

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS AGRO-INDUSTRIAIS
(SABUGO DO MILHO) NO TRATAMENTO
DA ÁGUA PRODUZIDA**

Autor: Roberto Oliveira Macêdo Júnior

Orientadores: Profa. Denise Santos Ruzene, Dra.

Prof. Daniel Pereira da Silva, Dr.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS AGRO-INDUSTRIAIS (SABUGO DO MILHO)
NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Roberto Oliveira Macêdo Júnior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Denise Santos Ruzene, Dra.

Daniel Pereira da Silva, Dr.

Renan Tavares Figueiredo, Dr.

Giovani Brandão Mafra de Carvalho, Dr.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Macêdo-Júnior, Roberto Oliveira.

Avaliação de resíduos agro-industriais (sabugo do milho) no tratamento da água produzida. Roberto Oliveira Macêdo Júnior: Orientadores: Denise Santos Ruzene, Daniel Pereira da Silva. – Aracaju, 2013.

Número de folhas: 92.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2013.

1. Água Produzida. 2. Teor de Óleos e Graxas. 3. Sabugo do Milho. I. Ruzene, Denise Santos (orient.). II. Silva, Daniel Pereira (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

A Deus

A minha família

Agradecimentos

À Deus, por ter me concedido e permitido que eu concluísse mais uma etapa de minha vida com sucesso.

À minha família, pelo amor, incentivo constante e as palavras de esmorecimento, estando sempre ao meu lado, tornando fáceis os momentos difíceis e ainda melhores os momentos de êxito; e em especial a Fabiane pelo incentivo para o mundo acadêmico e apoio durante o trabalho sempre com muita solicitude e de forma dedicada, além da compreensão em meus momentos mais difíceis.

Aos orientadores, Profa. Denise e Prof. Daniel, pela competente e valiosa orientação, discutindo idéias e sugerindo modificações, ao longo de todo este trabalho.

À comissão examinadora pela avaliação cuidadosa do trabalho.

Aos professores, pelos ensinamentos ministrados com seriedade e dedicação durante o curso, que serviram de embasamento para o desenvolvimento deste trabalho.

À equipe do Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE), Laboratório de Engenharia de Bioprocessos (LEB), Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) e demais laboratórios pelo auxílio nas atividades e nos estudos. Agradecimentos estendido aos colegas da iniciação científica, Wendell e Filipe, pela importante colaboração e desenvolvimento dos estudos.

À Universidade Tiradentes (UNIT), ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), à Secretaria e Coordenação do programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos (PEP), pelo atendimento sempre que necessário.

À Petrobras pela autorização para uso de algumas áreas internas, principalmente o laboratório com intuito de validação dos resultados, agradecimento em especial a Lydia e Shegeak, pelo apoio nas análises e concessão de amostras.

Aos amigos e aos demais colegas contemporâneos que demonstram de forma irrefutável que solidariedade é uma motivação indispensável a uma instituição de ensino.

Ao Programa de Suporte à Pós Graduação de Instituições de Ensino Particulares (PROSUP/CAPES) pela bolsa concedida.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS AGRO-INDUSTRIAIS (SABUGO DO MILHO) NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Roberto Oliveira Macêdo Júnior

Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás a maioria das reservas são formadas naturalmente por água, óleo, gás, impurezas e contaminantes. Durante esses processos são produzidas elevadas quantidades de água contaminada considerada como resíduos ou efluentes que, em processos posteriores, são separadas do óleo e do gás e condicionadas para descarte, reuso ou reinjeção em reservatórios. A legislação tem estabelecido critérios rigorosos quanto aos níveis máximos permitidos de contaminantes, tais como: teor de óleos e graxas (TOG), sais, metais pesados e certas substâncias químicas para descarte tanto no mar quanto na terra. Essas ações legais visam exigir das empresas a utilização de tecnologias para adequação e enquadramento mediante fundamentação técnica para o seu cumprimento. Neste contexto, o tratamento de efluentes, para reutilização ou enquadramento para disposição final conforme legislação, está sendo considerado como tecnologia promissora principalmente na atividade de extração de petróleo e gás dado as preocupações ambientais com o descarte da água produzida. Para tratamento desse efluente, o emprego da adsorção é uma das técnicas mais utilizadas no meio industrial, em especial pela sua eficiência e possibilidade de regeneração. Deste modo, muitas pesquisas ainda buscam avaliar melhorias nos processos de tratamento da água produzida, principalmente em estudos de novos materiais a serem utilizados como adsorvente. Baseado na ideia de aproveitamento de resíduos agro-industriais, devido a sua elevada disponibilidade e baixo custo, o presente trabalho busca avaliar o desempenho de resíduos agro-industriais oriundos do cultivo do milho, o sabugo *in natura* e pré-tratado, nas etapas de tratamento da água produzida gerada durante a extração do petróleo e gás com a finalidade de minimizar o teor de óleos e graxas para disposição final adequada.

Palavras-chave: Água Produzida, Teor de Óleos e Graxas, Sabugo do Milho.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of University Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION OF WASTE AGRO-INDUSTRIAL (CORN COB) FOR THE TREATMENT OF PRODUCED WATER

Roberto Oliveira Macêdo Júnior

In the exploration and production of oil and gas, most reserves are formed naturally by water, oil, gas, impurities and contaminants. During these processes are produced large amounts of polluted water considered as wastes or effluents. These are separated from the oil and gas and conditioned for disposal, reuse or reinjection into reservoirs. Legislation has established rigorous criteria about the permissible maximum levels of contaminants such as: oil and grease content, salts, heavy metals and certain chemicals for disposal in the sea and on land. These laws aim to require companies the use of technologies for adaptation through technical grounds for compliance. Thus, wastewater treatment for reuse and final disposal according legislation is being considered as a promising technology mainly in the activity of extracting oil and gas due to environmental concerns with the disposal of produced water. For treatment of the effluent, the use of adsorption is a technique used in industry, especially for its efficiency and ability to regenerate. Thereby, much research aim to evaluate improvements in the treatment processes of produced water, especially in studies of new materials to be used as adsorbent. Based on the use of agroindustrial waste, due to its high availability and low cost, this paper aims to evaluate the performance of agroindustrial waste from the cultivation of corn, the corn cob in natura and pre-treated, in steps of produced water treatment with the purpose of minimize the oil and greases content for final disposal.

Keywords: Produced Water, Oil and Grease, Corn Cob.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Revisão Bibliográfica	14
2.1. Indústria do Petróleo: Breve Histórico e Etapas de Processamento	14
2.2. Água Produzida: Definição e Características	16
2.3. Água Produzida: Teor de Óleos e Graxas (TOG)	18
2.4. Aplicações da Água Produzida	19
2.5. Legislação: Disposição Final de Água Produzida	20
2.5.1. Legislação Internacional	21
2.5.2. Legislação Nacional	21
2.6. Principais Processos de Tratamento da Água Produzida	22
2.7. Adsorção	24
2.7.1. Propriedades da Adsorção	25
2.7.2. Fatores que Interferem na Adsorção	26
2.8. Cenário da Agro-Indústria	26
2.8.1. Indústria do Milho e Perspectivas do Mercado	27
2.9. Resíduos Agro-Industriais: Potencial e Principais Finalidades	28
2.9.1. Resíduos da Indústria do Milho	29
2.10. Processos de Pré-tratamentos	30
2.10.1. Tratamento Hidrotérmico: Auto-hidrólise	30
3. Objetivos	32
3.1. Objetivo Geral	32
3.2. Objetivos Específicos	32
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Materiais	33
4.1.1. Sabugo do milho – Adsorvente	33
4.1.2. Óleo	33
4.1.3. Reagentes	34
4.1.4. Água Produzida	34
4.2. Moagem	34
4.3. Determinação das Propriedades Físicas do Adsorvente	35
4.3.1. Análise Granulométrica	35
4.3.2. Turbidez	35
4.3.3. Potencial Hidrogeniônico – pH	36
4.3.4. Densidade Aparente	37
4.3.5. Caracterização Química e Pré-tratamento nos Grânulos do Sabugo do Milho	37
4.4. Preparação da Água Produzida Sintética	40
4.5. Ensaios de Tratamento em Regime de Batelada – Banho em Shaker	42
4.6. Ensaios em Regime Contínuo – Coluna com Leito Fixo	43
4.7. Determinação das Concentrações de Óleos e Graxa (TOG)	45

5. Resultados e Discussão	47
5.1. Estudos Preliminares	47
5.1.1. Caracterização Granulométrica, Física e Química do Sabugo do Milho	47
5.1.2. Curva de Calibração para Determinação do TOG	52
5.1.3. Análises Comparativas entre Espectroscopia UV-Visível e Infravermelho	52
5.1.4. Estudo de Preparação e Padronização da Água Produzida Sintética	53
5.2. Avaliação do Tratamento da Água Produzida Sintética em Leito Fixo	57
5.2.1. Padronização de Preparo da Água Produzida com Base Real	58
5.2.2. Estabilidade da Água Produzida Sintética com Base Real	60
5.2.3. Testes em Regime de Batelada – Banho em Shaker	61
5.2.4. Ensaios em Regime Contínuo - Coluna com Leito Fixo	63
6. Conclusões	74
7. Referências Bibliográficas	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01.	Esquema de uma unidade de processamento primário (baseado em ZAMITH e SANTOS, 2007).	23
Figura 02.	Forrageira (modelo DPC-01, marca Cremasco Máquinas Agrícolas) utilizada no processo de moagem do sabugo do milho.	34
Figura 03.	Peneiras do tipo Tyler, marca Bertel Indústria Metalúrgica LTDA utilizadas no processo de classificação granulométrica do sabugo do milho.	35
Figura 04.	Turbidímetro, modelo TB 1000p, marca Tecnopon utilizado para determinar a influência da turbidez gerada pelos grânulos do sabugo do milho.	36
Figura 05.	pHmetro digital, modelo pHB 500, marca ION utilizado para determinar o pH das amostras durante os experimentos.	36
Figura 06.	Representação esquemática do aparato experimental do processo de preparação de água produzida.	41
Figura 07.	Sequencia do procedimento para o preparo da água produzida sintética com base real. Em (A) recipiente de vidro com volume total de 11 litros; em (B) recipiente de vidro com água produzida com base real após decantação; em (C) amostra de água produzida sintética com base real a ser submetida a agitação; em (D) amostra de água produzida sintética com base real com adição de óleo e submetida a agitação.	42
Figura 08.	Frascos contendo massas e granulometrias variáveis do adsorvente imerso em água produzida.	43
Figura 09.	Banho Dubnoff, modelo 501/3D, marca Nova Ética com frascos submetidos a agitação e temperatura constantes.	43
Figura 10.	Coluna de vidro bipartida utilizada nos ensaios em regime contínuo com leito fixo. Partição principal e partições secundárias (10, 20 e 30 cm)	44
Figura 11.	Centrífuga, modelo 80-2B, marca Centribio, utilizada para separação de possíveis impuras nas amostras.	46
Figura 12.	Espectrofotômetro UV-visível, modelo U-1800 (HITACH) utilizado no procedimento analítico para determinação da concentração do TOG.	46
Figura 13.	Diferentes tamanhos dos grânulos do sabugo do milho utilizados no processo de tratamento por adsorção da água produzida: (A) grânulos de 09 mesh; (B) grânulos de 16 mesh; (C) grânulos de 32 mesh.	48
Figura 14.	Grânulos do sabugo do milho que foram utilizados no processo de tratamento por adsorção da água produzida. (A) Grânulos de 32 mesh pré-tratados; (B) grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> .	51
Figura 15.	Curva de calibração usada para determinação do TOG e preparada através da diluição de uma solução padrão óleo/clorofórmio de 200 ppm.	52
Figura 16.	Interface (tensoativo + água + óleo + clorofórmio) apresentada no funil de separação no decorrer da análise do TOG em água produzida sintética por extração por solvente: (A) concentração de 2,5% da CMC; (B) concentração de 5% da CMC e (C) concentração de 10% da CMC.	53

Figura 17.	Concentração do TOG da água produzida sintética em função do tempo e em diferentes rotações de preparo (homogeneização) e manutenção: (◆) 4000 rpm (homogeneização e manutenção); (■) 6000 rpm (homogeneização e manutenção); (▲) 4000 rpm/60 min (homogeneização) + 6000 rpm/60 min (manutenção).	55
Figura 18.	Concentração de TOG da água produzida sintética em função do tempo utilizando compensação de perda pelo processo de titulação: (◆) 30 ppm e (■) 50 ppm.	56
Figura 19.	Concentração de TOG da água produzida sintética em função do tempo com controle de temperatura (◆) 26°C (■) sem controle, elevando-se de 26 a 38°C.	56
Figura 20.	Dados experimentais de concentração de TOG em função do tempo após controle de variáveis (rotação e temperatura) durante o processo de obtenção da água produzida sintética.	57
Figura 21.	Resultados das análises experimentais com água produzida sintética utilizando água destilada. (◆) Variação da concentração pré-coluna e (■) Percentual de remoção do TOG na coluna secundária de 10 cm.	58
Figura 22.	Resultados das análises experimentais para preparação da água produzida sintética com base real.	59
Figura 23.	Acompanhamento da estabilidade da emulsão óleo/água em função do tempo.	60
Figura 24.	Influência da granulometria na redução do teor de óleos e graxas em função do tempo com 5g de adsorvente: (◆) grânulos de 09 mesh (■) grânulos de 16 mesh (▲) grânulos de 32 mesh.	63
Figura 25.	Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 10cm preenchida com grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> .	65
Figura 26.	Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 10 cm preenchida com grânulos de 32 mesh pré-tratado.	66
Figura 27.	Influência Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 20 cm preenchida com grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> .	68
Figura 28.	Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 20 cm preenchida com grânulos de 32 mesh pré-tratado.	68
Figura 29.	Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 10 cm preenchida com: (◆) grânulos de sabugo do milho <i>in natura</i> ; (■) grânulos de casca de nozes.	71
Figura 30.	Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 20 cm preenchida com: (◆) grânulos de sabugo do milho <i>in natura</i> ; (■) grânulos de casca de nozes.	71
Figura 31.	Influência Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 30 cm preenchida com grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> .	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01.	Composição química do sabugo do milho usada neste trabalho.	49
Tabela 02.	Composição química da fração líquida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo do milho (aumento de escala).	50
Tabela 03.	Composição química da fração líquida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo do milho (aumento de escala).	51
Tabela 04.	Comparativo entre os métodos de análise por espectroscopia UV-Visível e Infravermelho.	53
Tabela 05.	Resultados da preparação da água produzida com base real.	59
Tabela 06.	Resultados do tempo de estabilidade da emulsão (Água / Óleo).	60
Tabela 07.	Comparativo da adsorção entre granulometrias e massa por tempo de contato entre grânulos e água produzida.	62
Tabela 08.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> em coluna com altura de recheio de 10 cm.	64
Tabela 09.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh pré-tratados em coluna com altura de recheio de 10 cm.	64
Tabela 10.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> em coluna com altura de recheio de 20 cm.	67
Tabela 11.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh pré-tratados em coluna com altura de recheio de 20 cm.	67
Tabela 12.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com casca de nozes em coluna com altura de recheio de 10 cm.	69
Tabela 13.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com casca de nozes em coluna com altura de recheio de 20 cm.	70
Tabela 14.	Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh <i>in natura</i> em coluna com altura de recheio de 30 cm.	72

1. INTRODUÇÃO

A conservação e preservação do meio ambiente são assuntos que apresentam grande repercussão no sentido de garantir qualidade de vida para os seres vivos e compromisso e responsabilidade com as futuras gerações. De forma paralela, o crescimento em pesquisas e o desenvolvimento de novas fontes de matérias-primas e energias alternativas estão em evidências, indicando que há necessidade da substituição da utilização de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis.

Entretanto essa substituição levará ainda mais alguns anos em função da dependência da atual sociedade em relação à utilização de produtos que sejam produzidos direta ou indiretamente a partir do petróleo, uma fonte não renovável. Com isso, a tecnologia de exploração dessa matéria-prima está em constante atualização tendo em vista maior produção e segurança com menor impacto ambiental, uma vez que ao longo da corrente produtiva do petróleo diversos efluentes com potencial para poluição ambiental são gerados (AYOTAMUNO *et al.*, 2007; PIVEL *et al.*, 2009; YANA *et al.*, 2010).

Assim, durante o processo de extração são obtidas elevadas quantidades de água contaminada considerada como resíduos ou efluentes (ANDRADE *et al.*, 2010) que, em processos posteriores, são separadas do óleo e do gás e condicionadas para descarte, reuso ou reinjeção em reservatórios (MIDDLEDITCH, 1984; RIVIERE e GARLAND, 1994; REYNOLDS, 2003). Além disso, quando utiliza-se água para injeção, esta se mistura aos hidrocarbonetos presentes no meio gerando-se ainda um maior volume de água produzida (STROMGREN *et al.*, 1995).

Dentro deste contexto, na atualidade já se tem conhecimento que alguns dos problemas que contribuem fortemente para a escassez de recursos indispensáveis como a água, são a contaminação e seu uso indiscriminado. O uso múltiplo da água como geração de energia, diluição de efluentes, abastecimento urbano e industrial, quando feito de forma não planejada tem um efeito devastador sobre as fontes de água fazendo com que sua exploração seja insustentável para as próximas gerações.

Assim, um dos caminhos encontrados pelos mais diversos processos industriais, também adotado pelas indústrias petrolíferas, é o reuso da água de processo, neste caso a utilização da água produzida tratada como fluido de injeção em poços produtores de óleo e gás sendo assim considerada como tecnologia ambientalmente correta uma vez que é empregada sob aspectos legais e econômicos (THOMAS, 2001).

Entretanto, a água de reuso necessita de tratamento específico a fim de evitar o entupimento dos poros da rocha, dificultando a migração de óleo para os poços produtores. Além disso, qualquer tecnologia de tratamento ainda torna-se limitada em função do tipo de tratamento aplicado para as diferentes características da água produzida e concentração regulamentada para disposição final ao meio ambiente.

A legislação tem estabelecido critérios rigorosos quanto aos níveis máximos permitidos de contaminantes, tais como: teor de óleos e graxas (TOG), sais, metais pesados e certas substâncias químicas para descarte tanto no mar quanto na terra. Essas ações legais visam exigir das empresas a utilização de tecnologias para adequação e enquadramento mediante fundamentação técnica para o seu cumprimento.

Estudos de novas tecnologias ou melhores condições para tratamento da água produzida utilizando adsorventes naturais, principalmente resíduos agro-industriais, estão em evidência nos últimos anos com intuito de reduzir custos das empresas petrolíferas, reaproveitar produtos ou subprodutos de outras indústrias e minimizar o impacto ao meio ambiente, principalmente devido às legislações vigentes para enquadramento destes efluentes.

Assim, na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área de reuso e tratamento de resíduos agro-industriais estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade, uma vez que os principais fatores atrativos desses materiais são a capacidade de adsorção e a quantidade gerada para produção de derivados para a indústria alimentícia (SIRACUSA *et al.*, 2008). De acordo com Bhatnagar e Sillanpää (2010) o processo de adsorção foi considerado como sendo uma das melhores tecnologias para tratamento da água contendo diversos tipos de poluentes.

Frente a esta realidade, o presente trabalho busca avaliar o desempenho de resíduos da indústria do milho em granulometrias distintas em processo de adsorção para o tratamento da água produzida com diferentes concentrações com relação ao teor de óleos e graxas, analisando e descrevendo melhores condições e resultados para utilização destes resíduos. Neste sentido, esse estudo visa avaliar o desempenho de resíduos agro-industriais oriundos do cultivo do milho, o sabugo *in natura* e pré-tratado, nas etapas de tratamento da água produzida gerada durante a extração do petróleo e gás com a finalidade de minimizar o teor de óleos e graxas para disposição final adequada, agregando valor aos resíduos empregados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Indústria do Petróleo: Breve Histórico e Etapas de Processamento

Na atualidade, um sexto de toda economia global é dedicado ao esforço para obter petróleo dos depósitos dispersos na crosta terrestre. Nossa mobilidade, saúde e manutenção dependem de várias maneiras, do óleo e seus derivados (SHAH, 2007). Dentro deste contexto, a importância econômica do petróleo ultrapassa fronteiras, motivo pelo qual, durante várias décadas, e até o presente momento, guerras aconteceram financiadas muitas vezes pela indústria petrolífera visando o controle geoestratégico de recursos energéticos, para manter ou conquistar novas reservas; podendo ser caracterizado politicamente como sendo sinônimo de poder (VYSHEMIRSKII e KONTOROVICH, 1997; KONTOROVICH, 2004; CARDOSO, 2005; SHAH, 2007; BAZHENOVA, 2009).

Como uma breve descrição, segundo Lima (2009), o petróleo é originário da decomposição da matéria orgânica e é encontrado nas rochas sedimentares, consistindo em uma série de compostos de hidrogênio e carbono variando de simples a complexas estruturas moleculares; caracterizado como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro, dependendo da região de formação. Como breve histórico, é sabido que James Young descobriu o petróleo a partir do carvão e do xisto betuminoso. Com as tecnologias de refino e descoberta dos motores movidos a gasolina ou diesel, em 1887, o petróleo foi consolidado como matriz energética. No período situado entre 1920 e 1930 ocorreram a expansão e consumo da produção com a atuação do empresário John Rockefeller na criação da *Standard Oil*. Durante a segunda guerra mundial a demanda por petróleo e derivados atingiu elevadas proporções, devido ao uso pelas forças armadas. Mesmo com crises do setor petrolífero (1972 e 1979), o mercado apresentou novas tecnologias que reduziram consideravelmente os custos da exploração do petróleo (YERGIN, 1992; RIZZO e PIRES, 2005).

Neste sentido, a indústria do petróleo é um dos setores que mais tem registrado avanços tecnológicos nos últimos tempos e consiste em uma série de atividades complexas, que dependem de elevados investimentos e profissionais altamente qualificados para conquistar os objetivos os quais incluem localizar, extrair e processar o petróleo (CARDOSO, 2005).

Segundo Thomas (2001), a descoberta de uma jazida de petróleo em um determinado campo é uma tarefa que envolve um longo e dispendioso estudo de coleta e análise dos dados geofísicos e geológicos das bacias sedimentares por meio de vários métodos de mapeamento das estruturas rochosas e suas composições. Somente após prognósticos de comportamentos das diversas camadas da subsuperfície, os geólogos e geofísicos decidem propor a perfuração de um poço, etapa que exige mais investimentos em todo o processo de prospecção (XUWANG, 2000; ZHENGZHANG *et al.*, 2011). Com intuito de minimizar os riscos exploratórios, modelos de investigação das bacias geológicas são desenvolvidos anualmente (BURLEY *et al.*, 2000).

