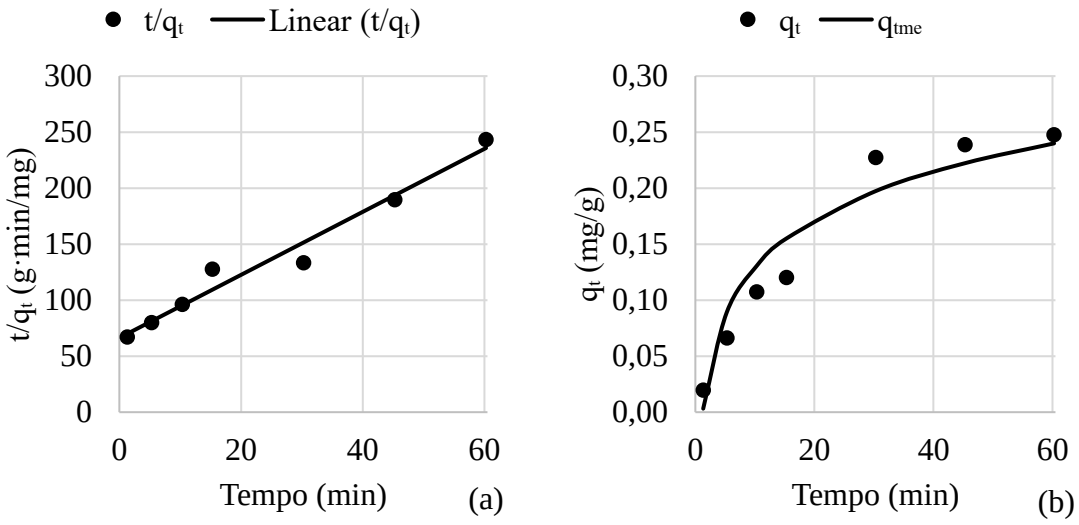

Figura 79: Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste ZE 95.

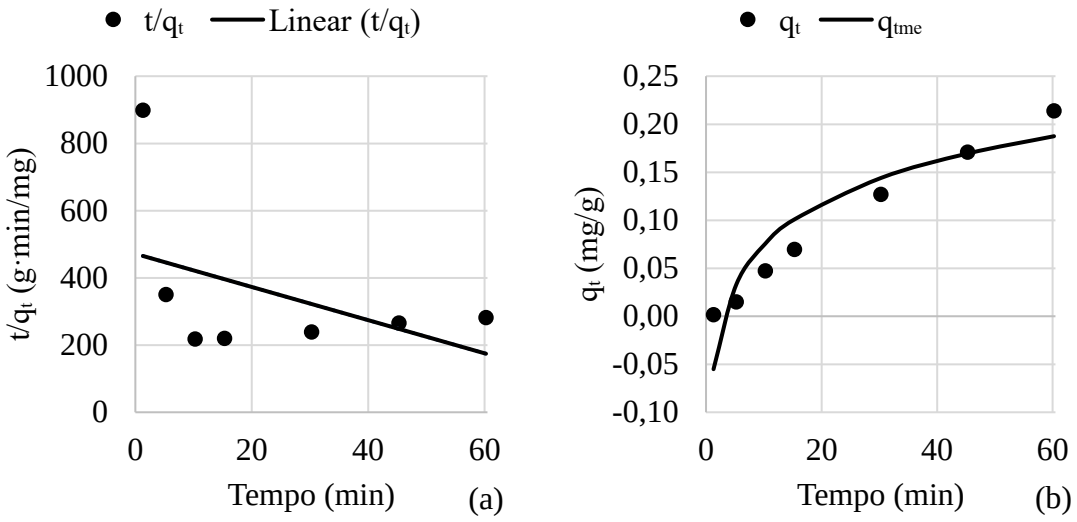

Figura 80: Dados experimentais e modelo de pseudo-segunda ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste DI5 95.

