



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

NÚCLEO DE TECNOLOGIA - NT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA - CCET

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PETRÓLEO - PPGCEP**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DE ADSORVENTE OBTIDO DE TERRAS DIATOMÁCEAS PARA
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS PRODUZIDAS:
PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DINÂMICA EM LEITO FIXO**

Vilsinéia dos Anjos Fontes

Orientador - Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-orientador - Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes

Natal/RN, Agosto de 2010.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ESTUDO DE ADSORVENTE OBTIDO DE TERRAS DIATOMÁCEAS PARA
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS PRODUZIDAS:
PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DINÂMICA EM LEITO FIXO**

Vilsinéia dos Anjos Fontes

Natal/RN, Agosto de 2010.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Fontes, Vilsinéia dos Anjos.

Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. - Natal, 2010.

116 f. : il.

Orientador: Djalma Ribeiro da Silva.

Co-orientador: Francisco de Assis Oliveira Fontes

Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.

1. Diatomita – Dissertação. 2. Água produzida - Dissertação. 3. Metais pesados – Dissertação. 4. Adsorção – Dissertação. 5. Poluentes industriais – Dissertação. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Fontes, Francisco de Assis Oliveira. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 666.951

Vilsinéia dos Anjos Fontes

**ESTUDO DE ADSORVENTE OBTIDO DE TERRAS DIATOMÁCEAS PARA
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUAS PRODUZIDAS:
PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E DINÂMICA EM LEITO FIXO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo e Gás (PPGCEP), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em _____ de _____ de 2010

Banca Examinadora

Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva
Orientador - UFRN

Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes
Co-orientador - UFRN

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Membro Interno - UFRN

Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda Pinto
Membro externo - UERN

FONTES, Vilsinéia dos Anjos – Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Meio Ambiente na indústria de petróleo e gás natural. Sub-área: Tratamento de água produzida.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes

RESUMO

A aceleração do crescimento industrial nas últimas décadas despertou em todos os continentes o interesse das empresas em se contrapor aos impactos produzidos sobre o meio ambiente, incentivadas principalmente pelas grandes catástrofes ocorridas na indústria do petróleo. Nesse contexto, a água produzida é responsável pelo maior volume de efluentes provenientes de processos de produção e extração de petróleo e gás natural. Este efluente tem em sua composição alguns componentes críticos como sais inorgânicos, metais pesados (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd,...), presença de óleo e de produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção. Como resposta a estes problemas foram desencadeadas pesquisas com materiais adsorventes alternativos para o tratamento de águas produzidas e águas residuais, com a finalidade de remoção de óleos e graxos e de metais pesados. Muitas pesquisas feitas com terras de diatomáceas (diatomita) no Brasil envolvem estudos sobre as características físico-químicas, jazidas, extração, beneficiamento e aplicações. As jazidas oficiais estimadas são da ordem de 2,5 milhões de toneladas, sendo as principais localizadas nos estados da Bahia (44%) e Rio Grande do Norte (37,4%). Por outro lado, esses dois estados apresentam-se como grandes produtores de petróleo em terra, merecendo um destaque importante nas pesquisas de adsorventes como a diatomita para tratamento de água produzida. Suas principais aplicações são como agente de filtração, adsorção de óleos e graxas, carga industrial e isolante térmico. Esse trabalho tem como objetivo o beneficiamento e a caracterização da diatomita do município de Macaíba-RN (conhecida na região como tabatinga) como um adsorvente regenerativo de baixo custo para fins de remoção de metais pesados na aplicação do tratamento de águas produzidas. No presente trabalho adotou-se uma metodologia de beneficiamento por batelada, praticada por pequenas empresas estabelecidas nas regiões produtoras do Brasil. A caracterização foi feita por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial específica (BET). A investigação conduzida mostrou que o processo de beneficiamento utilizado foi eficaz para produção em pequena escala de diatomita concentrada. A diatomita obtida foi tratada por calcinação na temperatura de 900 °C por 2 horas, sem e com fluxante carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 4 %), de acordo com resultados otimizados na literatura. Ensaios de adsorção em coluna de percolação foram realizados para as diatomitas in natura, calcinada, e calcinada com fluxante. Como efluente foi utilizado uma solução sintética contendo íons de Cu, Zn, Na, Ca e Mg, simulando a composição de águas produzidas no estado do Rio Grande do Norte-Brasil. As curvas de ruptura para remoção simultânea dos íons de cobre e zinco apresentaram como resultados, 84,3 % para diatomita calcinada e 97,3 % para diatomita com fluxante. A diatomita calcinada com fluxante apresentou maior eficiência na permeabilidade através do leito e na remoção dos íons de cobre e zinco. A diatomita in natura teve dificuldade com a permeabilidade através do leito nas condições testadas, comparada com as outras diatomitas. Os resultados obtidos apresentam-se como promissores para aplicação na indústria do petróleo.