A obtenção de petróleo é descrita em linhas gerais pelo processo de extração do óleo das rochas reservatórios (bombeamento ou surgência) e pelo transporte até unidade coletora ou unidade de processamento primário, cuja finalidade é separar as principais fases do fluido (óleo, água produzida e gás), bem como iniciar o tratamento de separação de sais e sedimentos que industrialmente é conhecido como BSW - *Basic Sediments Water*.

Entretanto, na indústria do petróleo vários segmentos podem agredir ao meio ambiente, no segmento representado pela extração do petróleo, o poluente mais relevante, particularmente pelo volume envolvido, é a água produzida juntamente com o petróleo. Água produzida está presente desde a rocha reservatório, perpassando por todos os segmentos da indústria do petróleo até as etapas posteriores com o tratamento e reuso (THOMAS, 2001).

Deste modo, o processamento de petróleo e gás é acompanhado de uma significativa quantidade de água, normalmente conhecida como água produzida, a qual corresponde ao rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção de petróleo. Durante a vida econômica de um poço de petróleo, o volume de água pode chegar a exceder dez vezes o volume de óleo (HENDERSON *et al.*, 1999). A quantidade da água produzida associada aos hidrocarbonetos varia em função de uma série de fatores, como as características do reservatório de onde os fluidos são produzidos, a idade dos poços produtores e os métodos de recuperação utilizados (THOMAS, 2001).

No processamento primário ocorre a separação do fluido multifásico que é destinado para unidades de processamentos distintas: i. fase aquosa (água produzida) transferida para unidades de tratamentos para disposição final específica; ii. fase gasosa destinada para unidades de processamento de gás natural para produção basicamente de metano, etano e butano (GLP); iii. fase oleosa transportada para unidades de refino para ser fracionada em derivados destinados as indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias, entre outras (YORK *et al.*, 2001; SIMMONS *et al.*, 2002; JAWORSKI e MENG, 2009).

No estado bruto (fase oleosa), o petróleo ainda se encontra na forma de uma complexa mistura de hidrocarbonetos com pouca aplicação comercial, sendo necessário beneficiá-lo para obtenção de produtos utilizáveis em uma etapa denominada de refino. Assim, refino é a etapa de processamento, em sistemas de múltiplas operações, do mineral bruto em frações desejadas, maximizando frações de maior valor comercial (PINTO *et al.*, 2000; MARIANO e LA ROVERE, 2007). Assim, conforme descrito por Babich e Moulijn (2003) e Tavares e colaboradores (2006), após recebimento do petróleo oriundo dos campos terrestres ou marítimos, esse é armazenado em tanques para retirada de frações de água (água produzida) e preparado para processamento em plantas industriais onde são extraídas frações de diferentes densidades e estruturas moleculares com valor agregado específico a sua utilização.

Assim, cabe salientar que dentre as unidades operacionais de uma refinaria de petróleo, onde diferentes etapas podem estar envolvidas, como de processos de destilação atmosférica e a vácuo, craqueamento térmico, catalítico e hidrocraqueamento, tratamento cáustico e hidrotreatamento, dessalinização, desparafinação, desasfaltação, desoleficação, desulfurização, pode-se remover frações de água dando origem a elevada quantidade de água produzida decorrente de toda a cadeia produtiva (CHRYSSOLOURIS *et al.*, 2005; KHOR *et al.*, 2008; BRANCO *et al.*, 2010).

2.2. Água Produzida: Definição e Características

A água produzida ou água de produção, um subproduto indesejável gerada na indústria petrolífera e uma das principais fontes de efluentes, tanto em volume quanto em potencial de contaminação, é assim chamada por estar associada à produção de petróleo, salientando-se que quando ainda armazenada junto às rochas geradoras de petróleo esta é conhecida como água de formação (UTVIK, 1999; MORAES *et al.*, 2004; DURREL *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2012).

O descarte inadequado desse efluente implica principalmente em efeitos nocivos ao meio ambiente e conseqüentemente em penalidades jurídicas elevando o custo total para corrigir e remediar o impacto. A poluição por óleos representa um percentual elevado nos impactos gerados por contaminação orgânica, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus derivados, são fontes de matéria-prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade. A presença do óleo resulta em prejuízos nos cursos d'água devido a formação de um filme insolúvel na superfície, comprometendo a diversidade de ecossistemas (MIDDLEDITCH, 1984; THOMAS, 2001; SCHOLTEN *et al.*, 2000).

Assim, e de uma forma geral, as empresas petrolíferas têm procurado melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes, buscando aplicar tecnologias mais econômicas e mais eficientes que possibilitem o enquadramento dos efluentes às exigências legais. Entretanto, devido ao crescente aumento da poluição, os órgãos de controle ambiental têm revisado as leis vigentes para o seu descarte (MIDDLEDITCH, 1984; THOMAS, 2001; SCHOLTEN *et al.*, 2000).

Quanto à composição da água produzida podemos citar: água, sais, óleo (dissolvido, disperso, suspenso e emulsionado), produtos químicos provenientes do processo de perfuração e extração do óleo e gás além de contaminantes. Dentre os contaminantes presentes na água produzida, encontra-se: compostos orgânicos e inorgânicos; metais pesados, substâncias radioativas, micro-organismos e gases dissolvidos (MIDDLEDITCH, 1981; RAY e RAINER-ENGELHARDT, 1992; HANSEN e DAVIES, 1994; HUDGINS, 1994; FISHER, 1998; JEREZ-VERGUEIRA *et al.*, 2002; SIRIVEDHIN *et al.*, 2004; FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009; KHOSRAVI e ALAMDARI, 2009; MOATAR *et al.*, 2010; HOSSEINI *et al.*, 2012). Todavia essa composição e características são consideradas variadas, pois existem componentes provenientes do caminho percorrido pela água de formação, idade e tipo de formação geológica (BERRY e ENGEL, 1969; WYER *et al.*, 1975; OLIVEIRA *et al.*, 1999).

Estudos afirmam que o volume de água na produção de óleo e gás é crescente em virtude da maturação das reservas, inclusive podendo este valor ser relacionado inversamente com a viabilidade econômica de um reservatório (KHATIB e VERBEEK, 2003). Geralmente os campos de petróleo produzem pequena quantidade de água no início da produção podendo atingir 90% do volume total extraído do poço, quando o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica (campo maduro) (ANDRADE *et al.*, 2010).

Com isso, torna-se evidente a produção cada vez maior de água em campos de petróleo maduros. A caracterização de água produzida com identificação dos componentes define a melhor tecnologia para seu tratamento e remoção de contaminantes (GRINI *et al.*, 2002). O tratamento dessa água tem motivado inúmeras pesquisas em busca de métodos cada vez mais eficientes a baixos custos, pois as exigências da qualidade da água de injeção são mais rigorosas que as de descarte para teores de sólidos e óleo. Diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre estes fatores destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

Em relação às características de mistura, Oliveira e colaboradores (1999) afirmaram que devido às características físico-químicas da água e do petróleo, em condições normais de temperatura e pressão (CNT), esses fluidos são considerados praticamente imiscíveis. Entretanto em decorrência da formação do petróleo e/ou agitação durante o processo de extração, parcelas de hidrocarbonetos podem se solubilizar na água. Fordedahl e colaboradores (1995) acrescentaram que essa solubilização pode se dar também por meio de cisalhamento imposto por bombas, válvulas e/ou restrições hidráulicas.

2.3. Água Produzida: Teor de Óleos e Graxas (TOG)

A água produzida é a maior fonte de poluição relacionada às atividades petrolíferas, pois contém muitos contaminantes. Segundo Cunha (2005) o impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Acredita-se que os efeitos mais nocivos por sua disposição final direta ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida, acarretando danos imediatos ou acumulativos para toda cadeia viva terrestre (HOLDWAY, 2002; TORNAMBÈ *et al.*, 2012).

Os hidrocarbonetos, de um modo geral, podem ser subdivididos em: i. compostos alifáticos, que são os mais solúveis em água e mais voláteis, contribuindo para o total de carbono orgânico volátil, e ii. compostos aromáticos, que são relativamente solúveis na água e menos voláteis, apresentando pequenas quantidades de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares de alta massa molar. Os compostos aromáticos juntamente com os alifáticos constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

Dentre as espécies solúveis e tóxicas presentes na água produzida destacam-se os compostos aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, fenóis, etc. A remoção desses compostos é extremamente difícil devido principalmente à sua toxicidade (BADER, 2007; THOMAS, 2001; VEIL *et al.*, 2004). Entretanto, Grini e colaboradores (2002), encontraram que uma grande porcentagem (70-90% dependendo do peso molecular) de hidrocarbonetos encontram-se na fase dispersada do óleo e pode ser removida da água produzida com o tratamento físico. Para demais compostos é necessário empregar tratamentos químicos (RODGERS e CASTLE, 2008).

Estudos indicam que a água produzida pode apresentar vários níveis de toxicidade a diferentes organismos. Gabardo (2007) realizou um monitoramento, ao longo de 10 anos, de descarte da água produzida em plataformas de óleo e gás da costa brasileira. Para um ensaio de cerca de 50 amostras, as medianas de concentração do estudo foram: amônia (70 mg/L), bário (1,3 mg/L), ferro (7,4 mg/L), benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno, estes quatro últimos na forma de BTEX (4,6 mg/L), hidrocarbonetos poli aromáticos HPA (0,53 mg/L), fenóis (1,3 mg/L), radioisótopos (0,15 Bq/L para Ra-226 e 0,09 Bq/L para Ra-228). Um estudo da água produzida nos Estados Unidos encontrou teor de óleos e graxa variando entre 40 e 2.000 mg/L (BENKO e DREWS, 2008).

Referendando ao teor de óleos e graxas, diferentes fatores podem influenciar na quantidade de TOG presente nas águas de produção. Dentre estes fatores destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (OLIVEIRA *et al.*, 1999). Para continuidade do processamento do petróleo é necessário a separação do óleo na água e o posterior tratamento e enquadramento para adequada disposição final.

2.4. Aplicações da Água Produzida

Para Rodgers e Castle (2008) uma vez injetada na zona produtora, a água de injeção deve ser a mais inerte possível, de modo a evitar danos ao reservatório. Ribeiro (2001) afirmou que existe requisitos mínimos para a quantidade de compostos da água para injeção, em relação ao conjunto de especificações para ela selecionado. É oportuno descrevê-las para suprir o volume requerido pelo projeto de injeção. A fonte ideal de água de injeção deve apresentar as seguintes características:

- Possuir suficiente disponibilidade de água em qualquer época;
- Localizar-se o mais próximo possível do local de uso, permitindo fácil transporte;
- Possuir baixo teor de sólidos em suspensão;
- Ser isenta de bactérias e de quaisquer outros microorganismos;
- Ser não corrosiva, ou seja, não conter oxigênio, gás sulfídrico e gás carbônico dissolvidos;
- Estar livre de ânions potencialmente geradores de incrustações inorgânicas (não conter sulfatos e bicarbonatos).

Assim, para se obter uma água para injeção de qualidade é necessário empregar técnicas específicas visando otimizar o processo, reduzir o tempo de tratamento e obter menores custos para tornar-se economicamente atrativo.

Ribeiro (2001) destacou também que durante a injeção de água em uma jazida ocorre o contato entre a água injetada e a água da formação. Com isso é necessário alguns cuidados no tratamento para que não haja incompatibilidade entre águas, pois podem ocorrer interações químicas entre componentes gerando incrustações e corrosões nos dutos de produção, precipitações dos sais que podem entupir os poços injetores, expansões cristalinas das argilas reduzindo a permeabilidade do reservatório, acidificação dos fluidos e geração de gases por bactérias reduzindo a qualidade do petróleo.

Após determinados tratamentos para remoção dos contaminantes da água produzida, esta pode ser disposta no mar ou rios (via emissário submarino), no solo ou subsolo (por irrigação ou por injeção), ou na indústria (água para combate de incêndio, geração de vapor ou resfriamento) (RODGERS e CASTLE, 2008).

2.5. Legislação: Disposição Final de Água Produzida

Para Hamza (1983) e Fakhru'l-Razi e colaboradores (2009), toda atividade que resulte no lançamento de algum tipo de contaminação para o meio ambiente, sejam resíduos sólidos, efluentes líquidos ou emissões atmosféricas, são consideradas atividades poluidoras ou potencialmente poluidoras. Desta forma, na questão de efluentes líquidos, para cada tipo de aplicação existe uma determinada legislação e um tipo específico de processo para tratamento, com capacidade de minimizar o nível de toxicidade e conseqüentemente acarretando na elevação do custo (PRICE, 1985; MARIANO e LA ROVERE, 2007).

O descarte inadequado de efluente implica principalmente em efeitos nocivos ao meio ambiente e conseqüentemente em penalidades jurídicas elevando o custo total para corrigir e remediar o impacto assim causado (THOMAS, 2001). A legislação, tanto nacional como internacional, tem estabelecido critérios rigorosos quanto aos níveis máximos permitidos de contaminantes, tais como: teor de óleos e graxas (TOG), sais, metais pesados, certas substâncias químicas, entre outros, independente do local para descarte. Deste modo, vale ressaltar que diversos efluentes com potencial para poluição ambiental são gerados ao longo de toda corrente produtiva do petróleo (AYOTAMUNO *et al.*, 2007; PIVEL *et al.*, 2009; YANA *et al.*, 2010).

Assim, são estabelecidos padrões para descarte e reuso, não somente por parte do governo mas também por parte das indústrias, sendo que neste último caso de forma mais restrita com intuito de evitar notificações e/ou multas referente as legislações vigentes (DALLBAUMAN e SIRIVEDHIN, 2005).

2.5.1. Legislação Internacional

Mediante restrições definidas pelos órgãos ambientais, torna-se necessário empregar tecnologias tendo em vista reduzir o teor dos contaminantes antes da mesma ser disposta no meio ambiente. A agência de proteção ambiental americana (*Environmental Protection Agency – EPA/USA*) estabelece limites, em termos de teor de óleos e graxas livres, para o descarte de águas produzidas em ambiente marítimo, ou comumente chamado ambiente *offshore*. Atualmente, estes limites são de 29 mg/L como média mensal e de 42 mg/L como limite máximo diário permitido (EPA, 2009).

Mariano (2005), na revisão da legislação da Convenção de Paris (PARCOM – *The Paris Commission Recommendation on Best Available Techniques and Best Environmental Practice*), descreveu que para a prevenção de poluição marinha o limite de emissões de TOG livre médio mensal deve ser reduzido de 40 mg/L (fontes baseadas em terra) para 30 mg/L.

2.5.2. Legislação Nacional

A Lei nº 9433/97 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos – PNRH (PNRH, 2013) declara o enquadramento para lançamentos de efluentes. Na Seção II, art. 9º, o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, visa: I - assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas; II - diminuir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes.

A legislação ambiental brasileira, conforme a resolução 357/2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2013) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, define:

No Capítulo I, Art. 2. XXXII:

- Tratamento avançado: técnicas de remoção e/ou inativação de constituintes refratários aos processos convencionais de tratamento, os quais podem conferir a água características, tais como: cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica;

No Capítulo IV, Art. 24. II:

- Exigir a melhor tecnologia disponível para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo curso de água superficial, mediante fundamentação técnica.

Desta forma a resolução determina que o TOG máximo para o descarte de água produzida no mar seja de 20 mg/L (CONAMA, 2013). Mariano (2005) declarou que para injeção em poços reservatórios de petróleo a empresa de Petróleo Brasileira S.A. (PETROBRAS) limita em no máximo 5 mg/L de TOG.

Cardoso (2005) e Mariano e La Rovere (2007), ressaltam que, pela legislação vigente, a obrigação de reparar o dano ambiental é objetiva, ou seja, o reconhecimento da responsabilidade do poluidor em indenizar e reparar independe da culpa, basta identificação do poluidor e a verificação do dano, não excluindo nem aquele que alegue o desconhecimento.

2.6. Principais Processos de Tratamento da Água Produzida

Conforme Reynolds e Kiker (2003), a água produzida pode influenciar na inviabilização de um projeto pela redução da vazão ou finalização da sua recuperação ou ainda pelos custos crescentes do seu manuseio. O custo do tratamento desta água tem forte influência sobre a continuidade operacional do campo e sobre a quantidade de óleo final recuperado. Para que esses efluentes possam ser descartados, a água produzida precisa ser tratada adequadamente obedecendo aos limites estabelecidos pela legislação vigente.

A separação preliminar gás/óleo/água é realizada quando os fluidos que chegam à estação coletora são separados logo após passarem pelos vasos separadores, assim a fase gasosa é separada da fase líquida por diferença de densidade. São removidos do óleo a água produzida e os sedimentos através de equipamentos, a exemplo dos tratadores termoquímicos e/ou tanques de lavagem. A água produzida segue para uma estação de tratamento para remoção de sólidos e de óleo residual (THOMAS, 2001).

Segundo Nunes (2008), para obter melhores resultados no tratamento de efluentes é necessário o conhecimento das características e variabilidade do efluente baseado na qualidade final requerida. Para isso é importante conhecer as tecnologias existentes selecionando as mais limpas, com menor uso de produtos químicos, menor geração de resíduo, menor consumo de energia e alinhado a processos ecoeficientes. Ainda segundo este autor, NUNES (2008), as características físico-químicas dessa relação é que define qual a melhor opção para separação. Dentre esses processos podemos descrever os principais:

- Separação pela injeção de produtos químicos;
- Separação por aquecimento.

Na Figura 01 é apresentado um esquema de uma unidade de processamento primário. Neste tipo de processamento, durante o recebimento da produção dos campos terrestres e marítimos, é adicionado ao fluido multifásico alguns produtos químicos (desemulsificantes) cuja função é facilitar a separação óleo/água. No vaso separador as frações gás/óleo/água são diferenciadas pela diferença de densidade. A fração gasosa é transferida para unidade de processamento de gás natural (UPGN). A fração líquida é direcionada para vaso denominado de tratador, sendo que neste vaso ocorre novamente uma separação por diferença de densidade com auxílio de um aquecimento externo a fim de promover a separação. A fase oleosa é transportada para unidades de refino enquanto a fase aquosa é transferida para unidades de tratamento para posterior disposição final (ZAMITH e SANTOS, 2007).

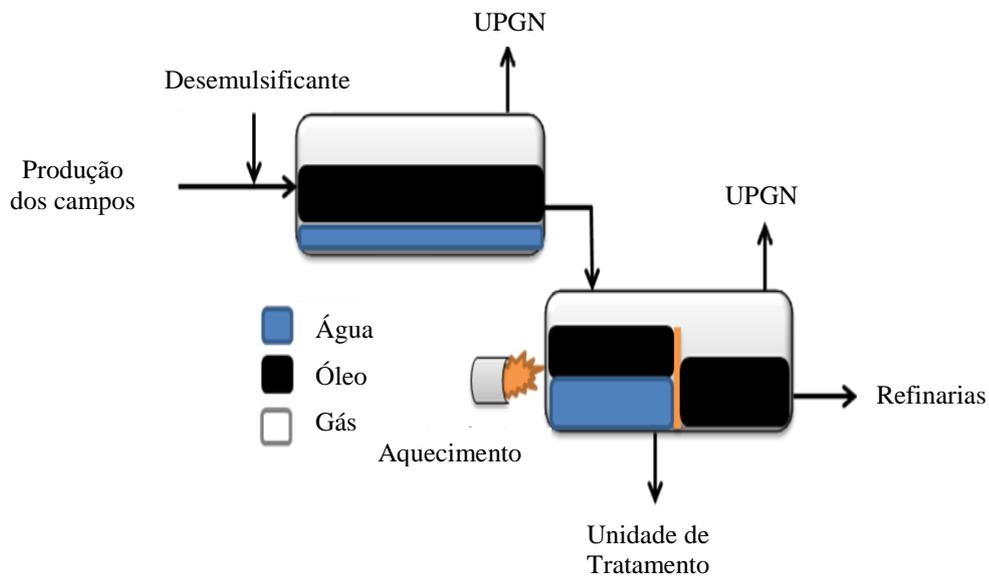


Figura 01. Esquema de uma unidade de processamento primário (baseado em ZAMITH e SANTOS, 2007).

Basicamente, conforme apresentado por Nunes (2008), para tratar determinados tipos de águas produzidas é necessário principalmente:

- Remover sólidos suspensos, dissolvidos, emulsionados;
- Remover gases (H_2S , CO_2);
- Remover óleo residual;
- Eliminar bactérias.

Assim, para definir o tipo de processos para o tratamento da água produzida é necessário obter informações sobre as características da água, volume a ser tratado, finalidade da água pós tratamento, limites da legislação ambiental local, logística da unidade de tratamento, entre outros. Por essa razão existem diversos tipos empregados atualmente (ANTUNES, 2007).

Para cada tipo de processo ou conjuntos de processos podem-se remover parcial ou integralmente todos ou a maioria dos contaminantes presentes na água produzida (GILBERT *et al.*, 2002). Empresas buscam a melhoria constante das tecnologias empregadas visando maiores eficiências no tratamento e menores custos de operação e manutenção (EBRAHIMI *et al.*, 2010). Dependendo do grau de eficiência no tratamento de água produzida, o reuso da água pode ser utilizado para uso industrial e até irrigação na agricultura (CHIOU, 2008; FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009). Podemos citar as principais técnicas empregadas para tratamento da água produzida: hidrociclone (RIVIERE e GARLAND, 1994); troca iônica (BOLTO *et al.*, 2002); adsorção (MOURA *et al.*, 2011; OKIEL *et al.*, 2011); tratamento biológico (SHEN e WANG, 1994); filtração por membranas (BILSTAD e ESPEDAL, 1996; KONG e LI, 1999); microfiltração / ultrafiltração (FAIBISH e COHEN, 2001; HE e JIANG, 2008); osmose Reversa (XU e DREWES, 2006; MONDAL e WICKRAMASINGHE, 2008); flotação (XIAO-BING *et al.*, 2002; BENSADOK *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2008); coagulação (TAN *et al.*, 2000); eletroflotação (MANSOUR e CHALBI, 2006); eletroquímica (DROGUI *et al.*, 2008); filtração (ZOUBOULIS *et al.*, 2002); redução ou oxidação química (ESPLUGAS *et al.*, 2002); oxidação avançada (PIGNATELLO *et al.*, 2006); extração por solventes (LIN e JUANG, 2008); processos biológicos (CAMPOS *et al.*, 2002; SU *et al.*, 2007); fotocatalise (PELIZZETTI *et al.*, 1990; BESSA *et al.*, 2001), fotoeletrocatalise (LI *et al.*, 2006). Entretanto, alguns contaminantes da água produzida podem ser removidos pela separação física, reduzindo assim riscos potenciais (HORNER *et al.*, 2011). Para remoção de diversos contaminantes geralmente utiliza-se processos combinados de pré e pós-tratamentos tornando a operação ainda mais eficiente (EBRAHIMI *et al.*, 2010).