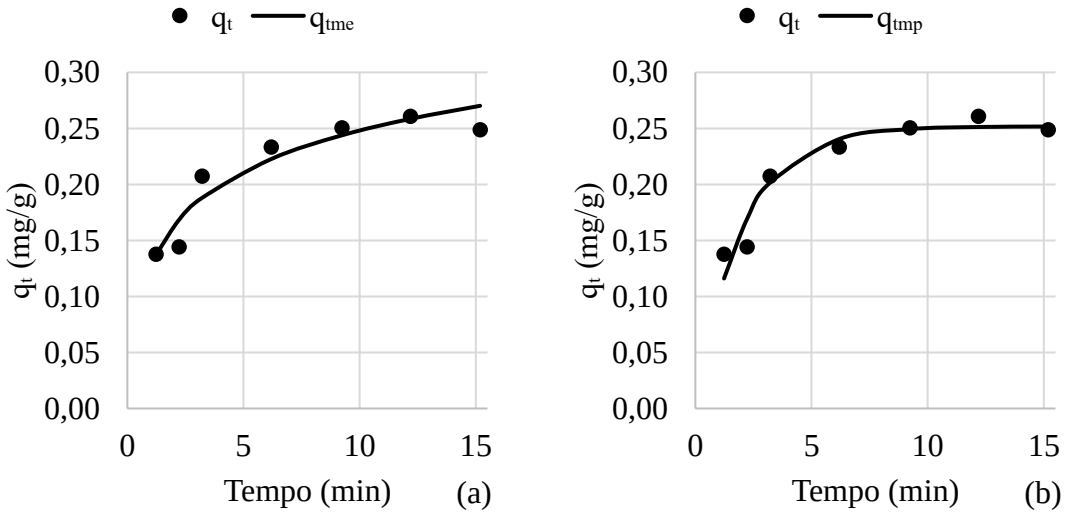

Figura 81: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MGS 95.

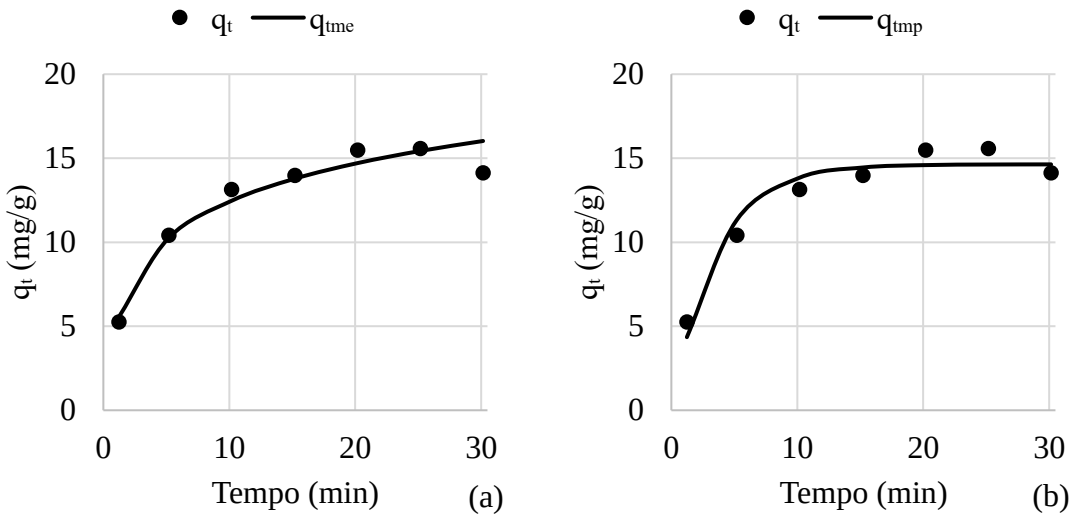

Figura 82: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MES 95.