Palavras-chave: Diatomita, água produzida, metais pesados, adsorção, poluentes industriais.

ABSTRACT

The acceleration of industrial growth in recent decades on all continents aroused the interest of the companies to counter the impacts produced on the environment, spurred primarily by major disasters in the petroleum industry. In this context, the water produced is responsible for the largest volume of effluent from the production and extraction of oil and natural gas. This effluent has in its composition some critical components such as inorganic salts, heavy metals (Fe, Cu, Zn, Pb, Cd,...), presence of oil and chemicals added in the various production processes. In response to impact, have been triggered by research alternative adsorbent materials for water treatment and water produced, in order to removing oils and acids and heavy metals. Many surveys of diatomaceous earth (diatomite) in Brazil involve studies on the physico-chemical, mineral deposits, extraction, processing and applications. The official estimated Jazi are around 2.5 million tonnes, the main located in the states of Bahia (44%) and Rio Grande do Norte (37,4%). Moreover, these two states appear as large offshore producers, earning a prominent role in research of adsorbents such as diatomite for treatment of water produced. Its main applications are as an agent of filtration, adsorption of oils and greases, industrial load and thermal insulator. The objective of this work was the processing and characterization of diatomite diatomaceous earth obtained from the municipality of Macaíba-RN (known locally as tabatinga) as a low cost regenerative adsorbent for removal of heavy metals in the application of water produced treatment. In this work we adopted a methodology for batch processing, practiced by small businesses located in producing regions of Brazil. The characterization was made by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area (BET). Research conducted showed that the improvement process used was effective for small volume production of diatomite concentrated. The diatomite obtained was treated by calcination at temperature of 900 °C for 2 hours, with and without fluxing Na₂CO₃ (4%), according to optimal results in the literature. Column adsorption experiments were conducted to percolation of the in nature, calcined and calcined fluxing diatomites. Effluent was used as a saline solution containing ions of Cu, Zn, Na, Ca and Mg simulating the composition of produced waters in the state of Rio Grande do Norte, Brazil. The breakthrough curves for simultaneous removal of copper ions and zinc as a result, 84.3% for calcined diatomite and diatomite with 97.3 % for fluxing. The calcined fluxing diatomite was more efficient permeability through the bed and removal of copper and zinc ions. The fresh diatomite had trouble with the permeability through the bed under the conditions tested, compared with the other obtained diatomite. The results are presented as promising for application in the petroleum industry.

Keywords: Diatomite, Produced water, Havy metals, Adsorption, Industrial pollutants.

DEDICATÓRIA

Em especial, ao meu esposo Francisco Fontes, pelo companheirismo, apoio e incentivo. Aos meus queridos filhos, Karolina, Grazielly e Nicolau pelo carinho e incentivo. Aos meus amados pais, José e Elita pelo amor, dedicação e apoio que sempre me proporcionaram mesmo à distância.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que sou e tenho na minha vida e por mais uma conquista.

Aos meus pais, a quem tanto amo e que é exemplo de vida, força, perseverança, coragem e fé. Sempre estando ao meu lado em todos os momentos de minha vida.