2.7. Adsorção

Conforme Ayotamuno e colaboradores (2006) e Moura e colaboradores (2011) uma das técnicas utilizadas para remoção de compostos orgânicos dissolvidos na água envolve o processo de adsorção. Para Baird (2002), a remoção inclui também: cor, odor, turbidez, sólidos suspensos e dissolvidos.

Assim, a técnica de adsorção pode ser considerada como uma operação de transferência de massa do tipo sólido - fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%. Uma vez que os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1980)

Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido poroso, o fluido em contato com o adsorvente é o adsorvido e adsorbato a fase constituída pelos componentes retidos pelo adsorvente (GREGG e SING, 1982).

2.7.1. Propriedades da Adsorção

O processo de adsorção pode ser dividido em adsorção química e adsorção física. Na adsorção química (quimissorção) há reação química, geralmente irreversível, entre as moléculas adsorvidas (compartilhamento) e as moléculas da superfície sólida, onde ocorre a adsorção através de forças químicas que conduzem a ligações que incluem compartilhamento de elétrons ou atração eletrostática. Entretanto, segundo alguns autores da literatura, este tipo de adsorção (química) é visto como não economicamente praticável, uma vez que os adsorventes são utilizados uma única vez ou é requerida muita energia para regeneração (RUTHVEN, 1984; SCHIRMER e LISBOA, 2004).

Contrariamente a este fenômeno, a adsorção física (fisissorção), com forças intermoleculares entre o sólido e a substância adsorvida (polarização), é a mais utilizada por possuir maior facilidade de regeneração do adsorvente (dessorção), apresentando ligações relativamente fracas entre o soluto e o adsorvente ao nível de forças de Van der Waals (RUTHVEN, 1984; SCHIRMER e LISBOA, 2004).

Ruthven (1984), por exemplo, destaca como vantagem da adsorção o poder de regeneração dos sólidos, com métodos específicos como separação a ar ou gás, fluxo reverso, diferença de temperatura e pressão, purga a gás, secagem a ar ou vapor. Entretanto, o autor salienta que para utilização desses métodos de dessorção é necessário análises teóricas e condições operacionais específicas para cada tipo de adsorbato.

2.7.2. Fatores que Interferem na Adsorção

Em relação aos fatores de interferência em processos de adsorção, para Rouquerol e colaboradores (1998) e Harris e colaboradores (2001), muitos fatores influenciam no grau de adsorção de um determinado composto, dentre esses fatores podemos listar os principais:

- tensão interfacial: as interações entre as fases das moléculas do adsorvente e o adsorbato podem acarretar em obstáculo para adsorção;
- área superficial do adsorvente: geralmente maior área superficial ou maior área de contato conduzem em um maior poder de adsorção. Essa área superficial está diretamente vinculada a porosidade do adsorvente;
- estrutura do poro: o diâmetro dos poros age como controlador no processo de adsorção, adsorventes com diferentes diâmetros dos poros apresentam melhores resultados;
- temperatura: influencia no processo de adsorção de forma acentuada. As interações de adsorção são geralmente exotérmicas e altas temperaturas afetam de maneira negativa o processo adsorptivo;
- potencial hidrogeniônico (pH): materiais altamente ionizados são pouco adsorvidos. Uma variação da ionização do meio pode afetar drasticamente a adsorção;
- velocidade e viscosidade do fluido: como são consideradas grandezas inversamente proporcionais ao processo da adsorção, para ajustes dos processos é necessário encontrar uma condição ideal que minimizem essa influência negativa.

Assim, o maior conhecimento dessas características físicas e químicas do adsorvente e adsorbato definem parâmetros para determinação da melhor condição do processo de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 1998; MEYERS, 1999; HARRIS *et al.*, 2001).

2.8. Cenário da Agro-Indústria

A agro-indústria nacional apresenta crescimentos nos setores de colheita de grãos. Em 2011 a safra de grãos foi de cerca de 159,5 milhões de toneladas, segundo dados do Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA), resultando em 6,9% superior à safra recorde de 2010 (149,6 milhões de toneladas) que foi 9,2% superior em 2009 (134 milhões de toneladas). Para 2012, a produção de grãos foi estimada em 160,3 milhões de toneladas, alta de 0,3% sobre o constatado em 2011 (IBGE, 2012).

Os produtos deste grupo sobressaem-se por seu uso na produção de óleos com fins alimentícios e na geração de energia; atendem também as indústrias alimentares (massas, pães, biscoitos, etc.) e de ração; e alguns são importantes componentes da cesta básica brasileira (IBGE, 2006).

2.8.1. Indústria do Milho e Perspectivas do Mercado

O milho (em grão) é o produto agrícola de maior abrangência nacional, sendo cultivado em 5.319 municípios. A cultura, devido às dimensões continentais do país, pode ser semeada de agosto a junho sem o artifício da irrigação. É uma cultura considerada temporária, que depois de colhida necessita de novo plantio, com ciclo vegetativo variando em torno dos 140 dias, que compreende a fase da emergência à maturação do grão. As projeções de produção de milho no Brasil indicam um aumento de 12,7 milhões de toneladas entre as safras 2010/2011 e 2020/2021 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012).

O milho tem participação com mais de 36,4% da produção nacional de grãos se posicionando logo atrás da soja (44,7%), culturas estas que, juntas, somam mais de 80% da produção nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas. Após a colheita do cereal, também ocorrem importantes demandas por estatísticas separadas para a 1ª e 2ª safras do grão. Como exemplos relevantes, os setores da avicultura e da suinocultura nacionais são fortemente dependentes do milho, que é componente fundamental das rações dessas granjas. A época de semeadura é determinada em função das condições ambientais (temperatura, distribuição das chuvas e disponibilidade de água do solo) e do cultivo (ciclo, necessidades térmicas das cultivares, radiação solar e a intensidade nas diferentes fases fenológicas da cultura). Nos municípios, somente são declarados os produtos que apresentam área de cultivo a partir de um hectare e uma tonelada de produção (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012).

A discriminação da produção total de milho, quanto a primeira e segunda safras, é fator relevante para questões de mercado e de planejamento agrícola. O simples fornecimento de estatísticas agregadas para o milho já não é o suficiente para atender às diversas demandas que se fazem presentes. Atualmente, somente cerca de cinco por cento da produção brasileira se destina ao consumo humano e, mesmo assim, de maneira indireta na composição de outros produtos. Isto se deve principalmente à falta de informação sobre o milho e à ausência de uma maior divulgação de suas qualidades nutricionais, bem como aos hábitos alimentares da população brasileira, que privilegia outros grãos (IBGE, 2012).

2.9. Resíduos Agro-Industriais: Potencial e Principais Finalidades

Os resíduos da agricultura e das agro-indústrias estão em crescimento devido a elevação do processamento de produtos agrícolas tais como o arroz, o milho, o feijão, cana de açúcar e o amendoim para consumo e outros fins. Tais resíduos contêm materiais valiosos e seus valores econômicos atuais são menores do que o custo aparente da coleta, transporte e do processamento para o seu reaproveitamento (TSAI *et al.*, 2000). Nos estudos de Bistanji e colaboradores (2000) constam as principais finalidades dos resíduos agro-industriais, palhas, cascas, folhas, sabugo para alimentação/consumo da indústria pecuária devido aos seus valores nutritivos e quantidade disponível. Resíduos agro-industriais apresentam possibilidades de maiores ganhos com o reaproveitamento total da biomassa (PELÁEZ-SAMANIEGO *et al.*, 2008).

Com base nos estudos, e devido a sua disponibilidade, muitos pesquisadores avaliaram o grau de adsorção dos resíduos agro-industriais para diversas finalidades e vincularam um valor a esse resíduo. Podemos descrever alguns desses resíduos já utilizados na literatura para tratamento de efluentes: casca de aveia (FAN *et al.*, 2004, LANZETTA e DI BLASI, 1998; ZHANG *et al.*, 2004); casca de girassol (HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2005); bagaço da cana de açúcar (AHMEDNA *et al.*, 2007; CENTIN *et al.*, 2004; GIRGIS *et al.*, 1994); palha do milho (FAN *et al.*, 2004; LANZETTA e DI BLASI, 1998; ZHANG *et al.*, 2004); sabugo do milho (TSAI *et al.*, 1998; TSAI *et al.*, 2000; EL-HENDAWY *et al.*, 2001); casca e palha do arroz (AHMEDNA *et al.*, 2000; OH e PARK, 2002); sementes da uva (SAVOVA *et al.*, 2001); casca de nozes (BRASIL *et al.*, 2007); casca de coco (BABEL e KURNIAWAN, 2003; SANTOS *et al.*, 2007); serragem de madeira (BAILEY *et al.*, 1999; SANTOS *et al.*, 2007).

Para Sud e colaboradores (2008) os resíduos agro-industriais são materiais com disponibilidade em abundância, renovável (ecologicamente correto) e bastante eficiente na adsorção, também conhecido como biosorção. A mesma sugestão foi relatada por Ioannidou e Zabaniodou (2007) sendo em seu estudo indicado a possibilidade de obter a partir dos resíduos agro-industriais ativados potenciais adsorventes para utilização comercial.

Com base nos estudos de Vijayaraghavan e colaboradores (2005), adsorventes alternativos vêm sendo utilizados atualmente na purificação de águas, onde materiais sem importância comercial, que seriam normalmente descartados, podem ser utilizados como matéria-prima eficiente na remoção de contaminantes em meio aquoso sendo por isso denominados de bioadsorventes.

2.9.1. Resíduos da Indústria do Milho

São considerados resíduos da indústria do milho: espigas (sabugo), cascas, palhas e haste. No Brasil aproximadamente: 40% do resíduos da indústria do milho é utilizado para preparação de ração animal, 50% para geração de energia de 2ª geração e 10% é consumido pela indústria, para diversos fins, utilizado também na produção de elementos espessantes e colantes. Aproximadamente 15 a 20% desses resíduos são os sabugos (SOKHANSANJ *et al.*, 2002). Nos últimos anos, o milho ganhou ainda mais importância como uma das fontes econômicas de produtos diretos. Entretanto, as milhares de toneladas de sabugo do milho permanecem sem utilização e são consideradas como desperdícios agrícolas nos campos e nas fábricas (TSAI *et al.*, 2000). Para Kaliyan e Morey (2010), a caracterização do sabugo do milho pode basear nas propriedades físicas (granulometria, massa, específica, densidade e teor de umidade), na análise imediata (teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo), análise elementar, a qual analisa os elementos químicos presentes na biomassa, análise somativa (teor de lignina, celulose e hemicelulose) que é composto aproximadamente por 40% celulose, 41% de hemicelulose, 6% de lignina e 13% de proteína, amido, gordura e umidade.

Atualmente, o sabugo do milho vem se destacando como potencial matéria-prima para a produção de biocombustíveis, este material lignocelulósico apresenta vantagens sobre muitas matérias-primas concorrentes. O sabugo do milho é denso e relativamente uniforme, tem poder calorífico elevado, baixos teores de nitrogênio e enxofre e podem ser coletados durante a safra de grãos de milho, não competindo com a produção de alimentos (ROTH e GUSTAFSON, 2010).

Além disso, dentro de um contexto de adsorção, existem estudos para utilização do sabugo do milho após ativação química com hidróxido de potássio como adsorvente do gás natural com o propósito de armazenar e transportar em áreas marítimas (BAGHERI e ABEDI, 2011). O gás natural pode ser armazenado no material poroso apresentando como vantagem a pressão e temperatura ambiente, apresentando como desvantagem o baixo desenvolvimento e a caracterização de materiais adsorventes (LOZANO-CASTELLO *et al.*, 2000).

Dessa forma, torna-se possível perceber a importância e necessidade de novos estudos sobre resíduos da indústria do milho, pois estes apresentam valor agregado que possivelmente podem ser utilizados em diversos fins. Além disso, na atualidade, muitos são os processos de pré-tratamentos realizados em resíduos lignocelulósicos como o sabugo do milho, pré-tratamentos estes que possibilitam alterações em suas composições e/ou características químicas e morfológicas com a finalidade de melhor reuso (FENGEL e WEGENER, 1989).

2.10. Processos de Pré-tratamentos

O objetivo do pré-tratamento é possibilitar a separação da hemicelulose, e da lignina, da fração celulósica, obtendo deste modo uma possibilidade do uso e aplicação das respectivas frações em conjunto ou ainda em frações parciais. Diversos são os processos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos que podem ser usados para o pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos, a depender da finalidade para seu uso ou aplicação (SUN e CHENG, 2002; MARGEOT *et al.*, 2009; CANILHA *et al.*, 2010).

A principal limitação desta estratégia está na dificuldade de separação de um dos componentes sem que ocorra alguma degradação da estrutura química dos outros materiais que compõem os materiais lignocelulósicos. Podemos distinguir dois métodos que degradam a fração: i. os que solubilizam os polissacarídeos (hidrólise); ii. os que solubilizam a lignina (deslignificação). Entre os métodos de deslignificação, encontram-se os tradicionalmente usados na indústria de polpa e papel, e que tem como objetivo principal o aproveitamento da fração celulósica, propostos por métodos alternativos conhecidos como organosolv que usa solventes orgânicos em meios catalisados ou não. Nestes casos, a deslignificação é mais seletiva, obtendo-se uma lignina menos degradada, o que torna possível a sua posterior utilização (KIN, 1990; VÁZQUEZ *et al.*, 1995).

Por outro lado, os polissacarídeos podem ser hidrolisados pela ação de ácidos e enzimas. As hemiceluloses em particular, podem ainda ser solubilizadas por agentes alcalinos. Os processos aquosos, à temperatura e pressão elevadas, permitem também o fracionamento da biomassa nos seus constituintes, dos quais a fração hemicelulósica é mais facilmente hidrolisada. Deste modo, os métodos de hidrólise de polissacarídeos podem ser classificados em métodos ácidos (diluídos e concentrados), auto-hidrólise, alcalinos e enzimáticos (VAN WALSHUN *et al.*, 1996; LASER *et al.*, 2002; MOSIER *et al.*, 2005).

2.10.1. Tratamento Hidrotérmico: Auto-hidrólise

Os métodos hidrotérmicos utilizam água ou vapor, ou ambos, e calor para o tratamento do material lignocelulósico. Nestas condições ocorre a hidrólise dos grupos acetilas das hemiceluloses, com a solubilização parcial ou total das mesmas. Entre os processos hidrotérmicos podemos destacar auto-hidrólise, explosão a vapor e oxidação úmida (MCGINNIS *et al.*, 1983; TORRES *et al.*, 1986), sendo neste trabalho dado ênfase ao processo de auto-hidrólise.

Entretanto é de se destacar que na literatura não existe um único termo para este tipo de processo, sendo as mais comuns: auto-hidrólise, liquefação aquosa, extração aquosa, pré-tratamento aquoso, hidrotérmólise, aquasolv, pré-tratamento hidrotérmico, pré-hidrólise aquosa e cozimento em água sob pressão (BONN *et al.*, 1983; CONNER, 1984; ALLEN *et al.*, 1996; ALLEN *et al.*, 2001). Neste trabalho o termo usado será auto-hidrólise.

Utilizando-se apenas de água como reagente químico, o processo de auto-hidrólise apresenta diversas vantagens em relação aos demais, como por exemplo, a possibilidade de conversão das hemiceluloses em açúcares solúveis com a separação das demais frações lignocelulósicas por meio de filtração, a redução dos problemas de corrosão nos equipamentos, nenhuma necessidade de recuperação de reagentes, entre outras (OVEREND e CHORNET, 1987; SASKA e OZER, 1995). Desde modo, e em geral, dependendo das condições operacionais, os principais produtos da auto-hidrólise e formadores do licro resultante são monossacarídeos, mistura de oligossacarídeos, ácido acético e produtos de degradação dos monossacarídeos, como, furfural e hidroximetilfurfural, os quais podem ainda sofrer reações de decomposição, dando origem ao ácido fórmico (DUNLOP, 1948) e levulínico, enquanto que na fração sólida permanecem um complexo de lignina e celulose (ULBRICHT *et al.*, 1984). As condições operacionais utilizadas nos tratamentos por auto-hidrólise dos materiais lignocelulósicos são muito variáveis. Entre os parâmetros operacionais importantes destacam-se a temperatura (GARROTE *et al.*, 1999), o tempo de reação (CARRASCO e ROY, 1992), a concentração de sólidos (GARROTE *et al.*, 1999) e o tamanho das partículas (ALLEN *et al.*, 1996).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Com base em uma das linhas de pesquisa do curso, uso e transformação de recursos naturais do Nordeste com ênfase em recursos agrícolas, este trabalho tem por objetivo geral avaliar o desempenho de resíduos agro-industriais oriundos do cultivo do milho, o sabugo *in natura* e pré-tratado, nas etapas de tratamento da água produzida gerada durante a extração do petróleo e gás com a finalidade de minimizar o teor de óleos e graxas para disposição final adequada, agregando valor aos resíduos empregados.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o preparo de água produzida sintética, frente a sua estabilidade (temperatura, velocidade de rotação, bem como compensação de perdas com adição de óleo), visando verificar a possibilidade de sua aplicação em estudos de tratamento de água produzida em sabugo do milho;
- Avaliar a influência granulométrica e mássica do sabugo do milho *in natura* em processo de batelada com o intuito de obter condições adequadas para adsorção de óleos e graxas;
- Avaliar a eficiência da adsorção do sabugo do milho *in natura* e sabugo do milho pré-tratado em processo contínuo a fim de encontrar melhor desempenho na remoção do TOG proveniente da água produzida;
- Avaliar resultados obtidos e estabelecer comparativos com casca de nozes, adsorvente já utilizado em escala industrial para tratamento da água produzida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos empregados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos foram realizados nos laboratórios do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes.

4.1. Materiais

Neste subitem são descritos os principais materiais utilizados para os procedimentos experimentais nas etapas de: moagem, classificação granulométrica, lavagem e secagem dos grânulos do sabugo do milho (adsorvente), caracterização física (turbidez, densidade real e aparente) do adsorvente, execução do pré-tratamento, preparação da água produzida e procedimentos analíticos para determinação do teor de óleos e graxas.

4.1.1. Sabugo do milho – Adsorvente

O adsorvente utilizado neste trabalho foi um resíduo agro-industrial oriundo do cultivo do milho, o sabugo do milho. As amostras do sabugo foram adquiridas na região do semi-árido do estado de Sergipe, mais especificamente no município de Poço Redondo, tendo em vista a grande quantidade de indústrias de beneficiamento nesta região. Após o processo de remoção dos grãos do milho o material residual, sabugo do milho sem palha, foi direcionado para os processos de moagem, classificação granulométrica, lavagem e secagem.

4.1.2. Óleo

A amostra de petróleo utilizada durante os procedimentos experimentais de estudo de água sintética foi coletada a partir da Bacia Sergipe / Alagoas, região Nordeste do Brasil e disponibilizada por uma empresa petrolífera da região de Carmópolis / Sergipe. Vale ressaltar que a amostra foi utilizada sem nenhum tratamento adicional, amostra apresentando um teor de água inferior a 1%.

4.1.3. Reagentes

Para a realização dos processos analíticos de extração do óleo foram empregados os seguintes reagentes: clorofórmio com 99,8% de pureza (fornecido pela Vetec); S-316 com 99% de pureza (fornecido pela Horiba); e SDS – Dodecil Sulfato de Sódio com pureza de 99% (fornecido pela Vetec).

4.1.4. Água Produzida

A água de produção utilizada neste trabalho, quando nos estudos com água produzida com base real, foi fornecida por uma unidade da PETROBRAS. A amostra foi coletada em tanques finais do processo de tratamento e especificação para descarte. Estas contém teor de óleos e graxas (TOG) abaixo de 20 ppm com pH aproximadamente 6,0 e temperatura a 26°C.

4.2. Moagem

O processo de moagem consistiu na passagem dos sabugos do milho em uma forrageira Modelo DPC-01, Marca Cremasco Máquinas Agrícolas, conforme Figura 02. Com a finalidade de reduzir o sabugo do milho em grânulos. Posteriormente esses grânulos foram acondicionados em sacos plásticos e encaminhados para o peneiramento para classificação granulométrica e cálculo do rendimento.



Figura 02. Forrageira (modelo DPC-01, marca Cremasco Máquinas Agrícolas) utilizada no processo de moagem do sabugo do milho.

4.3. Determinação das Propriedades Físicas e Químicas do Adsorvente

4.3.1. Análise Granulométrica

A análise granulométrica do sabugo do milho moído foi realizada através de peneiras do tipo Tyler da Marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda. (Figura 03), salientando-se que mesh é a unidade de medida para granulometria e que quanto maior o valor do mesh menor é o diâmetro das partículas. Deste modo, as amostras de sabugo moído foram separadas por uso de peneiras de malhas que variaram de 08 a 60 mesh. No Anexo I apresentamos o rendimentos parcial e total dos grânulos após peneiramento.



Figura 03. Peneiras do tipo Tyler, marca Bertel Indústria Metalúrgica Ltda. utilizadas no processo de classificação granulométrica do sabugo do milho.

4.3.2. Turbidez

Devido à presença de materiais em suspensão proveniente dos resíduos de sabugo do milho quando este na presença de água produzida, com a possibilidade de interferências nas análises no espectrofotômetro, uma análise da turbidez no resíduo usado foi realizada por intermédio de turbidímetro, modelo TB 1000p, marca TecnoPON (Figura 04), manuseado de acordo com as instruções do fabricante, onde uma curva padrão interna foi previamente calibrada com programas e amostras próprias do equipamento. Assim, para cada amostra de uma pequena fração de líquido a ser analisado foi inserida no turbidímetro sendo obtido o valor real da turbidez; esse resultado foi apresentado em escala NTU (APHA, 2005). Os procedimentos e análises da turbidez estão disponibilizados no Anexo II.



Figura 04. Turbidímetro, modelo TB 1000p, marca Tecnopon utilizado para determinar a influência da turbidez gerada pelos grânulos do sabugo do milho.