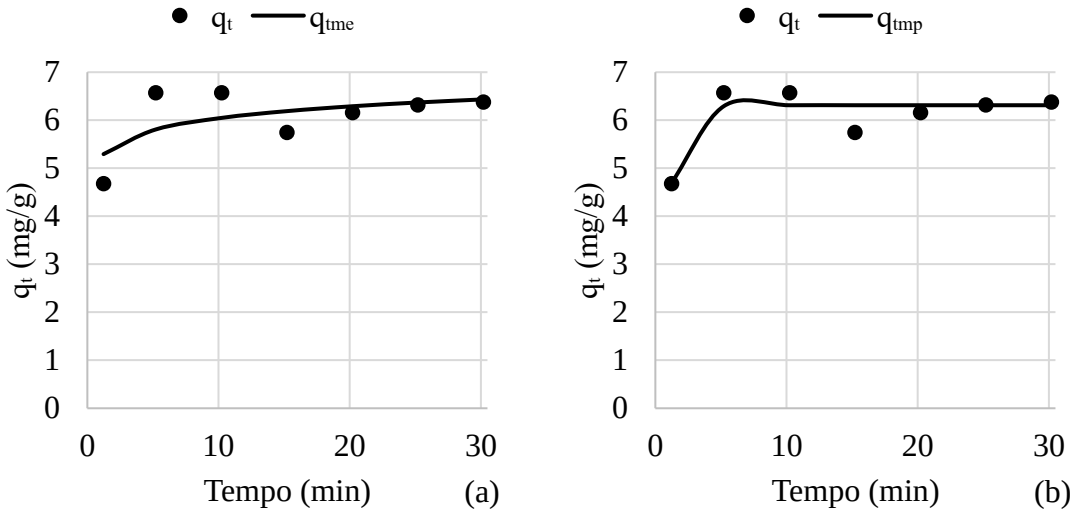

Figura 83: Dados experimentais e modelo pseudo-primeira ordem (a) e modelo de Elovich (b) ajustados para o teste MEN 95.

9 Apêndice III: Códigos do *Python*

Neste apêndice estão apresentados os códigos do *Python* utilizados neste trabalho.

9.1 Estimação de parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem

```
!pip install pyswarm

import numpy as np
import scipy.optimize as sp
import matplotlib.pyplot as plt
from pyswarm import pso

# Assuming you have the data file 'Dados.txt' accessible
DATA = np.loadtxt('/content/Dados0.txt', skiprows=1)
t = DATA[:, 0]
qt = DATA[:, 1]
var = DATA[:, 2]

NE = np.size(t)

def FOBJ(PARAMETERS):
    qe, k = PARAMETERS
    qtm = np.zeros(NE)
    for x in range(NE):
        qtm[x] = qe - 10**(np.log10(qe) - k*t[x]/2.303)
    fobj = np.sum((qt - qtm)**2 / var)
    return fobj

lb = np.zeros(2)
ub = np.ones(2) * 100.0

Npartic = 1500
```

```
ITmax = 2000
TOL = 1E-5

# PSO to find a good initial estimate
psoPARAMETER, psoFOBJ = pso(FOBJ, lb, ub, swarmsize=Npartic,
maxiter=ITmax, minstep=TOL)
PARAMETERS0 = psoPARAMETER

# Minimization using Nelder-Mead
OPT_SOL = sp.minimize(FOBJ, PARAMETERS0, method='Nelder-Mead',
tol=TOL)
OPT_PAR = OPT_SOL.x

# Calculate qtm with optimized parameters
qe, k = OPT_PAR
qtm = np.zeros(NE)
for x in range(NE):
    qtm[x] = qe - 10**(np.log10(qe) - k*t[x]/2.303)

# Calculate correlation
corr = np.corrcoef(qt, qtm)[0, 1]

# Print optimized values of qe and k
print("Optimized value of qe:", qe)
print("Optimized value of k:", k)
print("Correlation coefficient:", corr)

# Plot the results
plt.plot(t, qt, 'ro', markersize=7, markeredgewidth=1.3, mfc='none')
plt.plot(t, qtm, color='blue', linewidth=1.0)
plt.legend(['$q_{t}$', '$q_{tm}$'], fontsize=10)
plt.xlabel('$t \; (min)$', fontsize=14)
plt.ylabel('$q \; (mg/g)$', fontsize=14)
plt.tight_layout()
plt.show()
```