Aos meus filhos que me deram apoio nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos e irmãs, sobrinhos e sobrinhas pelo grande carinho e força, durante todo meu estudo.

Ao professor de Djalma Ribeiro da Silva pelo apoio e orientação neste trabalho.

Ao Prof. Francisco de Assis Oliveira Fontes pelo apoio na realização deste trabalho.

Aos professores Marcus Antônio de Freitas Melo e Carlos Henrique Catunda Pinto, examinadores do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo (PPGCEP).

Ao Laboratório NEPGN/UFRN pela realização dos ensaios de caracterização.

Ao Laboratório ENERGIA/DEM-CT pelo apoio técnico na montagem do experimento e nos ensaios.

A colega Vanessa Limeira por ter colaborado neste trabalho.

A todos, que de uma forma direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas e Siglas

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
2.1. Poluição Ambiental.....	21
2.2. Metais Pesados.....	24
2.3. Águas residuárias da indústria petrolífera.....	26
2.4. Águas Produzidas.....	27
2.4.1. Constituintes da Água Produzida.....	31
2.4.2. Compostos dissolvidos na água produzida.....	31
2.4.2.1. Compostos inorgânicos.....	31
2.4.2.2. Metais pesados nas águas produzidas.....	32
2.5. Legislação ambiental para descarte de água produzida.....	34
2.6. Mecanismos de adsorção.....	36
2.6.1. Tipos de interações de adsorção.....	38
2.6.2. Isotermas de adsorção.....	41
2.7. Perda de carga em coluna de percolação.....	42
2.8. Adsorção em coluna de percolação.....	43
2.8.1. Cálculo da Capacidade de Adsorção em coluna.....	45
2.9. Adsorventes.....	48
2.9.1. Diatomita.....	48
2.9.1.1. Situação da produção econômica da diatomita.....	51
2.9.1.2. Extração e Processamento no Brasil.....	53
2.9.1.3. Processo de produção de diatomita em escala industrial.....	54
2.9.1.4. Descrição do processo de diatomita industrial.....	56
3. ESTADO DA ARTE.....	60
3.1. Histórico.....	61
3.2. Processamento e Caracterização.....	61
3.3. Adsorvente para remoção de metais pesados.....	63
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	68
4.1. Materiais.....	68
4.1.1. Adsorvente.....	68
4.1.2. Reagentes analíticos.....	68
4.1.3. Equipamentos.....	69
4.2. Métodos.....	69
4.2.1. Descrição do Procedimento para Obtenção e Processamento da Diatomita.....	69
4.2.1.1. Balanço de massa no processo.....	73
4.2.2. Caracterização do Adsorvente Diatomita.....	73

4.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
4.2.2.2. Difração de Raios X.....	74
4.2.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX).....	74
4.2.2.4. Medidor de Área Superficial (BET).....	74
4.2.2.5. Análise Granulométrica.....	75
4.3. Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo.....	75
4.3.1. Dimensões da coluna de percolação.....	75
4.3.1.1. Premissas na determinação dos parâmetros da coluna de percolação.....	75
4.3.2. Cálculo da zona de transferência de massa dos íons cobre Zinco.....	76
4.3.3. Cálculo da quantidade removida de íons de cobre e zinco.....	77
4.4. Descrição do aparato experimental.....	78
4.5. Ensaio Preliminar.....	81
4.5.1. Solução sintética preliminar.....	81
4.6. Ensaio Definitivo.....	81
4.6.1. Solução de água sintética definitiva.....	82
4.7. Método de caracterização da solução.....	82
4.7.1. Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA).....	82
4.8. Determinação da Porosidade do Leito.....	82
4.9. Determinação da densidade aparente do leito.....	84
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.1. Balanço de massa realizado no processamento da diatomita.....	85
5.2. Caracterização de diatomita.....	85
5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
5.2.2. Difração de Raios X.....	89
5.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX).....	91
5.2.4. Área de superfície (BET).....	92
5.2.5. Análise granulométrica.....	93
5.3. Propriedades físicas da diatomita processada.....	95
5.4. Ensaio Dinâmicos.....	96
5.5. Comparação entre os adsorventes.....	100
6. CONCLUSÃO.....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
APÊNDICE.....	116