4.3.3. Potencial Hidrogeniônico – pH

A medida de pH das amostras foi conduzida em um phmetro digital, modelo pHB 500, marca ION (Figura 05). Para tanto a calibração foi determinada com duas soluções tampões diferentes, mergulhando o eletrodo limpo na solução tampão pH 7,0 seguido da solução tampão de pH 4,0. O eletrodo foi limpo com água destilada e seco com papel absorvente. A leitura do pH das amostras foi realizado num béquer com quantidade de amostra suficiente para que o eletrodo ficasse imerso no líquido, sem contato com as paredes e fundo do béquer. A leitura é uma medida direta obtida no visor digital do aparelho (APHA, 2005).



Figura 05. pHmetro digital, modelo pHB 500, marca ION utilizado para determinar o pH das amostras durante os experimentos.

4.3.4. Densidade Aparente

A densidade aparente do adsorvente foi determinada adicionando certa quantidade do adsorvente a uma proveta medindo em seguida o volume ocupado em diversas repetições (MARRA Jr., 1991). Assim a densidade aparente dos grânulos do sabugo do milho foi estimada após a realização de 10 ensaios, mediante média aritmética simples.

4.3.5. Caracterização Química e Pré-tratamento nos Grânulos do Sabugo do Milho

Hidrólise Ácida

Amostras de 2,0 g de sabugo do milho moído foram tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72% a 45°C por 7 min (ASTM, 1956). Para a completa hidrólise dos oligômeros restantes, os frascos foram autoclavados à 121°C por 30 min. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, sendo a mistura reacional filtrada e completada com água destilada até um volume de 500 mL (balão volumétrico). A solução resultante, hidrolisado, foi guardada para análises posteriores de lignina solúvel e carboidratos.

Determinação de Lignina Insolúvel (Lignina Klason)

O material insolúvel (lignina *Klason*) retido no papel de filtro foi lavado com aproximadamente 1,8 L de água destilada e seco em estufa a 110°C até massa constante.

Determinação da Lignina Solúvel

A quantidade de lignina solúvel em meio ácido foi determinada conforme metodologia descrita por Rocha e colaboradores (1997). A medida da absorbância a 280 nm foi determinada em espectrofotômetro UV/Visível. A linha base foi medida com uma solução contendo NaOH 6,5 mol/L sem a adição do hidrolisado.

Determinação da Lignina Total

A lignina total foi determinada pela soma da lignina insolúvel (lignina *Klason*) com a lignina solúvel, valores obtidos conforme procedimentos mencionados anteriormente.

Determinação de Carboidratos e Ácidos Orgânicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O hidrolisado ácido foi extraído em cartuchos de extração sólida Sep-Pak C18 (Waters), para a remoção de compostos aromáticos e, então, injetado diretamente em uma coluna Aminex HPX-87H em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE). Como fase móvel foi empregado H₂SO₄ 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 mL/min, a 45°C. Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração. As concentrações de açúcares e ácidos provenientes da hidrólise da celulose e polioses foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas com soluções padrão dos compostos puros de diferentes concentrações (ROCHA, 2000).

Determinação de Hidroximetilfurfural e Furfural

Hidroximetilfurfural e furfural foram determinados por CLAE, em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 μm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v.v⁻¹) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL/min a 25°C. Para isto, o hidrolisado foi previamente diluído com água na razão de 1:100 e filtrado em membrana de diâmetro de poro de 0,47 μm (Milipore). Os compostos foram detectados a 276 nm (UV/visível Shimadzu SPD-10A), e as respectivas concentrações de hidroximetilfurfural e furfural foram determinadas a partir de curvas de calibração com compostos puros (ROCHA *et al.*, 1997).

Pré-Tratamento para Extração das Hemiceluloses: Auto-hidrólise

Pré-tratamentos como a auto-hidrólise foram avaliados visando à extração das hemiceluloses do resíduo de milho (sabugo do milho). Para isso, amostras de 10 g de sabugo do milho seco e moído foram misturados com água, relação de 1:10 sólido/líquido (m/m), em um reator tipo ampola fechado e sobre pressão e colocados em banho de óleo de silicone. O reator foi então aquecido na temperatura 185°C por 30 min.

Após cada intervalo de estudo, o reator foi imediatamente esfriado em banho de gelo, e a fase líquida separada da parte sólida por filtração. Novamente, o filtrado foi chamado de licor de hemicelulose (auto-hidrólise), enquanto que o precipitado foi denominado de fração celulose-lignina (auto-hidrólise). Este procedimento foi repetido 10 vezes para que pudesse ter uma quantidade suficiente de amostras para as análises posteriores.

Para o cálculo de rendimento mássico, não somente desta etapa, mas também das etapas anteriores, foi calculado usando a equação a seguir:

$$R = \frac{m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100$$

onde: m_{inicial} : massa inicial seca de material lignocelulósico (g); m_{final} : massa final seca de material lignocelulósico (g); R : rendimento mássico da etapa.

Determinação de Açúcares na Pós-hidrólise

Para a análise de açúcares na pós-hidrólise alíquotas de 2 mL do licor de hemicelulose, foram colocadas em Erlenmeyers de 125 mL e tratadas com ácido sulfúrico 4%. As amostras foram autoclavadas a 121°C por 60 min. Após este tempo as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e guardadas para análises de açúcares, furfural e hidroximetilfurfural.

Determinação de Lignina Solúvel na Pós-hidrólise

As amostras de lignina solúvel após auto-hidrólise foram inicialmente diluídas para a faixa de detecção do aparelho. As amostras foram determinadas diretamente em um espectrofotômetro U-1800 Hitachi a 280 nm.

4.4. Preparação da Água Produzida Sintética

Os estudos de métodos para tratamento da água produzida tornam-se de elevada importância não somente por questões financeiras, mas também por questões ambientais e jurídicas. Para que isso ocorra muitas pesquisas necessitam, quando ainda em escala de bancada em laboratório, obter água produzida para o estudo de variáveis de processo. Entretanto foi percebida a escassez na literatura de uma padronização do método de preparo ou de informações quanto a sua estabilidade durante este preparo, inclusive não sendo divulgado o procedimento de obtenção e/ou manutenção da água produzida sintética nos trabalhos até agora apresentados e publicados.

Diante disso, neste trabalho é apresentada uma metodologia para preparo da água produzida com estudo baseado em variáveis que interferem em sua estabilidade (temperatura, tempo de agitação, perdas por aderência). Para isso, três metodologias foram adotadas para o preparo da água produzida sintética diferenciadas pela água base (água destilada e água produzida real) e utilização de tensoativos. O procedimento experimental adaptado (CURBELO *et al.*, 2006; WANDERA *et al.*, 2011 e SILVA *et al.*, 2012) empregado para as três metodologias consistiu em adicionar cerca de 10 litros de água destilada em um recipiente de vidro com volume total de 12 litros e acionar o homogeneizador Ultra-Turrax, modelo T 50 basic, marca IKA-Werke, com rotação de 6000rpm, com intuito de minimizar aderência do óleo no vaso e/ou no próprio homogeneizador no início da agitação, fator esse percebido em testes iniciais. O óleo foi titulado durante 10 minutos iniciais de agitação, sendo na sequência mantido um período de agitação (50 minutos) para então iniciar a coleta de amostras, realizada retirando-se alíquotas com vazão controlada por intermédio de válvula esfera (Swagelok) a cada 30 minutos, conforme Figura 06. A faixa de concentração do efluente real obtido após os tratamentos prévios, e padronizados, variou entre 80 e 120 ppm para o TOG. Estes valores foram fornecidos por uma empresa petrolífera do estado de Sergipe.

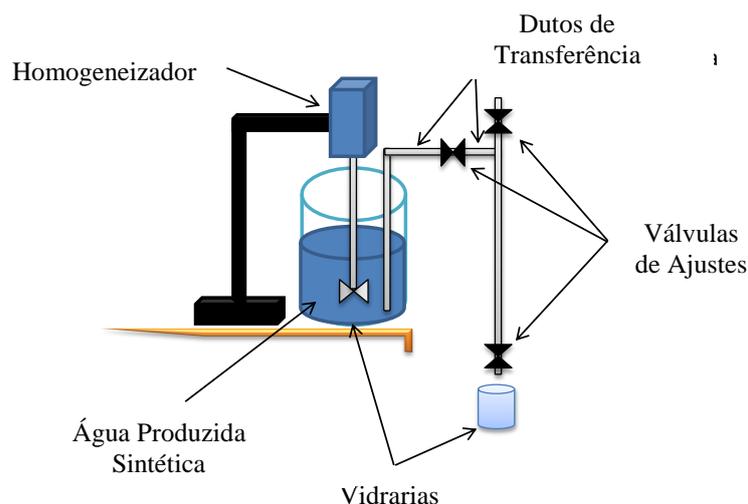


Figura 06. Representação esquemática do aparato experimental do processo de preparação de água produzida sintética.

A primeira metodologia empregada consistiu em preparar amostras de água produzida sintética com água destilada e TOG semelhantes à água produzida real, enquanto a segunda metodologia, adaptada de COELHO e colaboradores (2006), consistiu em preparar amostras de água produzida sintética com água destilada, teor de óleos e graxas semelhantes à água produzida real, porém neste caso na presença de tensoativo SDS em diferentes concentrações 2,5, 5,0 e 10% da CMC (Concentração Miscelar Crítica) com a finalidade de conferir estabilidade da emulsão.

A terceira metodologia foi conduzida empregando óleo/graxas e água produzida real coletada na estação de tratamento da Petrobras com concentrações de óleo e graxas abaixo de 20 ppm. A turbidez proveniente das amostras da água produzida com base real foi minimizada por processo de decantação com repouso de 24 horas, tempo necessário para decantação de sólidos em suspensão (SANTANA, 2008). Além da turbidez foi verificada ausência de óleo sobrenadante, mesmo após o período de repouso. Após o tempo de repouso, a água produzida com base real foi coletada sem causar agitação através de uma válvula localizada a 5 cm da base do recipiente para garantir ausência de sólidos decantados no momento da coleta e, em seguida, acondicionando em outro recipiente até um volume de 10 litros (Figura 07).

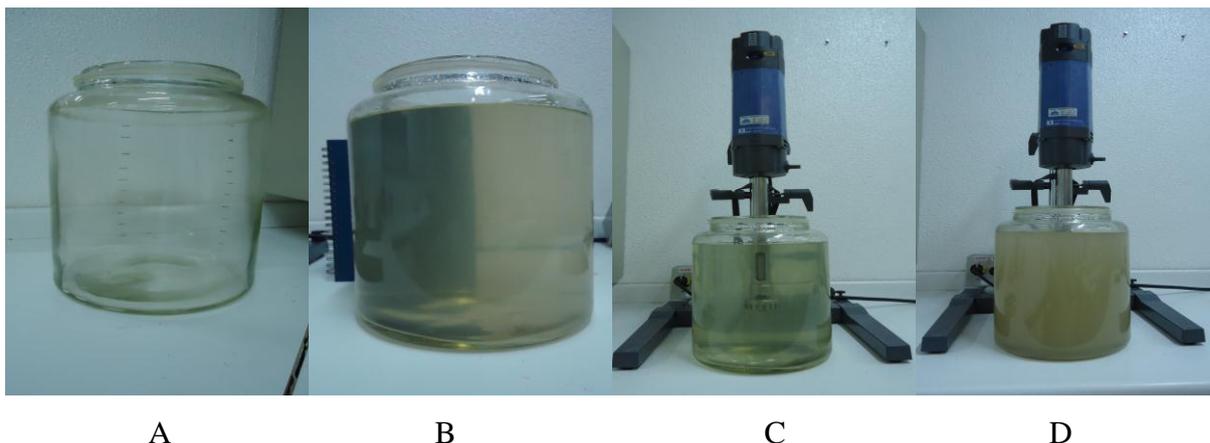


Figura 07. Sequencia do procedimento para o preparo da água produzida sintética com base real. Em (A) recipiente de vidro com volume total de 11 litros; em (B) recipiente de vidro com água produzida com base real após decantação; em (C) amostra de água produzida sintética com base real a ser submetida a agitação; em (D) amostra de água produzida sintética com base real com adição de óleo e submetida a agitação.

Uma vez padronizado o preparo das amostras de água produzida sintética, o trabalho experimental foi realizado basicamente em duas etapas: i. Ensaios de tratamento em regime de batelada – banho em shaker; ii. Ensaios de tratamento em regime contínuo – coluna com leito fixo.

4.5. Ensaios de Tratamento em Regime de Batelada – Banho em Shaker

Para este experimento foram utilizados diferentes grânulos (09, 16 e 32 mesh) de sabugos do milho *in natura* para avaliar a adsorção do óleo no adsorvente. Para isso os testes foram realizados no banho em shaker e conduzidos em frascos de 250 mL na temperatura ambiente (26°C), com intuito de avaliar o grau de remoção do TOG em contato físico constante com o adsorvente em agitação para obter uniformidade no processo de adsorção. O ensaio foi realizado com nove amostras independentes contendo, em cada frasco, massas variáveis do adsorvente (1,0, 2,5 e 5,0 g) e volume de 100 mL de água produzida com base real preparada previamente (Figura 08). Logo após, os frascos foram transferidos para o banho Dubnoff ou banho incubador, modelo 501 / 3D, marca Nova Ética, sob agitação constante de 100 rpm durante 120 minutos com a finalidade de mensurar a relação da remoção do óleo em função da massa de adsorvente (Figura 09). Após o período de agitação, uma alíquota foi coletada para cada amostra e submetida ao processo de extração do óleo e com isto a concentração final de óleo residual foi determinada.

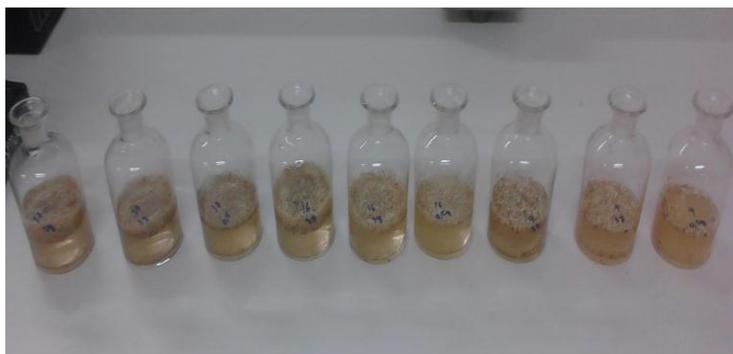


Figura 08. Frascos contendo massas e granulometrias variáveis do adsorvente imerso em água produzida.



Figura 09. Banho Dubnoff, modelo 501 / 3D, marca Nova Ética com frascos submetidos a agitação e temperatura constantes.

Os ensaios foram realizados com a finalidade de mensurar a melhor granulometria em função da maior remoção de teor de óleos e graxas por adsorção, além de definir a melhor granulometria para os ensaios em regime contínuo com sabugo do milho *in natura* e pré-tratado.

4.6. Ensaio de Tratamento em Regime Contínuo – Coluna com Leito Fixo

Esses ensaios foram adaptados (CURBELO *et al.*, 2006) e realizados a temperatura ambiente (26°C) em uma coluna bipartida de vidro, possuindo 4,0 cm de diâmetro interno e partição principal com altura útil de 30 cm para formação da coluna líquida.

Além disso, a coluna foi composta de partições secundárias de 10, 20 e 30 cm para preenchimento com o adsorvente, conforme Figura 10. Com o intuito de comparar os resultados, diferentes alturas para cada granulometria foram adotadas, conseqüentemente diferentes massas de adsorvente. Para avaliação da adsorção foram realizadas corridas transpassando água produzida pela coluna recheada com sabugo do milho com granulometrias de 32 mesh (*in natura* e pré-tratado). A água produzida com base real foi alimentada à coluna com vazão controlada por válvula, passando através do leito e mantendo uma altura de líquido constante para evitar caminhos preferenciais do fluido.

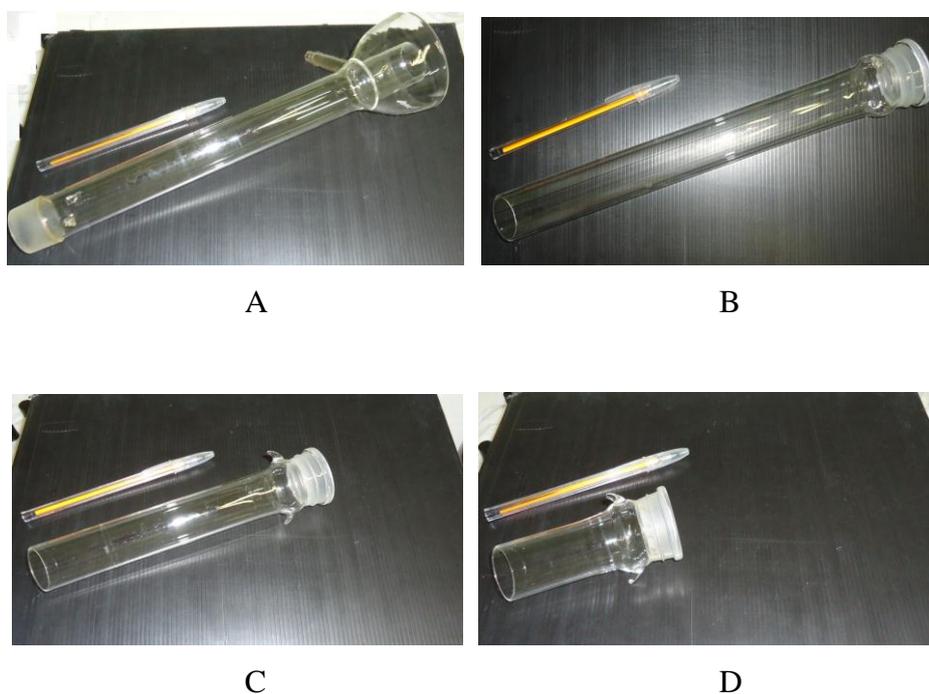


Figura 10. Coluna de vidro bipartida utilizada nos ensaios em regime contínuo com leito fixo. (A) Partição principal para formação de coluna líquida; (B) partição secundária com 30 cm de altura para preenchimento com adsorvente; (C) partição secundária com 20 cm de altura para preenchimento com adsorvente; (D) partição secundária com 10 cm de altura para preenchimento com adsorvente.

Durante os ensaios, alíquotas foram coletadas a cada litro de água tratada, para acompanhamento da eficiência da coluna. Os experimentos foram concluídos ao final da capacidade operacional do recipiente (10 litros), mas somente 9 litros foram utilizados no experimento, uma vez que abaixo desse volume não foi possível obter condições operacionais de transferência gravitacional de fluidos por limitação do aparato experimental.

Para minimizar geração de efluente e otimizar a utilização da água produzida no reservatório, o volume restante não foi descartado e sim contabilizado para o próximo ensaio. Além disso, importante ressaltar que toda a água produzida tratada ou residual obtida no final de cada experimento foi acondicionada em tambores apropriados e direcionados posteriormente para uma empresa responsável pela disposição final adequada.

4.7. Determinação das Concentrações de Óleos e Graxa (TOG)

As análises comumente utilizadas na literatura para determinação do teor de óleos e graxas são: gravimétrica, espectroscopia no UV-Visível (solvente clorofórmio), espectroscopia no infravermelho (solvente S-316). O método gravimétrico não foi utilizado devido a morosidade na determinação da concentração em cada amostra. Salientando-se que o método da espectroscopia no UV-Visível foi adotado como padrão para este trabalho após comparação de resultados entre este método (método UV-Visível) e aqueles obtidos por infravermelho (solvente S-316), realizados de forma conjunta com o laboratório central da Petrobras em Aracaju/SE.

Deste modo, o teor de óleos e graxas foi mensurado utilizando o método da extração por clorofórmio. Para isso, uma alíquota de 100 mL da água produzida foi coletada e transferida para um funil de separação de 125 mL. Um volume correspondente a 10 mL do clorofórmio foi adicionado no funil de separação e submetido à agitação durante 05 minutos, com posterior repouso por 10 minutos para separação física entre as fases, sendo este procedimento repetido duas vezes para a mesma amostra, totalizando 30 mL de solvente. Esse procedimento de partição do volume total do solvente (30 mL) foi utilizado objetivando o aumento da área de contato do clorofórmio com o óleo e graxas presentes na água produzida. Após separação total do óleo a amostra foi direcionada para uma centrífuga, modelo 80-2B, marca Centribio (Figura 11), durante um período de 05 minutos a uma rotação de 4000 rpm, a fim de separar quaisquer impurezas existentes na emulsão. Desta fase solvente, uma alíquota foi transferida para cubetas de quartzo para posterior leitura da absorbância em espectrofotômetro, modelo U-1800, marca HITACH (Figura 12).



Figura 11. Centrífuga, modelo 80-2B, marca Centribio, utilizada para separação de possíveis impurezas nas amostras.



Figura 12. Espectrofotômetro UV-visível, modelo U-1800 (HITACH) utilizado no procedimento analítico para determinação da concentração do TOG.

Leitura da absorbância

Para leitura da absorbância, uma varredura de comprimento de onda foi inicialmente feita com uma solução referência (branco) com o clorofórmio e armazenada no computador. Uma outra varredura foi então realizada com a amostra, e as absorbâncias calculadas com a ajuda dos dados acumulados da solução (SKOOG *et al.*, 2002). O comprimento de onda de 260 nm foi utilizado para medição dos hidrocarbonetos (leves + pesados) presentes nas amostras de óleo/água (HENDERSON *et al.*, 1999; REYES *et al.*, 2009) e confirmado a partir de uma varredura no espectrofotômetro com uma solução padrão do petróleo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais do tratamento da água produzida utilizando tanto o sabugo do milho *in natura* quanto o obtido após etapa de pré-tratamento por auto-hidrólise, como material adsorvente, para remoção de óleos e graxas presentes na água produzida, dados estes comparados com os resultados obtidos com tratamentos com o uso de casca de nozes, utilizados atualmente na indústria. Entretanto, inicialmente são apresentados estudos preliminares envolvendo caracterização dos resíduos (granulométrica, física e química), construção de curvas padrão de calibração usada para a determinação do teor de óleos e graxas (TOG), análises comparativas entre métodos de determinação de TOG por espectroscopia em UV-Visível *versus* infravermelho, e estudo de preparação e padronização de água produzida sintética, visando disponibilizar condições para os estudos de tratamento de água produzida por uso de resíduos lignocelulósicos como o sabugo do milho, alvo deste trabalho. Todas as medidas experimentais foram realizadas em triplicatas.