9.2 Estimação de parâmetros da cinética de Elovich

```
!pip install pyswarm

import numpy as np
import scipy.optimize as sp
import matplotlib.pyplot as plt
from pyswarm import pso

DATA = np.loadtxt('/content/Dados0.txt', skiprows=1)
t = DATA[:,0]
qe = DATA[:,1]
var = DATA[:,2]

NE = np.size(t)

def FOBJ(PARAMETERS):
    a, b = PARAMETERS
    qem = np.zeros(NE)
    for k in range(0, NE):
        qem[k] = (1/b) * np.log(a * b) + (1/b) * np.log(t[k])
    fobj = np.sum((qe - qem)**2 / var)
    return fobj

lb = np.zeros(2)
ub = np.ones(2) * 100.0

Npartic = 1500
ITmax = 1500
TOL = 1E-5

# PSO para encontrar uma boa estimativa inicial
psoPARAMETER, psoFOBJ = pso(FOBJ, lb, ub, swarmsize=Npartic,
maxiter=ITmax, minstep=TOL)
PARAMETERS0 = psoPARAMETER
```

```
# Minimização usando Nelder-Mead
OPT_SOL = sp.minimize(FOBJ, PARAMETERS0, method='Nelder-Mead',
tol=TOL)
OPT_PAR = OPT_SOL.x

# Calcular mabm com os parâmetros otimizados
a, b = OPT_PAR
qem = np.zeros(NE)
for k in range(0, NE):
    qem[k] = (1/b) * np.log(a * b) + (1/b) * np.log(t[k])

# Calcular correlação
corr = np.corrcoef(qe,qem)[0,1]

# Imprime os valores otimizados de a e b
print("Valor otimizado de a:", a)
print("Valor otimizado de b:", b)
print("Coeficiente de correlação", corr)

# Plotar os resultados
plt.plot(t, qe , 'ro', markersize=7, markeredgewidth=1.3, mfc =
'none')
plt.plot(t, qem , color='blue' , linewidth=1.0)
plt.legend(['$q_{e}$', '$q_{em}$'], fontsize=10)
plt.xlabel('$t \; (min)$', fontsize=14)
plt.ylabel('$m \; (mg/g)$', fontsize=14)
plt.tight_layout()
plt.show()
```

9.3 Análise de importância

```
import numpy as np
import pandas as pd
```

```
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.ensemble import RandomForestRegressor
import matplotlib.pyplot as plt

# Carregar os dados com o delimitador correto
dados = pd.read_csv('DadosM.csv', delimiter=';')

# Dividir os dados em características (X) e variável alvo (y)
X = dados.drop(['Mad'], axis=1)  # características
y = dados['Mad']  # variável alvo

# Dividir os dados em conjuntos de treinamento e teste
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y,
test_size=0.2, random_state=42)

# Treinar o modelo de regressão de floresta aleatória
modelo = RandomForestRegressor()
modelo.fit(X_train, y_train)

# Calcular a importância das características
importancias = modelo.feature_importances_
print(importancias)

# Criar um DataFrame para visualização
importancias_df = pd.DataFrame({'Característica': X.columns,
'Importância': importancias})
importancias_df = importancias_df.sort_values(by='Importância',
ascending=False)

# Visualizar a importância das características
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.bar(importancias_df['Característica'],
importancias_df['Importância'], color='skyblue')
plt.xlabel('Característica')
plt.ylabel('Importância')
plt.title('Importância das Características para o Desempenho (Mad)')
```

```
plt.xticks(rotation=45, ha='right')
plt.show()
```