Lista de Figuras

Capítulo II

- Figura 2.1. Bloco-diagrama mostra a acumulação dos hidrocarbonetos e água numa dobra de uma rocha reservatório
- Figura 2.2. Injeção de água em um reservatório de hidrocarbonetos (Caudle, 2009)
- Figura 2.3. Representação esquemática da energia superficial de um sólido
- Figura 2.4. Isotermas de Adsorção
- Figura 2.5. Curva de ruptura (*breaktroungh*) para coluna de leito fixo em função do tempo
- Figura 2.6. Representação esquemática de uma curva de ruptura
- Figura 2.7. Fluxograma da usina piloto de processamento de diatomita
- Figura 2.8. Esquema do processo de produção de diatomita em escala piloto

Capítulo IV

- Figura 4.1. Fluxograma do processamento da diatomita bruta
- Figura 4.2. (a) Matéria orgânica e vegetação na superfície do solo, (b) Remoção da Matéria orgânica e vegetação
- Figura 4.3. Seqüência esquemática do processamento da diatomita bruta. (a) Material bruto, (b) Adição de água, (c) Agitador (batedeira), (d) Agitação automática, (e) Polpa, (f) Sedimentação
- Figura 4.4. (a) Filtragem, (b) Peneiramento, (c) Forno para secagem e calcinação
- Figura 4.5. Textura da diatomita obtida.
- Figura 4.6. Esquema da coluna de leito fixo (escala laboratorial).
- Figura 4.7. Sistema operacional de adsorção em coluna de leito fixo. (a) Leito com diatomita calcinada, (b) Calcinada com fluxante, (b) Leito com diatomita calcinada com fluxante.
- Figura 4.8. Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA)

Capítulo V

- Figura 5.1 (a) e (b). Micrografia (MEV) da diatomita *in natura* nas escalas de 10 µm.
- Figura 5.2 (c) e (d). Micrografia (MEV) da diatomita *in natura* nas escalas de 1 µm.

Figura 5.3 (a) e (b). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, sem fluxante) nas escalas de 10 µm.

Figura 5.4 (c) e (d). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, sem fluxante) nas escalas de 1 µm.

Figura 5.5. Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4% Na₂CO₃) nas escalas de 20 µm.

Figura 5.6 (a) e (b). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4% Na₂CO₃) nas escalas de 10 µm.

Figura 5.7 (c) e (d). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4% Na₂CO₃) nas escalas de 1 µm.

Figura 5.8. Difratoograma de diatomita *in natura*.

Figura 5.9. Difratoograma de diatomita calcinada sem fluxante a 900 °C .

Figura 5.10. Difratoograma de diatomita calcinada com fluxante (900 °C e Na₂CO₃ 4 %).

Figura 5.11. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂(g) a 77,3K da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4% Na₂CO₃)

Figura 5.12. Distribuição granulométrica da diatomita *in natura*.

Figura 5.13. Distribuição granulométrica da diatomita calcinada sem fluxante.

Figura 5.14. Distribuição granulométrica da diatomita calcinada com fluxante.

Figura 5.15. Curvas de Ruptura para adsorção de cobre e zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada com fluxante (Na₂CO₃ 4%; 900 °C ; 2,00 h).

Figura 5.15(a). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de cobre em coluna de leito fixo (diatomita calcinada com fluxante (Na₂CO₃ 4%); 900 °C ; 2:00 h).

Figura 5.15(b). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada com fluxante (Na₂CO₃ 4 %); 900 °C ; 2:00 h).

Figura 5.16. Curvas de Ruptura para adsorção de cobre e zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada; 900 °C ; 2,00 h).

Figura 5.16(a). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de cobre em coluna de leito fixo (diatomita calcinada; 900 °C ; 2:00 h).

Figura 5.16(b). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada; 900 °C ; 2:00 h).