5.1. Estudos Preliminares

5.1.1. Caracterização Granulométrica, Física e Química do Sabugo do Milho

Para melhor caracterização e padronização das amostras de resíduos utilizadas (sabugo do milho), as amostras moídas foram separadas por uso de peneiras de malhas que variaram de 08 a 60 mesh, conforme descritos no item *Materiais e Métodos*, sendo usado para os experimentos os grânulos retidos nas peneiras de 09, 16 e 32 mesh com variação do diâmetro entre 1,651 e 1,168 mm, 1,168 e 0,589 mm, 0,589 e 0,417 mm, respectivamente.

A Figura 13 apresenta a diferenciação de tamanho entre grânulos utilizados nos experimentos, uma vez que, como previamente verificado na literatura (CURBELO, 2006) e ratificado experimentalmente (dados não apresentados), os grânulos maiores não tiveram eficiência na adsorção do óleo provavelmente devido a sua menor área superficial. Por outro lado os grânulos menores causaram empacotamento do leito em contato com água, com conseqüente redução na vazão do sistema, tornando-se inviável para aplicação em escala industrial.

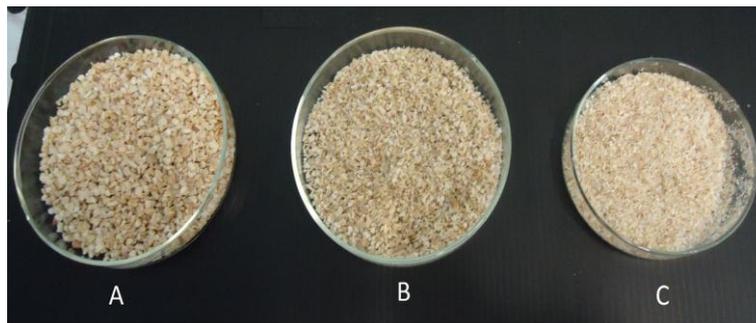


Figura 13. Diferentes tamanhos dos grânulos do sabugo do milho utilizados no processo de tratamento por adsorção da água produzida: (A) grânulos de 09 mesh; (B) grânulos de 16 mesh; (C) grânulos de 32 mesh.

Os valores de densidade aparente obtidos para os grânulos de 32 mesh *in natura* e pré-tratado foram $\rho = 0,166\text{g/cm}^3$ e $\rho = 0,174\text{g/cm}^3$, respectivamente. Estes valores foram obtidos após a medida do volume ocupado por uma massa específica de resíduo, ensaios realizados em diversas repetições, conforme descrito no item *Materiais e Métodos* e baseado em MARRA Jr. (1991).

Entretanto, para determinar a eficiência de qualquer processo de adsorção quando no uso de materiais lignocelulósicos, primeiramente torna-se necessário a determinação da real composição química dos componentes presentes em sua composição lignocelulósica, ou seja, celulose, hemicelulose e lignina da matéria-prima a ser utilizada nos experimentos, neste estudo o resíduo sabugo do milho *in natura* e pós tratado por auto-hidrólise. Deste modo, e dentro do contexto deste trabalho, foi verificado com ensaios em triplicatas que a celulose, a lignina e as hemiceluloses são os componentes predominantes na composição do sabugo do milho (Tabela 01). O valor indicado como glucana é correspondente a soma dos açúcares provenientes da análise de glicose e celobiose, resultado da quebra da celulose para sua determinação.

Assim, e como observado na Tabela 01, os resultados da caracterização para o sabugo do milho *in natura* indicam porcentagem de furfural correspondente a 2,1%. Esse valor é resultante de degradações ocorridas no decorrer do processo de caracterização, como do açúcar xilose, além de outros componentes como os extrativos, valor este sempre desejado que seja inferior a 1%.

Tabela 01. Composição química do sabugo do milho usada neste trabalho.

Constituintes Químicos	Composição (%)
Glucana	26,2 ± 1,1
Hidroximetilfurfural	0,18 ± 0,08
Hemiceluloses	25,8 ± 1,4
Furfural	2,1 ± 1,1
Lignina Total	34,2 ± 1,3
Lignina Solúvel	12,5 ± 2,2
Lignina <i>Klason</i>	21,7 ± 0,6
Composição Total	88,5 ± 1,0

O valor obtido neste trabalho para o furfural foi provavelmente proveniente da severidade da hidrólise ácida do método de *Klason* utilizado. Para o caso do hidroximetilfurfural, o valor encontrado foi correspondente a 0,18% provavelmente resultante da degradação da glicose e também de outros componentes como os extrativos. Foi verificado também que o terceiro maior componente da parede celular do sabugo utilizado é a lignina, com valor correspondendo a 34,2% do peso seco do material avaliado.

Os valores aqui apresentados estão próximos aos valores encontrados na literatura para este tipo de resíduo: 31,7% para a celulose, 34,7% para as hemiceluloses e 20,3% para a lignina (RIVAS *et al.*, 2004). Entretanto, a soma da composição do sabugo do milho, representadas somente por seus componentes celulose, hemiceluloses e lignina, não representa a composição total do resíduo avaliado, faltando valores correspondentes, por exemplo, como as cinzas (provenientes da parte da lignina). Além disso, ainda existem outros compostos de baixa massa molar e extrativos presentes na amostra, formando prováveis grumos que em muitos casos não são hidrolisados e por este motivo não foram quantificados.

Deste modo, e após estas análises visando a caracterização lignocelulósica do resíduo *in natura*, uma nova caracterização foi necessária para os resíduos obtidos após a etapa de pré-tratamento (auto-hidrólise), salientando que neste caso foram obtidas duas frações: uma fração sólida, que foi caracterizada pela hidrólise ácida, e uma fração líquida (Tabela 02), que foi caracterizada pela pós-hidrólise.

Tabela 02. Composição química da fração sólida obtida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo do milho.

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração sólida obtida após auto-hidrólise
Rendimento	—	65,5
Glucana	26,2 ± 1,1	40,2 ± 4,5
Hidroximetilfurfural	0,18 ± 0,08	0,25 ± 0,09
Hemiceluloses	25,8 ± 1,4	21,1 ± 2,8
Furfural	2,1 ± 1,1	3,0 ± 1,1
Lignina Total	34,2 ± 1,3	39,2 ± 0,4
Lignina Solúvel	12,5 ± 2,2	8,0 ± 0,2
Lignina <i>Klason</i>	21,7 ± 0,6	31,2 ± 0,3

Em relação a parte sólida obtida após pré-tratamento por auto-hidrólise foi verificado uma porcentagem de glucana correspondente a 40,2%, valor este equivalente a um aumento de 34,8% em relação ao valor anteriormente encontrado na amostra de sabugo do milho *in natura*. O mesmo ocorreu com a presença de lignina total, a qual apresentou um valor correspondente a 39,2%, representando um aumento de 12,8% em relação a amostra de sabugo do milho *in natura*. O aumento destes valores, tanto de glucana (representando a celulose) como de lignina total, deve-se ao fato da extração das hemiceluloses; entretanto foi ainda possível verificar a presença de 21,1% de hemiceluloses na fração sólida resultante do tratamento de auto-hidrólise. Vale salientar que esta retirada ou extração de hemicelulose torna este resíduo sólido proveniente de um pré-tratamento por auto-hidrólise diferente do resíduo *in natura*, apresentando-se características distintas e específicas, tornando-se interessante sua avaliação também nos tratamentos por adsorção, inclusive podendo ser considerada como uma pesquisa inédita no ramo científico em virtude da busca de novos materiais adsorventes.

Tabela 03. Composição química da fração líquida após pré-tratamento por auto-hidrólise em amostra de sabugo do milho (aumento de escala).

Constituintes Químicos	Composição (%)	
	Amostra <i>in natura</i>	Fração líquida obtida após auto-hidrólise
Glucana	26,2 ± 1,1	0,08 ± 0,02
Hidroximetilfurfural	0,18 ± 0,08	0
Hemiceluloses	25,8 ± 1,4	11,2 ± 0,9
Furfural	2,1 ± 1,1	0,3 ± 0,1
Lignina Solúvel	12,5 ± 2,2	16,0 ± 1,1

Em relação a fração líquida, referente a parte que foi extraída do resíduo *in natura* e obtida após o pré-tratamento, foi possível verificar a extração de 11,2% de hemiceluloses. Por outro lado, foi verificada uma concentração de glucana correspondente a apenas 0,08% comprovando a eficiência deste processo quanto a baixa degradação da celulose frente a extração da hemicelulose da amostra *in natura*. Entretanto, o maior valor obtido para a lignina solúvel em comparação com a amostra *in natura* provavelmente deve-se a uma maior quantidade de cromóforos na amostra líquida provenientes do tipo de processo usado, o que deve ter alterado os resultados de análise. A Figura 14 apresenta o perfil visual de ambas as amostras: grânulos de 32 mesh pré-tratados, e grânulos de 32 mesh *in natura*.

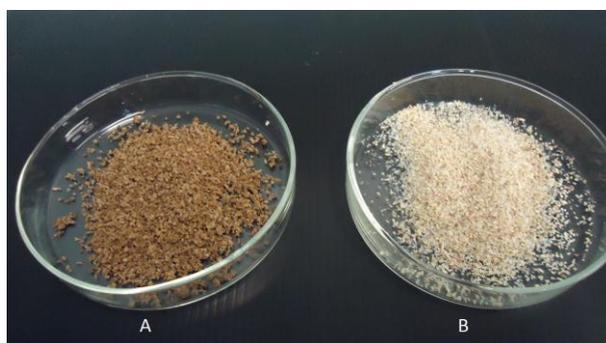


Figura 14. Grânulos do sabugo do milho que foram utilizados no processo de tratamento por adsorção da água produzida. (A) Grânulos de 32 mesh pré-tratados; (B) Grânulos de 32 mesh *in natura*.

5.1.2. Curva de Calibração para Determinação do TOG

Para determinar as concentrações de óleo presentes nas amostras foi necessário preparar uma curva de calibração utilizando oito diferentes concentrações (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 ppm) obtidas através da diluição de uma solução padrão de 200 ppm. Com base na curva de calibração, foi possível a determinação das concentrações de TOG durante os experimentos, por relação com a absorbância. Deste modo, foi possível verificar que o método mostrou-se linear em todo o intervalo de concentração estudado, apresentando coeficiente de correlação (R^2) de 0,999. Na Figura 15 podemos observar graficamente essa relação.

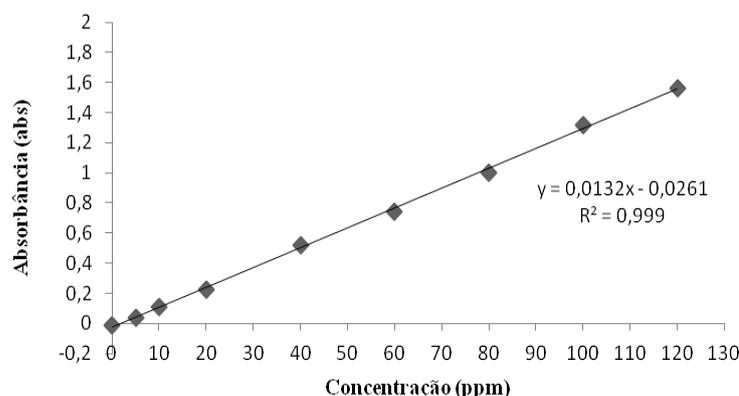


Figura 15. Curva de calibração usada para determinação do TOG e preparada através da diluição de uma solução padrão óleo/clorofórmio de 200 ppm.

5.1.3. Análises Comparativas entre Espectroscopia em UV-Visível e Infravermelho

Visando verificar se o método de determinação de TOG por espectroscopia em UV-Visível pode ser confiável para a faixa de análise empregada neste trabalho, foram realizadas análises por espectroscopia em UV-Visível e em Infravermelho para 04 amostras com diferentes concentrações de óleos e graxas. Foram coletadas 02 alíquotas de cada amostra e um comparativo foi estabelecido, com a finalidade de garantir a confiabilidade dos dados observados, conforme apresentados na Tabela 04.

Tabela 04. Comparativo entre os métodos de análise por espectroscopia UV-Visível e Infravermelho.

Amostras	UV-Visível (ppm)	Infravermelho (ppm)	Desvio (%)
1	17,41	16,70	0,355
2	23,79	24,30	0,255
3	36,61	37,30	0,345
4	86,10	85,20	0,450

As medidas de concentrações determinadas pelos dois métodos apresentaram resultados muito próximos, desvios inferiores a 0,5%. Desta forma pela praticidade em realizar análises por intermédio do método de espectroscopia em UV-Visível, adotamos este tipo de análise como padrão na continuidade deste trabalho.

5.1.4. Estudo de Preparação e Padronização da Água Produzida Sintética

Nesta sessão, inicialmente foram realizados estudos preliminares com o uso somente da água destilada e óleo, ou na presença de tensoativo e óleo onde foram preparadas diferentes emulsões de água produzida sintética com diferentes concentrações de SDS em 2,5, 5 e 10% da CMC. Entretanto, durante a etapa analítica, mais especificamente na etapa de extração da fase oleosa pelo clorofórmio, foi observado que a presença do tensoativo causou uma interface (tensoativo + água + óleo + clorofórmio) proporcional a quantidade utilizada, conforme apresentado na Figura 16.

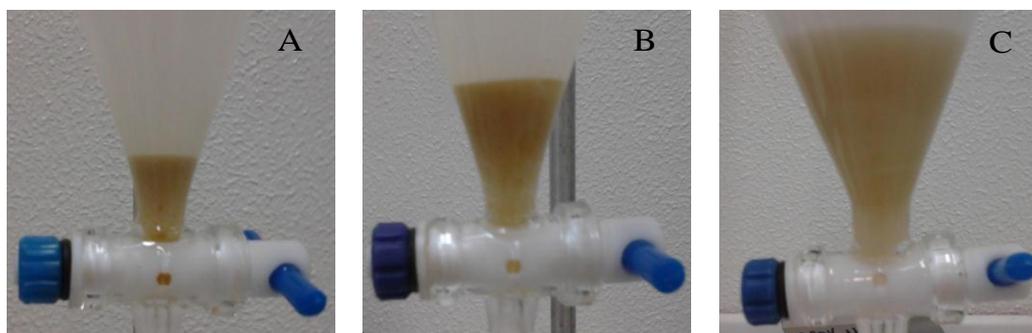


Figura 16. Interface (tensoativo + água + óleo + clorofórmio) apresentada no funil de separação no decorrer da análise do TOG em água produzida sintética por extração por solvente: (A) 2,5% da CMC; (B) 5% da CMC e (C) 10% da CMC.

O fenômeno observado quando no uso de tensoativo SDS (Figura 16) dificultou a extração completa do óleo, o que poderia causar interferência no resultado do teor de óleos e graxas. Por este motivo, foi descartado o uso de tensoativo no preparo de água produzida sintética para a continuidade do referido trabalho.

A partir deste momento foram então avaliadas as perdas associadas ao procedimento de transferência da massa de óleo quando em preparo de água produzida sintética, visando obter concentração final do TOG desejada. Testes foram realizados para estimar a quantidade, por titulação, de óleo utilizada no preparo da emulsão no decorrer da fase inicial do preparo.

Durante o procedimento de adição do óleo na água, sem agitação, foi observada a ocorrência de considerável aderência do óleo nas paredes tanto do recipiente quanto do homogeneizador. Essas perdas alcançaram 90% nas amostras analisadas após o período de homogeneização inicial (60 minutos).

Entretanto, mesmo com agitação, foi possível perceber que a concentração do teor de óleos e graxas nas amostras de água produzida sintética sofreu perdas, uma vez que para atingir o valor desejado (próximo a 100 ppm), após o período de homogeneização inicial (60 minutos), foi necessário a adição de 1,2 g de óleo. Essa necessidade de compensação para se atingir o valor desejado após o período de homogeneização ocorreu provavelmente devido a elevada aderência do tipo óleo sobre óleo por afinidade polar e propriedade hidrofóbica do óleo, além da água apresentar alta força molecular que induz a separação entre moléculas de óleo e água (CONSTANTINO *et al.*, 2004), contribuindo para a redução da concentração final do TOG no decorrer do preparo e homogeneização da água produzida sintética.

Salienta-se que o objetivo é trabalhar com uma faixa de 80 a 120 ppm ($100 \text{ ppm} \pm 20\%$) de TOG na água produzida anteriormente ao filtro de tratamento avaliado, faixa esta encontrada em unidade real de tratamento que utilizam técnicas de adsorção, como processo terciário em uma sequencia de tratamentos a depender da concentração de cada água produzida explorada no local.

Assim, com o alcance do valor de TOG desejado na água produzida sintética, por meio de compensações de óleo realizadas ao longo do tempo compensando perdas por aderência, onde a partir deste ponto estudos foram realizados para verificação da manutenção deste valor ao longo do tempo iniciando pela variação da agitação do meio. Contudo, mesmo com a aplicação de diferentes valores de agitação, foi possível perceber que a concentração do teor de óleos e graxas nas amostras de água produzida sintética sofreu decaimento não linear ao longo do tempo por perdas físicas (Figura 17).

Contudo, observou-se uma interferência da rotação do homogeneizador nas perdas envolvidas com o TOG na emulsão, resultando em menores perdas quando em maior agitação. Assim, quando analisado a percentagem de perdas em relação a agitação foi possível verificar uma perda equivalente a 48% quando aplicado uma agitação de 4000 rpm/120 min e uma perda equivalente a 42% quando aplicado uma agitação de 6000 rpm/120 min. Neste ponto vale ressaltar que os experimentos foram limitados em no máximo 120 minutos pois em tempos superiores foi verificado a ocorrência de degradação física da emulsão.

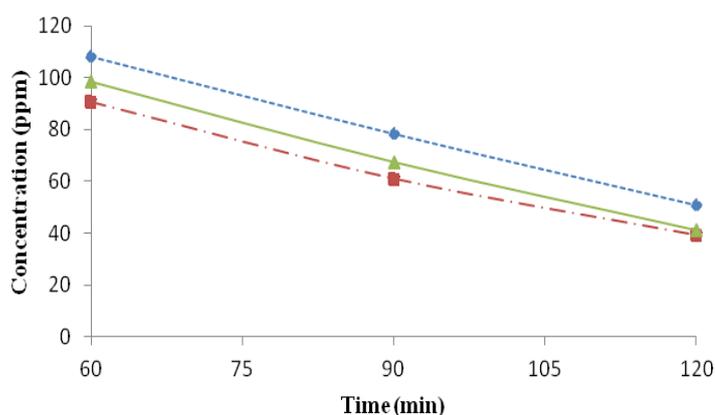


Figura 17. Concentração do TOG da água produzida sintética em função do tempo e em diferentes rotações de preparo (homogeneização) e manutenção: (◆) 4000 rpm (homogeneização e manutenção); (■) 6000 rpm (homogeneização e manutenção); (▲) 4000 rpm/60 min (homogeneização) + 6000 rpm/60 min (manutenção).

Deste modo, visando assegurar os valores referente a faixa de trabalho desejada a ser alcançada na etapa de preparo da água produzida sintética, dentro do tempo de 60 minutos após o período de preparo, e considerando a melhor condição experimental de agitação alcançada (rotação de 6000 rpm), as perdas físicas associadas à concentração de óleo na emulsão foram estudadas por compensações efetuadas por intermédio de titulações de óleo em valores proporcionais a redução de concentração entre análises. Esta atenuação pode ser observada na Figura 18.

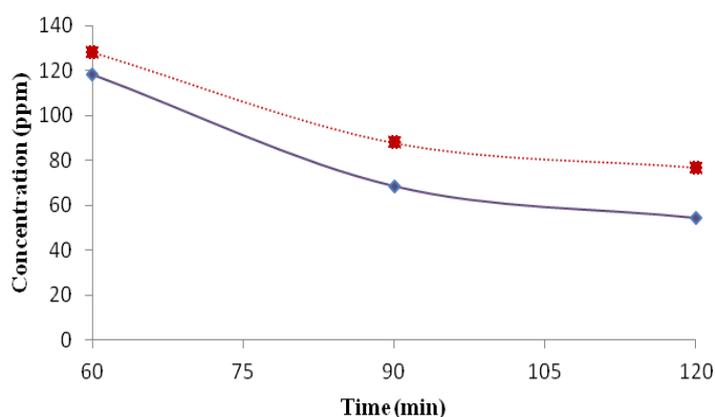


Figura 18. Concentração de TOG da água produzida sintética em função do tempo utilizando compensação de perda pelo processo de titulação: (◆) 30 ppm e (■) 50 ppm.

O comportamento de perda encontrado na Figura 18, indicou que mesmo com as compensações os valores de perdas permaneceram próximo a 50%, indicando a necessidade de avaliação e correção de outras variáveis ao processo aliadas aquelas citadas anteriormente. Assim, foi verificado que a temperatura também afeta diretamente a concentração do TOG (Figura 19). Quanto maior a agitação da emulsão, maior a força de cisalhamento (óleo/água) e conseqüentemente maior elevação da temperatura do meio, causando provavelmente a evaporação de hidrocarbonetos leves da emulsão.

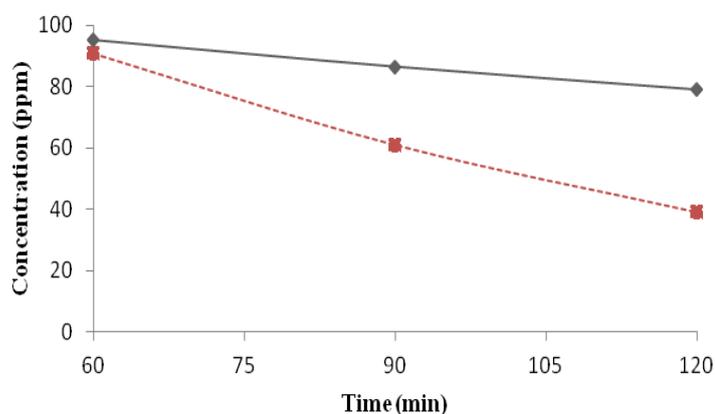


Figura 19. Concentração de TOG da água produzida sintética em função do tempo com controle de temperatura (◆) 26 °C (■) sem controle, elevando-se de 26 a 38°C.

A faixa de temperatura observada quando em estudo sem controle variou de 26 a 38°C, sempre com um perfil de elevação constante e correspondente a um intervalo de 12°C em 120 minutos. Uma análise mais detalhada na Figura 19 mostra o perfil de perdas obtidas entre experimentos efetuados sem o controle e com controle de temperatura, onde foi possível observar que o controle da temperatura minimizou a perda de concentração de TOG a 18%, enquanto sem esse controle a perda chegou a 42%.

Com base em todos os experimentos realizados até esta condição, foi possível encontrar uma condição favorável para o preparo da água produzida sintética. A Figura 20 apresenta dados experimentais de concentração de TOG (80 a 120 ppm) após controle de variáveis anteriormente estudadas, que afetam o processo de preparo da água produzida sintética.

Para isso, como melhor condição experimental encontrada, o ensaio foi realizado a uma rotação de 6000 rpm, com controle de temperatura em $26 \pm 2^\circ\text{C}$, com titulação de óleo a cada 30 minutos de agitação por um período máximo de 60 minutos após o período inicial de preparo/homogeneização (60 minutos).

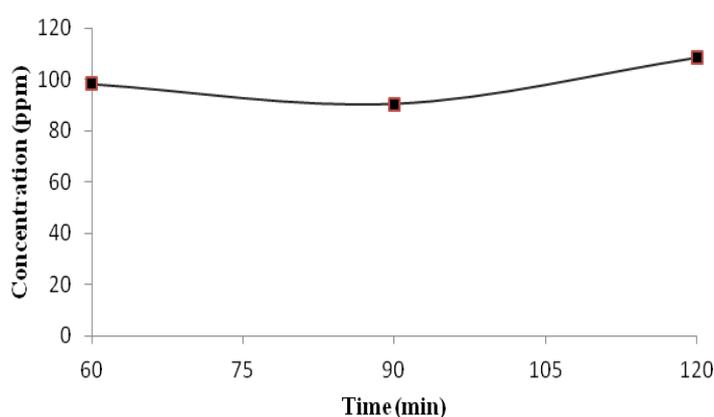


Figura 20. Dados experimentais de concentração de TOG em função do tempo após controle de variáveis (rotação e temperatura) durante o processo de obtenção da água produzida sintética.

5.2. Avaliação do Tratamento da Água Produzida Sintética em Leito Fixo

A partir da melhor condição obtida até o momento para o preparo da água produzida sintética, utilizando-se de água destilada como base, foi dada continuidade nos estudos realizando-se experimentos visando à avaliação da adsorção do TOG nos grânulos do sabugo do milho em coluna de vidro bipartida utilizada nos ensaios em regime contínuo com leito fixo.

Entretanto, quando ainda nos testes iniciais, realizados na coluna secundária de 10 cm do aparato experimental (coluna de vidro bipartida utilizada nos ensaios em regime contínuo com leito fixo), foram observados comportamentos com oscilações nos resultados de TOG pós-coluna o que causaria uma dificuldade quando em estudos comparativos e/ou acompanhamento de percentual de remoção, sendo necessário a partir deste ponto um maior controle de manutenção da concentração por compensação de óleo evitando-se influencia nos resultados finais dos experimentos (Figura 21).

A partir dessa dificuldade foi então avaliado experimentos utilizando-se de água produzida sintética com base real, ou seja, mantendo o critério de compensação porém substituindo a água destilada anteriormente utilizada por água produzida e coletada diretamente dos tanques de tratamento industrial. Salienta-se que quando na aplicação de água produzida real esta contém todos os componentes reais, incluindo tensoativos naturais e contaminantes diversos.

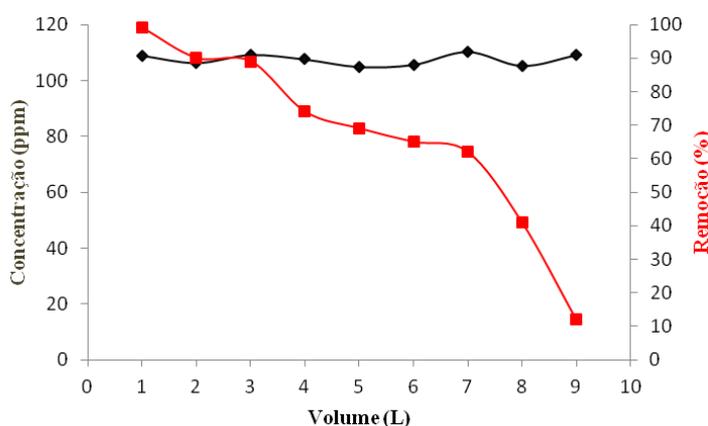


Figura 21. Resultados das análises experimentais com água produzida sintética utilizando água destilada e sabugo do milho *in natura* como leito fixo: (◆) variação da concentração pré-coluna, e (■) percentual de remoção do TOG na coluna secundária de 10 cm.

5.2.1. Padronização de Preparo da Água Produzida com Base Real

Assim, e na sequencia dos experimentos, foram realizados testes com pequenos volumes de água produzida com base real a fim de padronizar o preparo nas faixas de concentrações pré-estabelecidas. Adotando o mesmo método para preparação da água produzida com água destilada, o experimento foi conduzido em 05 béckers de 01 litro.

A água produzida foi submetida a agitação por 01 hora e, por titulação, foi acrescida uma quantidade de óleo. Na Tabela 05 e Figura 22 é possível observar os resultados encontrados nos testes.

Tabela 05. Resultados experimentais obtidos na preparação da água produzida sintética com base real para concentrações pré-estabelecidas.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)
1	1,310	100,89
2	1,340	103,14
3	1,250	96,38
4	1,280	98,63
5	1,360	104,65

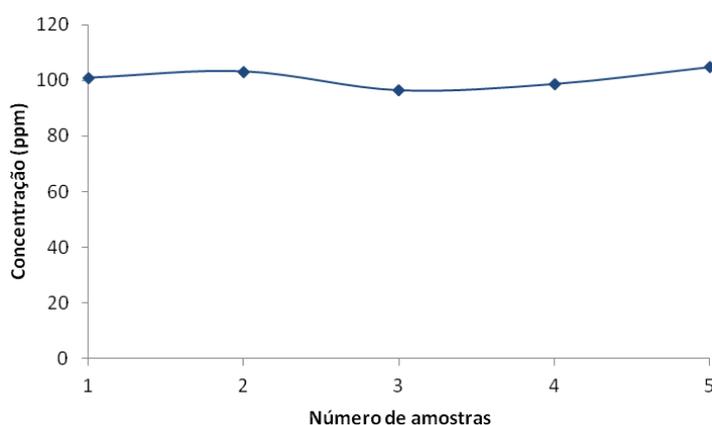


Figura 22. Resultados das análises experimentais para preparação da água produzida sintética com base real.

Com base nos resultados encontrados foi possível observar uma variação de até 08 ppm entre amostras, entretanto essa variação encontra-se enquadrada na faixa de trabalho esperado para o experimento (80 a 120 ppm). Desta forma foi possível determinar o melhor procedimento para preparação e padronização da água produzida com base real. Com intuito de validar esse procedimento para maiores volumes, foram realizados experimentos para recipiente de 10 litros. O resultado encontrado apresentou concentração final equivalente aos valores encontrados na Tabela 05, valor este de aproximadamente 102 ppm. A partir dessas análises este procedimento foi adotado como padrão para preparação da água produzida sintética com base real.

5.2.2. Estabilidade da Água Produzida Sintética com Base Real

Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante certo período de tempo (SHAW, 1975). Hamed e colaboradores (2007), afirmaram que a estabilidade de uma emulsão também é regido pela magnitude relativa da atração, por exemplo forçar de Van der Waals e forças repulsivas, nas interações entre gotas da emulsão. Emulsões de óleo em água são geralmente estabilizadas por meio da repulsão eletrostática entre as gotas de óleo carregadas.

Deste modo, para mensurar a estabilidade da emulsão ao longo do tempo, foi preparada uma amostra de 10 litros de água produzida com base real. Após 60 minutos de agitação uma alíquota da água produzida foi retirada para análise do TOG, cuja concentração foi de 104,94 ppm, em seguida o homogeneizador foi desligado permitindo assim o repouso da amostra. Após 60, 120 e 240 minutos de repouso, uma alíquota para cada intervalo de tempo foi retirada e o comportamento da estabilidade foi observado através da análise no espectrofotômetro, conforme Tabela 06. Esses dados também podem ser visualizados na Figura 23.

Tabela 06. Resultados do tempo de estabilidade da emulsão (Água / Óleo).

Duração de repouso (min)	Absorbância	Concentração (ppm)
60	1,341	103,21
120	1,268	97,72
240	1,172	90,51

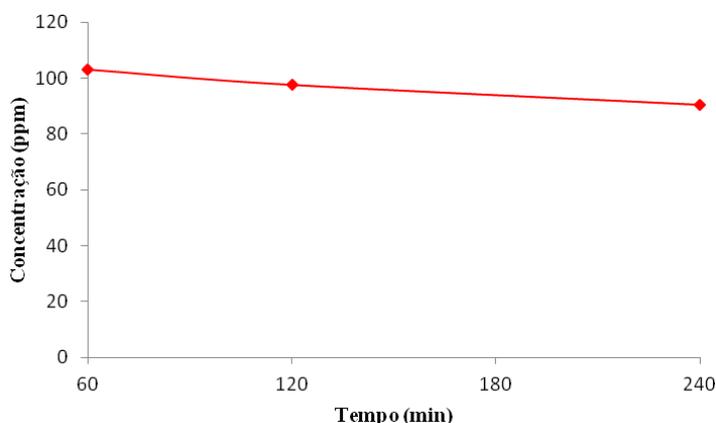


Figura 23. Acompanhamento da estabilidade da emulsão óleo/água em função do tempo.

Com base nos resultados encontrados foi possível observar que o procedimento de preparo da água produzida sintética com base real foi adequado para atingirmos a faixa pré-estabelecida (80 a 120 ppm). Com relação à estabilidade da emulsão, notou-se que durante o período de repouso, mesmo com o decaimento não linear, a concentração do TOG manteve-se dentro da faixa supra-citada.

Desta forma, adotou-se como limite máximo de tempo para testes experimentais, garantindo concentrações dentro da faixa de trabalho, um período de tempo equivalente a 04 horas. Importante ressaltar que essa estabilidade existiu devido à presença de compostos naturais na água produzida real, em especial os tensoativos naturais presentes e oriundos do próprio reservatório que garantiram também a mínima aderência do óleo no aparato experimental.

5.2.3. Testes em Regime de Batelada – Banho em Shaker

Com intuito de atingir um dos objetivos específicos do estudo, experimentos em batelada foram realizados com intuito de mensurar o tempo para equilíbrio da adsorção de cada granulometria com diferentes massas e assim possibilitar a escolha da granulometria mais adequada para ser aplicado em leito fixo quanto a remoção do TOG.

O experimento consistiu em utilizar 1,0 2,5 e 5,0 gramas das granulometrias de 9, 16 e 32 mesh *in natura* em contato com 100 mL de água produzida em base real com concentração inicial conhecida e igual a 106,20 ppm, durante 60, 120 e 240 minutos. Deste modo, empregando o procedimento analítico para medir o TOG, em cada período de análise, foi possível descrever os valores conforme apresentados na Tabela 07.

A partir dos resultados encontrados na tabela foi possível observar que o período de maior remoção do TOG na amostra da água produzida foram nas duas primeiras horas de contato (parte inicial do tratamento) com redução média aproximada de 41%. Nas duas horas posteriores (parte final, considerando o tempo de 4 horas) a redução média aproximada foi de 1%. Comparando as granulometrias pode-se observar uma redução de 17, 48 e 62%, para grânulos de 09, 16 e 32 mesh, respectivamente.

Tabela 07. Resultados da concentração (TOG) final com comparativo da adsorção entre granulometrias e massa por tempo de contato entre grânulos e água produzida.

Massa (g)	Tempo (min)			Remoção (%)
	60	120	240	
9 mesh				
1,0	98,32	96,64	95,15	10
2,5	95,47	91,21	90,19	15
5,0	89,12	81,02	79,64	25
16 mesh				
1,0	70,21	64,58	62,31	41
2,5	68,97	5,62	56,43	47
5,0	62,36	47,43	45,96	57
32 mesh				
1,0	85,34	54,29	52,87	50
2,5	70,91	44,68	41,99	60
5,0	46,97	28,06	25,72	76

Com esses resultados foi possível concluir que os grânulos de 32 mesh apresentaram maior remoção do teor de óleos e graxas, enquanto entre as massas avaliadas, 1,0, 2,5 e 5,0 g (grânulos de 32 mesh), o índice de remoção alcançou 50, 60 e 76%, respectivamente. Baseado nessas informações pode-se inferir que quanto menor granulometria e maior massa melhor foi a eficiência na remoção do TOG (Figura 24).

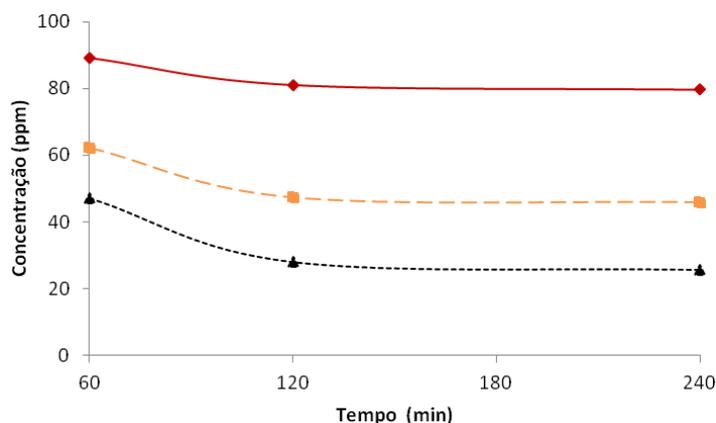


Figura 24. Influência da granulometria na redução do teor de óleos e graxas em função do tempo com 5g de adsorvente: (◊) grânulos de 09 mesh; (■) grânulos de 16 mesh; (▲) grânulos de 32 mesh.

A partir desses testes adotamos a utilização dos grânulos de 32 mesh, para uso nos ensaios em regime contínuo em coluna de leito fixo, como adsorvente. Nos experimentos seguintes foram utilizados sabugo do milho *in natura* e pré-tratado por auto hidrólise.

5.2.4. Testes em Regime Contínuo - Coluna com Leito Fixo

Retornando aos experimentos com a coluna de vidro bipartida e em leito fixo, pode-se agora avaliar grânulos de 32 mesh *in natura* e pré-tratados de forma comparativa como agentes de adsorção no tratamento de água produzida. A partição inferior da coluna (10 ou 20 cm) foi preenchida com os adsorventes e a partição superior foi então acoplada. Corridas foram realizadas retirando-se uma alíquota da solução inicial da água produzida em base real e alíquotas para cada litro filtrado, totalizando 9 litros, com intuito de mensurar a eficiência da coluna. Estes experimentos visam avaliar a influência do pré-tratamento no processo de adsorção com base nos objetivos específicos.

Inicialmente avaliou-se o processo da adsorção para remoção do TOG presente na água produzida utilizando a partição inferior da coluna bipartida de 10 cm. Essa partição foi recheada com grânulos *in natura* e grânulos pré-tratados em corridas independentes. Os resultados são apresentados nas Tabelas 08 e 09, respectivamente.

Tabela 08. Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh *in natura* em coluna com altura de recheio de 10 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,435	110,29	-
1º litro	0,350	28,70	74
2º litro	0,389	31,64	71
3º litro	0,418	33,83	69
4º litro	0,465	37,35	66
5º litro	0,512	40,89	63
6º litro	0,598	47,35	57
7º litro	0,726	56,98	48
8º litro	0,903	70,29	36
9º litro	1,277	98,41	10

Tabela 09. Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh pré-tratados em coluna com altura de recheio de 10 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,316	101,34	-
1º litro	1,113	86,07	15
2º litro	0,966	75,02	26
3º litro	0,859	66,98	34
4º litro	0,750	58,78	42
5º litro	0,593	46,98	54
6º litro	0,597	47,28	53
7º litro	0,692	54,42	46
8º litro	0,767	60,06	40
9º litro	0,815	63,67	37

Uma inspeção mais detalhada da Tabela 08, referente ao uso do sabugo do milho *in natura*, mostra um percentual de remoção em torno de 74% do teor de óleos e graxas no primeiro volume filtrado. Como esperado e conforme processo habitual da adsorção, à medida que o experimento transcorresse a concentração do efluente filtrado elevaria devido a saturação do adsorvente. Entretanto acredita-se que o volume utilizado para o experimento foi suficiente para considerar o estágio limítrofe da saturação do adsorvente, pois a remoção a partir desse volume seria menor que 10% (Figura 25). A massa de adsorvente utilizada nesta corrida foi de 9,482 g.

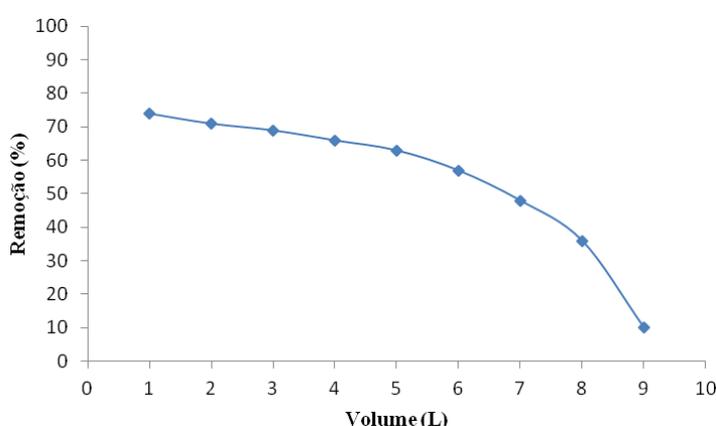


Figura 25. Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 10 cm preenchida com grânulos de 32 mesh *in natura*.

Nos dados apresentados na Tabela 09, referente ao uso de sabugo do milho pré-tratado, foi possível observar uma sensível remoção inicial de óleo, em torno de 15%, isso para o primeiro volume de água produzida em base real. Nos 05 volumes posteriores ocorreu uma elevação da remoção, e na sequencia ocorreu um decaimento desta remoção.

Essa elevação ocorreu provavelmente devido a influência da atração e elevada aderência do tipo óleo sobre óleo por afinidade polar e propriedade hidrofóbica do óleo, além da água apresentar alta força molecular que induz a separação entre moléculas de óleo e água (CONSTANTINO *et al.*, 2004). Esse comportamento diferenciado quando em comparação ao sabugo do milho *in natura* deve-se provavelmente as distintas características encontradas quando na retirada das frações de hemiceluloses.

Ainda na análise dos dados contidos na Tabela 09 (uso dos resíduos pré-tratados), a partir do 6º volume filtrado iniciou a saturação do sistema detectado, além da redução de remoção, a dificuldade para escoamento elevando o tempo da corrida (Figura 26).

Neste ponto é possível explicar o comportamento encontrado quando no uso do adsorvente pré-tratado (ausência da hemicelulose) por prováveis alterações em sua hidrofobicidade, o que acarretaria um comportamento natural de adsorção com remoção máxima no início e decaimento ao longo do tempo quando em etapas de tratamento de água produzida e seus contaminantes. A massa de adsorvente utilizado nesta corrida foi de 9,265 g.

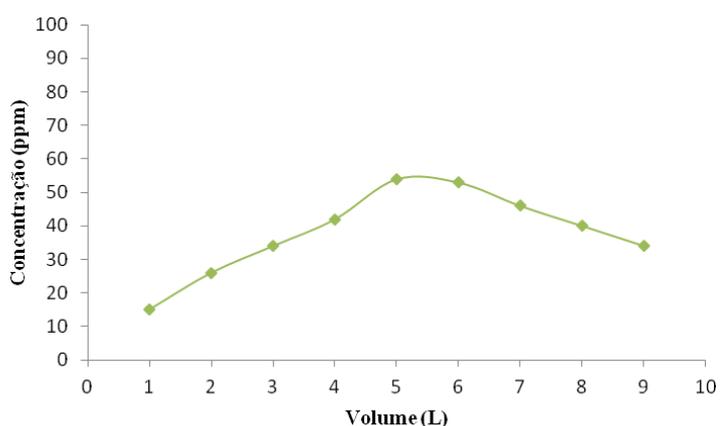


Figura 26. Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 10cm preenchida com grânulos de 32 mesh pré-tratado.

Assim, novos experimentos foram realizados para avaliar o processo da adsorção para remoção de óleos e graxas presentes na água produzida em base real, neste momento utilizando a partição secundária de 20 cm. Essa partição foi recheada com grânulos *in natura* e grânulos pré-tratados em corridas independentes. Estes resultados são apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

A eficiência da adsorção apresentou similaridades para as colunas secundárias de 10 e 20 cm de comprimento, entretanto neste experimento o percentual de remoção atingiu 85% do teor de óleos e graxas no primeiro volume filtrado (*in natura*). Esse maior percentual de remoção, quando comparado com 74% da coluna secundária de 10 cm, se deu principalmente pela maior massa de adsorvente presente na coluna (9,482 g para coluna de 10 cm e 15,245 g para coluna de 20 cm). Observou-se ainda que com o volume total filtrado não foi suficiente para considerar o estágio limítrofe da saturação do adsorvente, como pode ser visto na Figura 27, estando este nível ainda bem distante.

Tabela 10. Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh *in natura* em coluna com altura de recheio de 20 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,307	100,67	-
1º litro	0,166	14,87	85
2º litro	0,197	17,20	83
3º litro	0,208	18,03	82
4º litro	0,232	19,83	80
5º litro	0,275	23,07	77
6º litro	0,305	25,32	75
7º litro	0,343	28,18	72
8º litro	0,477	38,25	65
9º litro	0,510	40,74	59

Tabela 11. Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh pré-tratados em coluna com altura de recheio de 20 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,319	101,56	-
1º litro	1,085	83,97	17
2º litro	0,862	67,20	34
3º litro	0,720	56,57	44
4º litro	0,603	47,73	53
5º litro	0,494	39,54	61
6º litro	0,469	37,65	63
7º litro	0,449	36,15	64
8º litro	0,498	39,83	60
9º litro	0,583	46,23	55

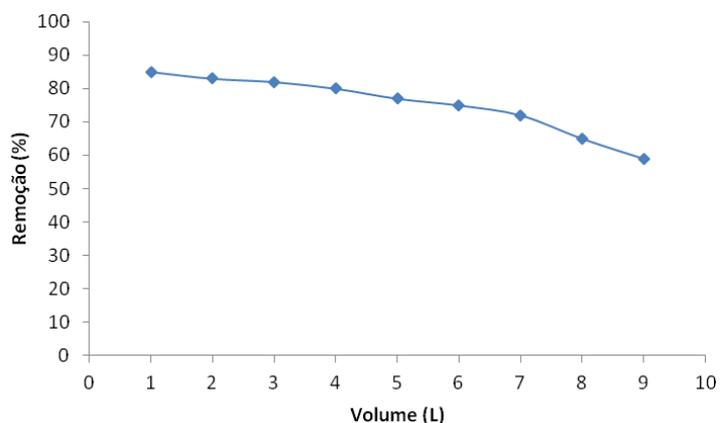


Figura 27. Influência Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 20 cm preenchida com grânulos de 32 mesh *in natura*.

Cabe aqui ainda salientar que nestas corridas com o leito em 20 cm de altura, foi possível observar que o comportamento do adsorvente pré-tratado foi semelhante com a corrida utilizando grânulos pré-tratados na coluna com altura de 10 cm. Ocorreu uma remoção inicial de óleo em torno de 17%, nos volumes posteriores ocorreu uma elevação da remoção. Neste ponto é possível explicar o comportamento encontrado quando no uso do adsorvente pré-tratado por prováveis alterações em sua hidrofobicidade. Observa-se que com o volume total filtrado não foi suficiente para considerar o estágio limítrofe da saturação do adsorvente, entretanto detectou-se também uma dificuldade para escoamento elevando o tempo da corrida (Figura 28). A massa de adsorvente utilizada nesta corrida foi de 15,168 g.

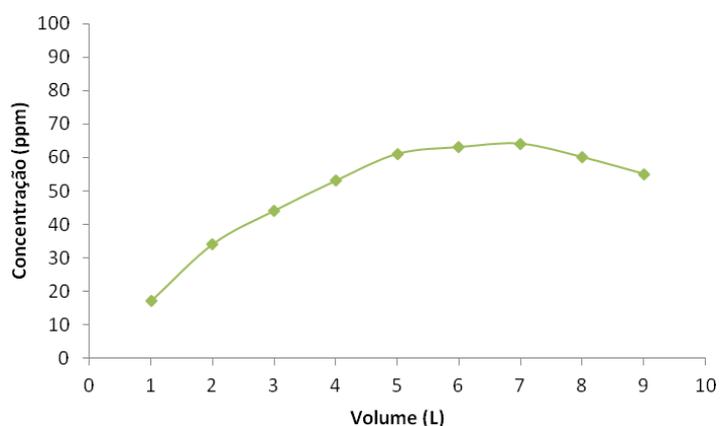


Figura 28. Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 20 cm preenchida com grânulos de 32 mesh pré-tratado.

Foi possível perceber que grânulos do sabugo do milho de 32 mesh *in natura* apresentaram melhores resultados quanto a eficiência de remoção do teor de óleos e graxas quando comparados com os grânulos do sabugo do milho pré-tratados, em ambas colunas secundárias (10 e 20 cm). Contudo, torna-se importante salientar que a comparação ou explicação detalhada ainda não foram encontrados visto não somente o estudo ser inédito dentro do perfil de água produzida e resíduos pré-tratados em auto-hidrólise, mas também visto o próprio tratamento de água produzida com resíduos de cultivo de milho (neste caso o sabugo do milho) *in natura* ser também inédito.

Dessa forma, baseados nos objetivos do trabalho, foi realizado na sequencia um estudo comparativo entre um adsorvente já utilizado comercialmente (casca de nozes) e o adsorvente em estudo (sabugo do milho). Utilizando o mesmo aparato experimental e metodologia descritos anteriormente, novos ensaios para a casca de nozes foram realizados para as colunas secundárias de 10 e 20 cm. Esses resultados estão apresentados nas Tabelas 12 e 13 respectivamente.

Tabela 12. Resultados das análises do tratamento da água produzida com casca de nozes em coluna com altura de recheio de 10 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,280	98,63	-
1º litro	0,624	49,31	50
2º litro	0,663	52,27	47
3º litro	0,729	57,20	42
4º litro	0,794	62,14	37
5º litro	0,834	65,10	34
6º litro	0,913	71,03	28
7º litro	0,956	74,27	25
8º litro	1,044	80,88	18
9º litro	1,138	87,95	11

Tabela 13. Resultados das análises do tratamento da água produzida com casca de nozes em coluna com altura de recheio de 20 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,328	102,24	-
1º litro	0,384	31,26	69
2º litro	0,398	32,32	68
3º litro	0,432	34,87	66
4º litro	0,472	37,88	63
5º litro	0,505	40,36	60
6º litro	0,539	42,92	58
7º litro	0,585	46,38	54
8º litro	0,698	54,87	46
9º litro	0,790	61,79	40

Os resultados apresentaram uma redução inicial de 50% do teor de óleos e graxas no primeiro volume filtrado com cascas de nozes. De acordo com o comportamento da adsorção à medida que ocorre a saturação do adsorvente, a concentração final do efluente tratado acarreta em uma elevação.

A eficiência de remoção inicial do adsorvente *in natura* foi de 24% superior comparado ao adsorvente de uso industrial. Pode-se inferir que nas mesmas condições experimentais, os grânulos do sabugo do milho apresentaram maior remoção. Observa-se também que o volume utilizado para o experimento foi suficiente para considerar o estágio limítrofe da saturação do adsorvente (Figura 29). A massa de adsorvente utilizada nesta corrida foi de 38,816 g.

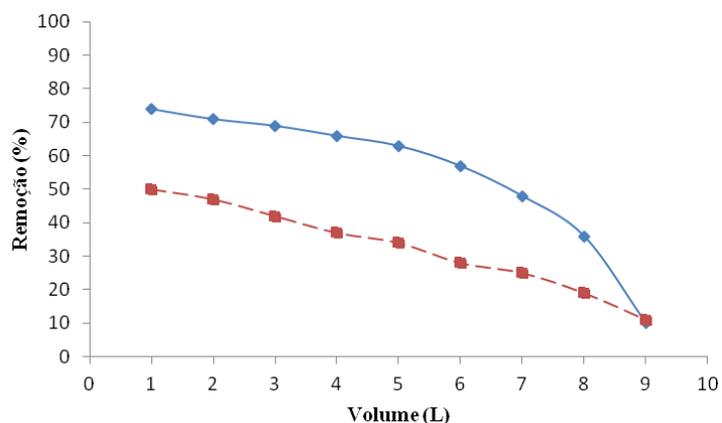


Figura 29. Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 10cm preenchida com: (◆) Grânulos de sabugo do milho *in natura*; (■) Grânulos de casca de nozes.

Utilizando coluna secundária de 20 cm recheada com casca de nozes foi possível perceber que o percentual de remoção atingiu 69% do teor de óleos e graxas no primeiro volume filtrado, valor esse inferior aos 85% de remoção encontrado no leito de 20 cm utilizando sabugo do milho *in natura*. Importante observar que para um leito de 20 cm a massa da casca de nozes foi de 78,626 g enquanto que para a mesma altura utilizou-se uma massa de 15,245 g para os grânulos do sabugo do milho. Observou-se ainda que o volume total filtrado não foi suficiente para considerar o estágio limítrofe da saturação do adsorvente (Figura 30).

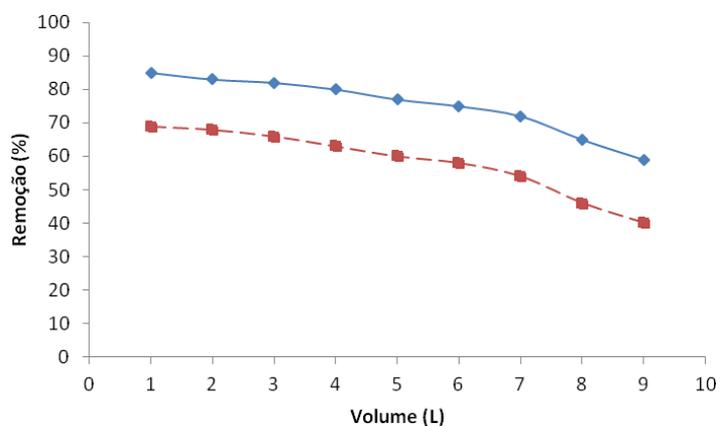


Figura 30. Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 20cm preenchida com: (◆) Grânulos de sabugo do milho *in natura*; (■) Grânulos de casca de nozes.

A fim de ratificar os resultados encontrados, um último experimento foi realizado utilizando a melhor condição encontrada no estudo, ou seja, a granulometria de 32 mesh para o sabugo do milho *in natura* em uma coluna com partição secundária com altura de 30 cm. Na Tabela 14 e na Figura 31 observa-se os resultados das análises experimentais.

Tabela 14. Resultados das análises do tratamento da água produzida com grânulos de 32 mesh *in natura* em coluna com altura de recheio de 30 cm.

Amostras	Absorbância	Concentração (ppm)	Remoção (%)
Solução Inicial	1,478	113,52	-
1º litro	0,173	15,40	86
2º litro	0,195	17,03	85
3º litro	0,225	19,30	83
4º litro	0,240	20,43	82
5º litro	0,255	21,57	81
6º litro	0,286	23,32	79
7º litro	0,331	27,28	76
8º litro	0,361	29,53	74
9º litro	0,391	31,79	72

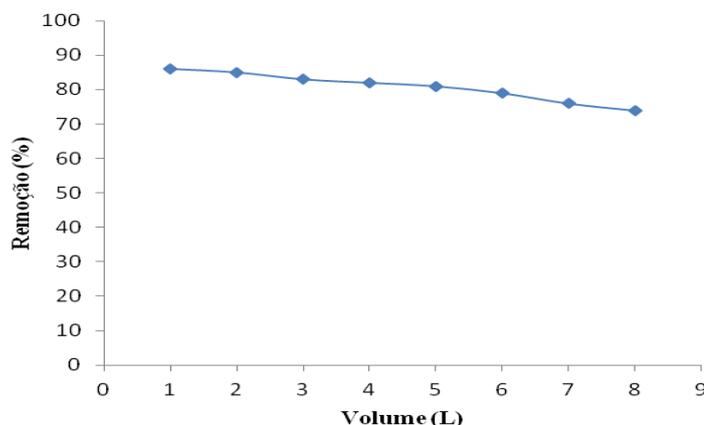


Figura 31. Influência Remoção do TOG em função do volume filtrado na coluna com partição secundária de 30 cm preenchida com grânulos de 32 mesh *in natura*.

Pode-se observar que a eficiência do aparato experimental inicial foi de 86% de remoção do teor de óleos e graxas, quando comparado com a remoção inicial para os testes com coluna a uma altura de 20 cm de recheio que foi de 85%. Entretanto após o volume total filtrado o percentual de remoção para o leito com 30 cm foi de 72% enquanto que para o leito de 20 cm foi de 59%. Com isso infere-se que a coluna com maior massa de adsorvente além de maior remoção do contaminante, apresenta maior tempo para saturação. Utilizando uma extrapolação dos dados apresentados no gráfico foi possível estimar que com o leito de 20 cm a saturação total ocorreria com 16 litros filtrados, enquanto que com o leito de 30 cm a saturação total ocorreria aproximadamente com 25 litros filtrados.

Vale ressaltar que todos os testes foram realizados em escala laboratorial com mesmo aparato experimental e procedimentos analíticos, volume de efluente padrão, 10 litros totais e 09 litros úteis, com concentração do TOG inicial na água produzida na faixa de 95 a 115 ppm, faixa utilizada em processos industriais.

6. CONCLUSÕES

No processo de obtenção de petróleo um dos contaminantes mais indesejados é a água, denominada água produzida. A água produzida é normalmente descartada, após separação do petróleo. O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água produzida é de extrema importância para a indústria do petróleo, minimizando os impactos ao meio ambiente.

Este trabalho teve por objetivo geral avaliar o desempenho da adsorção de resíduos agro-industriais oriundos do cultivo do milho, como o sabugo *in natura* e pré-tratado, no processo de tratamento da água produzida gerada principalmente durante a produção e exploração do petróleo e gás com a finalidade de minimizar o teor óleos e graxas para disposição final adequada.

Durante todo procedimento experimental e analítico, foi possível avaliar a preparação e manipulação da água produzida sintética, observando os principais pontos onde ocorrem e incidem reduções de óleo reduzindo sua concentração final. Além dessas perdas nos procedimentos iniciais, observou-se também a influência da agitação, temperatura e a ocorrência da aderência de óleo sob óleo por afinidade polar e propriedade hidrofóbica do óleo, além da água apresentar alta força molecular que induz a separação entre moléculas de óleo e água. Bem como a sua estabilidade para cada corrida realizada durante todo o experimento.

Os resultados obtidos com a utilização do adsorvente pré-tratado (ausência da hemicelulose) apresentaram comportamento distinto por prováveis alterações em sua hidrofobicidade comprometendo a eficiência no tratamento de água produzida com seus contaminantes bem como o tempo para a saturação do adsorvente.

A partir dos estudos realizados foi possível concluir que o sabugo do milho *in natura* pode ser considerado material adsorvente para remoção do TOG presente na água produzida para a faixa granulométrica em estudo (32 mesh) utilizado nos ensaios em batelada e fluxo contínuo. Para estudos relacionados a adsorção em função da massa do adsorvente nos ensaios em batelada e fluxo contínuo, foi possível perceber essa influência na remoção do TOG sendo considerada diretamente proporcional essa razão.

Utilizando ainda o mesmo aparato experimental foi possível comparar o desempenho da adsorção entre casca de nozes, material adsorvente utilizado industrialmente, e o grânulo do sabugo do milho. Os resultados obtidos mostraram um maior potencial adsorvente do sabugo do milho na remoção do TOG.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMEDNA, M.; MARCSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by- products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology*. 71, p. 113-123, 2000.

ALLEN, S.G.; KAM, L.C.; ZEMANN, A.J. e ANTAL, M.J. Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 35, p. 2709-2715, 1996.

ALLEN, S.G.; SCHULMAN, D.; LICHWA, J.; ANTAL, M.J.; LASER, M.; LYND, L.R. A comparison between hot liquid water and steam fraction of corn fiber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40, p. 2934-2941, 2001.

ANDRADE, V. T.; ANDRADE, B. G.; COSTA, B. R. S.; PEREIRA, O. A.; DEZOTTI, M. Toxicity Assessment of Oil Field Produced Water Treated by Evaporative Processes to Produce Water to Irrigation. *Water Science and Technology*. 62, p. 693-700, 2010.

ANTUNES, A. **Setores da indústria química orgânica**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ªed. New York:, McGraw HILL, 2005.

AYOTAMUNO, M. J.; KOGBARA, R. B.; OGAJI, S. O. T.; PROBERT, S. D. Petroleum contaminated ground-water: Remediation using activated carbon. *Applied Energy*, 83, p. 1258-1264, 2006.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. *Journal Hazardous Materials*. 97, p. 219-243, 2003.

BABICH, I. V., MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*. 82, p. 607-631, 2003.

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

BAGHERI, N.; ABEDI, J. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. 89, p. 2038-2043, 2011.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M.; ADRIAN, D. Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Ressearch*.. 33, p. 2469-2479, 1999.

BAZHENOVA, T. K. Evolution of oil and gas generation in the Earth's history and petroleum prediction in sedimentary basins. *Russian Geology and Geophysics*. 50, p. 308-319, 2009.

BENKO, K.; DREWS, J. Produced Water in the Western United States: Geographical Distribution, Occurrence, and Composition. *Environmental Engineering Science*. 25, p. 239-246, 2008.

BENSADOK, K., BELKACEM, M., NEZZAL, G. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. *Desalination*. 206, p. 440-448, 2007.

BERRY, W. L., ENGEL, R. F. One approach minimizes water produced from offshore platforms. *Petroleum Engineer International*. 41, p. 64-67, 1969.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal*. 157, p. 277-296, 2010.

BILSTAD, T., ESPEDAL, E. Membrane separation of produced water. *Water Science and Technology*. 34, p. 239-246, 1996.

BISTANJI, G.; HAMADEH, S.; HASSAN, H.; TAMI, F.; TANNOUS, R. The potential of agro-industrial byproducts feeds for livestock in Lebanon. *Livestock Research for Rural Development*. 12, p. 3-10, 2000.

BOLTO, B.; DIXON, D.; ELDRIDGE, R.; KING, S.; LINGE, K. Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Research*. 36, p. 5057-5065, 2000.

BONN, G.; CONCIN, R.; BOBLETER, O. Hydrothermolysis: a new process for the utilization of biomass. *Wood Science and Technology*. 17, p. 195-202, 1983.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JR., A. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. *Química Nova*. 30, p. 548-553, 2007.

BRANCO, D. A. C.; GOMES, G. L.; SZKLO, A. S. Challenges and technological opportunities for the refining industry: A Brazilian refinery case. *Energy Policy*. 38, p. 3098-3105, 2010.

BURLEY, S. D., CLARKE, S., DODDS, A., FRIELINGS DORF, J., HUGGINS, P., RICHARDS, A., WARBURTON, I. C., WILLIAMS, G. New insights on petroleum migration from the application of 4D basin modelling in oil and gas exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 69-70, p. 465-470, 2000.

CAMPOS, J. C., BORGES, R. M. H., OLIVEIRA-FILHO, A. M. NOBREGA, R. Sant'Anna Jr., G. L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*. 36, p. 95-104, 2002.

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, S. S.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; FELIPE, M. G. A.; ROCHA, G. J. M.; FERRAZ, A.; CARVALHO, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através

de pré-hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de desconstrução da fibra vegetal. *Revista Analytica*. 44, p. 48-54, 2010.

CARRASCO, F.; ROY, C. Kinetic study of silute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. *Wood Science and Technology*. 26, p. 189-208, 1992.

CARDOSO, L. C. **Petróleo do poço ao posto**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.

CETIN, E.; MOGHTADERI, B.; GUPTA, R.; WALL, T. F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*. 83, p. 2139-2150, 2004.

CHIOU, R. Risk assessment and loading capacity of reclaimed wastewater to be reused for agricultural irrigation. *Environmental Monitoring and Assessment*. 142, p. 255-262, 2008.

CHRYSSOLOURIS, G., PAPAKOSTAS, N., MOURTZIS, D. Refinery short-term scheduling with tank farm, inventory and distillation management: an integrated simulationbased approach. *European Journal of Operational Research* 166, p. 812-827, 2005.

COELHO, D. B.; DANTAS-NETO, A. A.; CARONI, A. L. P. F. Obtenção e avaliação da estabilidade da água produzida. *6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Florianópolis, Santa Catarina, BR, 09-13 Outubro 2011.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357 de 17 de Março de 2005. Disponível na internet via url: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Arquivo capturado em 20 de Janeiro de 2013.

CONSTANTINO, M. G.; SILVA, G. V. J.; DONATE, P. M. **Fundamentos de Química Experimental**. 1ª ed. São Paulo: USP, 2004.

CONNER, A.H. Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. Part I. Xylan removal by water prehydrolysis. *Wood and Fiber Science*. 16, p. 268-277, 1984.

CURBELO, F. D. S., GARNICA, A. I. C., OLIVEIRA, E. L., BARROS NETO, E. L. Oil removal in produced water using expanded and hydrophobized vermiculite as adsorbent. *Afinidad*. 63, p. 35-39, 2006.

CUNHA, E. B. L. L. *Impactos ambientais associados ao processo exploratório de óleo e gás – água produzida*. Dissertação de Mestrado, UFCE, Fortaleza, CE, Brasil, 2005.

DALLBAUMAN, L., SIRIVEDHIN, T. Reclamation of produced water for beneficial reuse. *Separation Science and Technology*. 40, p. 185-200, 2005.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology*. 61, p. 301-310, 2008.

DUNLOP, A.P. Furfural formation and behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40, p. 204-209, 1948.

DUREL, G. S., UTVIK, T. I. R., JOHNSEN, S., FROST, T. K., NEFF, J. M. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Advances in Environmental Research*. 62, p. 194-223, 2006.

EBRAHIMI, M., WILLERSHAUSEN, D., ASHAGHI, K. S., ENGEL, L., PLACIDO, L., MUND, P., BOLDUAN, P., CZERMAK, P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination*. 250, p. 991-996, 2010.

EL-HENDAWY, A-N.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 180, p. 209-221, 2001.

EPA - Environmental Protection Agency. Measurement of Emissions from Produced Water Ponds: Upstream Oil and Gas Study - 2009. Disponível na internet via url: www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r09132/600r09132.pdf. Arquivo capturado em 19 de Julho de 2011.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 36, p. 1034-1042, 2002.

FAIBISH, R. S., COHEN, Y. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions. *Journal of Membrane Science*. 185, p. 129-143, 2001.

FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., BIAK, D. R. A., MADAENI, S. S., ABIDIN, Z. Z. Review of technology for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 170, p. 530-551, 2009.

FAN, M.; MARSHAL W.; DAUGAARD D.; BROWN R. C. Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover. *Bioresource Technology*. 93, p. 103-107, 2004.

FISHER, R. S. Geologic and geochemical controls on naturally occurring radioactive materials (NORM) in produced water from oil, gas and geothermal operations. *Environmental Geoscience*. 5, p. 139-150, 1998.

FORDEDAL, H.; NODLAND, E.; SJÖBLÖM, J. KVALHEIM, O. M. A multivariate analysis of W/O emulsions in high external electric fields as studied by means of dielectric time domain spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*. 173, p. 396-405, 1995.

GABARDO, I. T. *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*. Tese de Doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2007.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst.* 57, p. 191-202, 1999.

GILBERT, T., TELLEZA, N., NIRMALAKHANDANB, J. GARDEA-TORRESDEY. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research* 6, p. 455-470, 2002.

GIRGIS, B. S.; KHALIL, L. B.; TAWFIK, T. A. M. Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 61, p. 87-92, 1994.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias** – 2ª ed. São Paulo: John Wiley & Sons, 1980.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2ª ed. London: Academic Press, 1982.

GRINI, P.G., HJELSVOLD, M., JOHNSEN, S. Choosing produced water treatment technologies based on environmental impact reduction. *Society of Petroleum Engineers, SPE Paper 74002*, pp. 1-11, 2002.

HAMED M.; CHIN P. T.; NAZIMAH S. A. H.; SALMAH Y, H. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 315, p. 47-56, 2007.

HAMZA, A. Utilization of agro-industrial residues in Alexandria: Experience and Prospects. *Biological Wastes.* 29, p. 107-121, 1989.

HANSEN, B. R., DAVIES, S. R. H. Review of potential technologies for removal of dissolved components from produced water. *Chemical Engineering Research e Design.* 72, p. 176-188, 1994.

HARRIS, R. G.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180, p. 131-140, 2001.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUBAYRAK, S.; Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. *Energy Conversion Management.* 47, p. 1004-1008, 2005.

HE, Y., JIANG, Z. W. Technology review: treating oilfield wastewater. *Filtration and Separation.* 45, p. 14-16, 2008.

HENDERSON, S. B., GRIGSON, S. J. W., JOHNSON, P., RODDIE, B. D. Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea Oil Platforms, *Marine Pollution Bulletin*, 38(12), p.1141-1151, 1999.

HOLDWAY, D. A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperature and tropical marine ecological processes. *Marine Pollution Bulletin*. 44, p. 185-203, 2002.

HORNER, J. E., CASTLE, J. W., RODGERS JR., J. H. A risk assessment approach to identifying constituents in oilfield produced water for treatment prior to beneficial use. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 74, p. 989-999, 2011.

HOSSEINI, A., BROWN, J. E., GWYNN, J. P., DOWDALL, M. Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. *Science of the Total Environment*. 438, p. 325-333, 2012.

HUDGINS, C. M. Chemical use in North Sea oil and gás E&P. *Journal Petroleum Technology*. 46, p. 67-74, 1994.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção Agrícola Municipal- Milho (em grãos) 1^a e 2^a safras - 2006. Disponível via url: www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/2006/Milho_1_2_safr_2002_2006.pdf. Arquivo capturado em 21 de Dezembro de 2012.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento sistemático da produção agrícola – 2012. Disponível via url: www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=2065&id_pagina=1&titulo=Em-2012,-IBGE-preve-safra-0,3%-maior-que-em-2011. Arquivo captura em 21 de Dezembro de 2012.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 11, p. 1966-2005, 2007.

JAWORSKI, A. J., MENG, G. On-line measurement of separation dynamics in primary gas/oil/water separators: Challenges and technical solutions—A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 68,p. 47-59, 2009.

JEREZ-VERGUEIRA, S. F., GODOY, J. M., MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharge by produced water from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. *Journal Environmental Radioactivity*. 62, p. 29-38, 2002.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Densification characteristic of corn cobs. *Fuel Processing Technology*. 91, p. 559-565, 2010.

KHATIB, Z., VERBEEK, P. Water to value-produced water management for sustainable field development of mature and green fields. *Journal of Petroleum Technology*. 8, p. 26-28. 2003.

KHOSRAVI, J., ALAMDARI, A. Copper removal from oil-field brine by coprecipitation. *Journal of Hazardous Materials*. 166, p. 695-700, 2009.

- KHOR, C. S., ELKAMEL, A., PONNAMBALAM, KK., DOUGLAS, P. L. Two-stage stochastic programming with fixed recourse via scenario planning with economic and operational risk management for petroleum refinery planning under uncertainty. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 47, p. 1744-1764, 2008.
- KHOSRAVI, J., ALAMDARI, A. Copper removal from oil-field brine by coprecipitation. *Journal of Hazardous Materials*. 166, p. 695-700, 2009.
- KIN, Z. The acetolysis of beech wood. *Tappi Journal*. 73, p. 237-238, 1990.
- KONG, J.; LI, K. Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranas. *Separation and Purification Technology*. 16, p. 83-93, 1999.
- KONTOROVICH, A. E., 2004. Evolution of oil generation in the Earth's history. *Russian Geology and Geophysics*. 45, p. 784-802, 2004.
- LANZETTA, M.; DI BLASI C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 44, p. 181-192, 1998.
- LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S.G.; LICHWA, J., ANTAL, M.J. e LYND, L.R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*. 81, p. 33-44, 2002.
- LAWRENCE, A. W.; MILLER, J. A.; MILLER, D. L.; HAYES, T.D. Regional Assessment of Produced Water Treatment and Disposal Practices and Research Needs. *Society of Petroleum Engineers*. p. 373-392, 1995.
- LI, L.; QUINLIVAN, P. A.; KNAPPE, D. R. U. Predicting adsorption isotherms for aqueous organic micropollutants from activated carbon and pollutant properties. *Environmental Science & Technology*. 39, p. 3393-3400, 2005.
- LIMA, L. M. O. *Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção*. Tese de Doutorado. UFRN, Natal, RN, Brasil, 2009.
- LIMA, L. M. O., SILVA, J. H., PATRICIO, A. A. R., BARROS NETO, E. L., DANTAS NETO, A. A., DANTAS, T. N. C., MOURA, M. C. P. A. Oily wastewater treatment through a separation process using bubbles without froth formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 26, p. 994-1004, 2008.
- LI, G., AN, T., CHEN, J. photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced water containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. *Journal of Hazardous Materials*. 138, p. 392-400, 2006.
- LIN, S. H.; JUANG, R. S. Removal of free and chelated Cu(II) ions from water by a nondispersive solvent extraction process. *Water Research*. 36, p. 3611-3619, 2002.

LOZANO-CASTELO, D.; LILLO-RODENAS, M. A.; CARZOLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbon from Spanish anthracite. Activation by KOH. *Carbon*. 39, p. 741-749, 2000.

LU, J., WANG, X., SHAN, B., LI, X., WANG, W. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. *Chemosphere*. 62, p. 322-331, 2006.

MANSOUR, L. B., CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. *Journal of Applied Electrochemistry*. 36, p. 577-581, 2006.

MARGEOT, A., HAHN-HAGERDAL, B.; EDLUND, M.; SLADE, R.; MONOT, F. New improvements for lignocellulosic ethanol. *Current Opinion In Biotechnology*. 20, p. 372-380, 2009.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MARIANO, J.; LA ROVERE, E. Oil and gas exploration and production activities in Brazil: The consideration of environmental issues in the bidding rounds promoted by the National Petroleum Agency. *Energy Policy*. 35, p. 2899-2911, 2007.

MCGINNIS, G.D.; WILSON, W.W. MULLER, C.E. Biomass pretreatment with water and high-pressure oxygen – the wet oxidation process. *Industrial Engineering Chemistry*. 22, p. 352-357, 1983

MEYERS, D. **Surface, Interfaces and Colloids Principles and Applications**. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

MIDDLEDITCH, B. S. Volatile constituents of the produced water effluent from the buccaneer gas and oil field. *Journal of Chromatography*. 239, p. 159-171, 1981.

MIDDLEDITCH, B. S. Ecological effects of produced water effluents from offshore oil and gas production platforms. *Ocean Management*. 9, p. 191-316, 1984.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Análise do mercado interno e externo do produto – Milho. Sumário Executivo. Disponível via url: www.agricultura.gov.br/politica-agricola/publicacoes. Arquivo capturado em 18 de Fevereiro de 2012.

MOATAR, F., SHADIZADEH, S. R., KARBASSI, A. R., ARDALANI, E., AKBARI DERAKHSHI, R., ASADI, M. Determination of naturally occurring radioactive materials (NORM) in formation water during oil exploration. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 283, p. 3-7. 2010.

MONDAL, S., WICKRAMASINGHE, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*. 322, p. 162-170, 2008.

MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; FILHHO, O. C. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*. 38, p. 1183-1187, 2004.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 42, p. 83-94, 2004.

MOSIER N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 96, p. 673-686, 2005.

MOURA, C. P., VIDAL, C. B., BARROS, A. L., COSTA, L. S., VASCONCELLOS, L. C. G., DIAS, F. S., NASCIMENTO, R. F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*. 363, p. 626-634, 2011.

NICOLAISEN, B. Treating oil and gas produced water using membrane filtration technology. *Desalination*. 153, p. 355-360, 2002.

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 5ª ed. Sergipe: Info Graphics Gráfica e Editora Ltda, 2008.

OH, G. H.; PARK, C. R. Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel*. 81, p. 327-336, 2002.

OLIVEIRA, E. P., YANG, L., STURGEON, R. E., SANTELLI, R. E., BEZERRA, M. A., WILLIE, S. N., CAPILLA, R. Determination of trace metals in high-salinity petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry following on-line analyte separation/preconcentration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26, p. 578-585, 2011.

OLIVEIRA, R. C. G.; GONZALES, G.; OLIVEIRA, J. F. Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 154, p. 127-135, 1999.

OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico Petrobras*. 43, p. 129-136, 2000.

OKIEL, K., EL-SAYED, M., EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*. 20, p. 9-15, 2011.

OVEREND, R.P.; CHORNET, E. Fraction of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. A321, p. 523-536, 1987.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R., GARCIA-PEREZ, M., CORTEZ, L. B., ROSILLO-CALLE, F., MESA, J. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12, p. 1063-1086. 2008.

PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E., MINERO, C. Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems. *Waste Manage.* 10, p. 65-71, 1990.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical reviews. *Environmental Science and Technology.* 36, p. 1-84, 2006.

PINTO, J. M., JOLY, M., MORO, L. F. L. Planning and scheduling models for refinery operations. *Computers & Chemical Engineering.* 24, p. 2259-2276, 2000.

PIVEL, M. A. G., FREITAS, C. M. D. S., COMBA, J. L. D. Modeling the discharge of cutting sand drilling fluids in a deep-water environment. *Deep-sea research. II.* 56, p. 12-21, 2009.

POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (PNRH), Lei No. 9.433 de 08 de Janeiro de 1997. Disponível na internet via url: www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/19433.htm. Arquivo capturado em 12 de Janeiro de 2013.

PRICE, C. Competition in UK gas Distribution. The effect of recent legislation. *Energy Policy.* 13, p. 37-50, 1985.

RAY, J. P., RAINER-ENGELHARDT, F. Produced Water: technological / environmental issues and solutions. *Environmental Science and Pollution Research.* 46, p. 1-5, 1992.

REYES, J.M., PARTIDA, E. G., PEREZ, R. J. Uso de las propiedades fisicoquímicas de oligonucleótidos como biomarcadores. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.* 61, p. 167-175, 2009.

REYNOLDS, R. R.; KIKER, R. D. 2003. *Produced water and associates issues. Oklahoma: PTTC.* Disponível na internet via url: www.pttc.org/pwm/produced_water.pdf. Arquivo capturado em 16 de Julho de 2012.

RIBEIRO, J. C. 2001. *Captação e injeção de água.* Apostila do curso de formação em operações de produção. PETROBRAS, 2001.

RIVAS, B.; MOLDES, A.B.; DOMINGUEZ, J.M.; PARAJÓ, J.C. Lactic acid production from corn cobs by simultaneous saccharification and fermentation: a mathematical interpretation. *Enzyme and Microbial Technology.* 34, p. 627-634, 2004.

RIVIERE, L., GARLAND, E. Experience of produced water treatment in the North Sea. *Marine Pollution Bulletin.* 29, p. 312-316, 1994.

RIZZO, L. G. P.; PIRES, M. C. A questão energética: da exaustão do modelo fóssil ao desafio da sustentabilidade. *Revista de Economia & Relações Internacionais.* 3, p. 88-103, 2005.

RODGERS JR., J. H., CASTLE, J. W. Constructed wetland treatment systems for efficient and effective treatment of contaminated waters for reuse. *Environmental Geoscience.* 15, p. 1-8, 2008.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K, S. W. **Adsorption by powders e porous solids – Principles, methodology and applications**. 1ª ed. London: Academic Press, 1998.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTANA, D. C. **Extração de Metais Pesados de Efluentes da Indústria de Petróleo Utilizando Derivados de Óleos Vegetais como Extratantes**. Tese de Doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2008.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*. 30, p. 327-331, 2007.

SASKA, M., OZER, E. Aqueous extraction of sugarcane bagasse hemicellulose and production of xylose syrup. *Biotechnology Bioengineering*. 45, p. 517-523, 1995.

SAVOVA, D.; APAK, E.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; PETROVA, N.; BUDINOVA, T. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy*. 21, p. 133-142, 2001.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H. M. Metodologias de amostragem e análise de gases odorantes em refinarias de petróleo. *Revista Engenharia, Ciência & Tecnologia*. 7, p. 25-31, 2004.

SCHOLTEN, M. C. T., KARMAN, C. C., HUWER, S. Ecotoxicological risk assessment related to chemicals and pollutants in off-shore oil production. *Toxicology Letters*. 112/113, p. 283-288, 2000.

SHAH, S. **A história do petróleo**. 1ª ed. Porto Alegre: L & PM, 2007.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 1ª ed. London: Butterworths, 1975.

SHEN, H.; WANG, Y. T. Biological reduction of chromium by E. Coli. *Journal Of Environmental Engineering-ASCE* 120, p. 560-571, 1994.

SIMMONS, M. J. H., WILSON, J. A., AZZOPARDI, B. J. Interpretation of the flow characteristics of a primary oil & water separator from the residence time distribution. *Chemical Engineering Research and Design*. 80, p. 471-481, 2002.

SILVA, S. S., CHIAVONE-FILHO, O., BARROS-NETO, E. L., NASCIMENTO, C. A. O. Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. *Journal of Hazardous Materials*. 199– 200, p. 151-157, 2012.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Science & Technology*. 19, p. 634-643, 2008.

SIRIVEDHIN, T., MCCUE, J., DALLBAUMAN, L. Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by eletrodialysis. *Journal of Membrane Science*. 243, p. 335-343, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análises Instrumental**, 5ª ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SOKHANSANJ, S.; TURHOLLOW, A.; CUSHMAN, J.; CUNDIFF, J. Engineering aspects of collecting corn stover for bioenergy. *Biomass Bioenergy*. 23, p. 347-355, 2002.

STROMGREN, T., SORSTROM, S. E., SCHOU, L. Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. *Marine Environmental Science*. 40, p. 147-169, 1995.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*. 83, p. 1-11, 2002.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology*. 99, p. 6017-6027, 2008.

SU, D., WANG, J. LIU, K. Kinetic performance of oil-field produced water treatment by biological aerated filter. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 15, 591-594, 2007.

TAN, B. H.; TENG, T. T.; OMAR, A. K. M. Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride. *Water Research*. 34, p. 597-601, 2000.

TAVARES, M. E. E.; SZKLO, A. S.; MACHADO, G. V.; SCHAEFFER, R.; MARIANO, J. B.; SALA, J. F. Oil refining expansion criteria for Brazil. *Energy Policy*. 34, p. 3027-3040, 2006.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TORNAMBÈ, A., MANFRA, L., MARIANI, L., FARAPONOVA, O., ONORATI, F., SAVORELLI, F., CICERO, A. M., LAMBERTI, C. V., MAGALETTI, E. Toxicity evaluation of diethylene glycol and its combined effects with produced waters of off-shore gas platforms in the Adriatic Sea (Italy): Bioassays with marine/estuarine species. *Marine Environmental Research*. 77, p. 141-149, 2012.

TORRES, M. R.; HEITZ, M.; CHAUBVETT, G.; CHORNET, E.; OVEREND, R. P. Conversion and solubilization profiles of a prototype hardwood (*Populus tremuloides*) following aqueous thermomechanical pre-treatment. *Biomass*. 10, p. 85-96, 1986.

TSAI, W. T.; CAHNG, C. Y.; LEE, S. L. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresource Technology*. 64, p. 221-127, 1998.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; WANG, S. Y.; CHANG, C. F.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources, Conservation and Recycling*. 32, p. 43-53, 2000.

ULBRICHT, R. J.; NORTHUP, S. J.; THOMAS, J. A. A review of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in parenteral solutions. *Fundamental and Applied Toxicology*. 4, p. 843-853, 1984.

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

VAN WALSUN, G. P.; ALLEN, S. G.; SPENCER, M. J.; LASER, M. S.; ANTAL, M. J.; LYND, L. R. Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochemistry. Biotechnology*. 57-58, p. 157-170, 1996.

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J. Kinetics of acid - catalysed delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid. *Wood Science Technology*. 29, p. 267-275, 1995

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK JÚNIOR, R. J. *A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane - 2004. Report prepared by Argonne National Laboratory for U.S. Department of Energy. National Energy Technology Laboratory*, Disponível na internet via url: www.fossil.energy.gov/programs/oilgas/publications/environment_otherpubs/prodwaterpaper.pdf. Arquivo capturado em 18 de Julho de 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Crab shell-based biosorption technology for treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents. *Journal of Hazardous Material*. 119, p. 251-254, 2005.

VYSHEMIRSKII, V. S, KONTOROVICH, A. E. Cyclic character of oil accumulation in the Earth's history. *Russian Geology and Geophysics*. 38, p. 946-956, 1997.

WANDERA, D., WICKRAMASINGHE, S. R., HUSSON, S. M. Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water. *Journal of Membrane Science*. 373, p. 178-188, 2011.

WYER, R. H., VAN CLEAVE, H. D., BIGLANE, K. E. Evaluation of wastewater treatment technology for offshore oil production facilities. *Process Offshore Technology Conference*. 7, p. 829-842. 1975.

XIAO-BING, L., JIONG-TIAN, L., YONG-TIAN, W., CUN-YING, W., XIAO-HUA, Z. Separation of oil from wastewater by column flotation, *Journal of China University of Mining and Technology*. 17, p. 546-551, 2002.

XU, P., DREWES, J. E. Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranas for multi-beneficial use of methane produced water. *Separation and Purification Technology*. 52, p. 67-76, 2006.

XUWANG, Q. Z. Impressions and experience of China petroleum exploration. *Petroleum Explorationist*. 5, p. 5-8, 2000.

YANA, L., MA, H., WANG, B., MAO, W., CHENA, Y. Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum distillation. *Journal of Hazardous Materials*. 178, p. 1120-1124, 2010.

YERGIN, D. **O petróleo – Uma história de ganância, dinheiro e poder**. 1ª ed. São Paulo: Scritta, 1992.

YORK, T. A., EVANS, I. G., POKUSEVSKI, Z., DYAKOWSKI, T. Particle detection using an integrated capacitance sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*. 92, p. 74-79, 2001.

ZAMITH, R.; SANTOS, E. M. **Atividade On-Shore no Brasil**. 1ª ed. São Paulo: Annablume, Fapesp, 2007.

ZHANG T.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T.; FAN M.; DAUGAARD D.; BROWN, R. C. Preparation of activated carbon o from forest and agricultural residues through CO2 activation. *Chemical Engineering Journal*. 105, p. 53-59, 2004.

ZHENGZHANG, Z., JINHU, D., CAINENG, Z., SUYUN, H. Geological exploration theory for large oil and gas provinces and its significance. *Petroleum Exploration and Development*. 38, p. 513-522, 2011.

ZOUBOULIS, A. I.; LAZARIDIS, N. K.; GROHMANN, A. Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. The case of zinc. *Separation Science and Technology*. 37, p. 403-416, 2002.

ANEXO I

Rendimento do processo de moagem por classificação granulométrica

Na Tabela A.01. podemos visualizar a massa do sabugo do milho retida em cada bandeja da peneira após o processo de moagem. A diferença entre a massa inicial (445,95g) e final (439,11g) correspondeu às perdas durante o processo de moagem e armazenamento.

Tabela A.01. Rendimento em massa e percentual retido por granulometria após processo de moagem do sabugo do milho.

Granulometria	Massa do adsorvente retido(g)	% do adsorvente retido
8 mesh	327,00	73,3
9 mesh	11,61	2,6
10 mesh	10,55	2,4
16 mesh	30,89	6,9
32 mesh	40,99	9,2
60 mesh	12,64	2,8
Base	5,45	1,2
Total	439,11	98,5

ANEXO II

Procedimento para minimização da turbidez gerada pelos grânulos

Com intuito de minimizar turbidez provocada pelos grânulos do sabugo do milho, foram realizadas lavagens nas amostras dos grânulos a serem utilizados nos experimentos. Com bases em pesquisas (CURBELO *et al.*, 2006; BRASIL *et al.*, 2007) adaptou-se os procedimentos para lavagem e secagem dos grânulos. Um dos procedimentos constavam em realizar lavagens com água destilada e outro procedimento para lavagem em solução aquosa de ácido clorídrico a 3%.

As lavagens foram conduzidas por 03 corridas em 02 amostras (a e b) de 5 g de sabugo do milho de 16 mesh. A primeira corrida foi conduzida em um bécker (200 mL) para cada amostra do sabugo contendo água destilada. Essa corrida foi submetida à agitação magnética em uma rotação de 150 rpm, durante 02 horas. Após período de agitação retirou-se uma alíquota da solução de cada bécker e submeteu a análise de turbidez e pH. Os grânulos foram filtrados em peneiras, acondicionados em bandejas de plásticos e direcionados para uma estufa durante 48 horas a uma temperatura constante de 40°C para remoção de toda umidade sendo realizado a cada 8 horas uma mistura manual.

Com as amostras de sabugo do milho secas, realizou-se a segunda corrida utilizando o mesmo procedimentos da primeira corrida, exceto que uma das amostras (a) foi acondicionada em um bécker contendo água destilada e a outra amostra (b) em um bécker contendo uma solução aquosa de ácido clorídrico à 3%. Após período de agitação foi retirado uma alíquota da solução de cada bécker e submetido a teste de turbidez e pH, sendo os demais grânulos submetidos ao processo de secagem. A terceira e última corrida, constou em remover a solução ácida impregnada em uma das amostras do sabugo. Para isso adotou-se o mesmo procedimentos da primeira corrida.

As constantes de tempo e temperatura, bem como a concentração de ácido clorídrico, foram determinadas depois de testes visando garantir que os valores evitassem a degradação visual do adsorvente, secagem total do adsorvente e/ou proliferação de fungos nos grânulos do sabugo.

Na Tabela A.02. e A.03. pode-se observar os resultados da turbidez e pH dos ensaios acima descritos. Nos resultados foi possível perceber que a lavagem dos grânulos utilizando somente água destilada acarretou em uma maior remoção dos particulados que geravam a turbidez frente os resultados encontrados utilizando lavagem com água destilada intercalada com lavagem com solução ácida.

A lavagem com solução ácida pode ter dificultado a remoção dos particulados devido alguma interação interfacial (Tabela A.02). A partir disso, foi possível determinar que a lavagem tripla com água destilada foi a mais adequada para ser utilizada nos demais grânulos, sendo esta a adotado na continuidade dos experimentos.

Tabela A.02. Resultados das análises de turbidez.

Nº de lavagens	Turbidez (NTU)	
	Amostra (a)	Amostra (b)
1	127	128
2	33,8	46,1
3	19,8	30,7

Tabela A.03. Resultados das análises de pH.

Nº de lavagens	pH	
	Amostra (a)	Amostra (b)
1	6,8	6,8
2	6,8	6,0
3	6,8	6,4