Lista de Tabelas

Capítulo II

Tabela 2.1. Presença de metais pesados em algumas fontes indústrias

Tabela 2.2. Teores médios aniônicos da água produzida e água do mar

Tabela 2.3. Composição típica da água produzido do campo de petróleo no Setor Norueguês do Mar do Norte

Tabela 2.4. Valores máximos permissíveis de alguns metais

Tabela 2.5. Principais características adsorção física e da adsorção química

Tabela 2.6. Principais áreas de aplicações do processo de adsorção

Tabela 2.7. Classificação dos tipos de diatomita em função de sua composição química

Tabela 2.8. Principais estatísticas do Brasil referentes à diatomita

Capítulo IV

Tabela 4.1. Equipamentos utilizados durante o procedimento experimental.

Tabela 4.2. Dados da coluna de percolação

Tabela 4.3. Características da coluna

Capítulo V

Tabela 5.1. Balanço de massa durante o processamento da diatomita

Tabela 5.2. Composição química das amostras da diatomita processada.

Tabela 5.3. Propriedades físicas das diatomita processada

Tabela 5.4. Resultados dos ensaios de percolação para remoção de Cu e Zn.

Lista de Abreviaturas e Siglas

SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
BET	Área Superficial (BET)
BTEXs	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente;
COT	Carbono orgânico total
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios-X
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
EPA	Environmental Protection Agency
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
FOB	Free On Board
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos totais de petróleo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NEPGN	Núcleo de engenharia de petróleo e gás natural
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão
ZTM	Zona de transferência de massa

VARIÁVEIS

C_o	Concentração da solução [mg/L]
$C(t)$	Concentração de soluto na saída da coluna [mg/L],
C_e	Concentração de equilíbrio
D_p	Diâmetro médio de aglomerados de partículas: [μm]
d_D	Densidade aparente diatomita [g/cm^3]
D_L	Diâmetro do leito: [cm]
H_L	Altura do leito [cm]
H_h	Altura hidrostática [cm]

m/m	Massa/Massa [g/g]
m_S	Massa de sedimentos [g]
m_D	Massa da diatomita seca (massa de adsorvente seco) [g]
m_B	Massa de matéria prima bruta [g]
m_u	Capacidade útil de adsorção [g]
m_t	Capacidade total de remoção [g]
Q	Fluxo volumétrico da solução de alimentação (mL/min);
Re	Número de Reynolds
t_{pr}	Tempo do ponto de ruptura [min]
$t_{5\%}$	Tempo no ponto de ruptura [min]
t	Tempo de ensaio [min]
t_t	Tempo total até a saturação da coluna [min]
t_u	Tempo útil da coluna [min]
V_L	Volume do leito [cm ³]
V_V	Volume de vazios do leito [cm ³]

UNIDADES

cm ³	Centímetro cúbico
cm.c.a	Centímetro de coluna d'água
g	Gramma
mg	Miligramma (10 ⁻³ g)
L	Litro
mL	Mililitro (10 ⁻³ L)
min	Minutos

SÍMBOLOS GREGOS

ρ	Massa específica do fluido [g/cm ³]
ψ	Esfericidade
τ	Tempo adimensional (t_u/t_t)
ε	Porosidade do leito
ΔP	Perda de carga total do leito (kPa)
μg	Microgramma [10 ⁻⁶ g]

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A preocupação com o meio ambiente manifestada, mais recentemente, de maneira efetiva através de ações por parte dos Organismos Internacionais e Órgãos Regulamentadores de países ou blocos de países compromissados com políticas ambientais tem servido como estímulo para o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos dos efluentes industriais.

Como consequência do aperfeiçoamento tecnológico e da proliferação da indústria, o volume de efluentes gerados é cada vez maior. O controle das condições em que estes efluentes são descartados em corpos de águas superficiais ou subterrâneas compreende ação vital para redução de impactos ambientais e preservação de recursos naturais.

Águas residuárias são todas as águas descartadas que resultam da utilização para diversos processos como: domésticas, industriais, infiltração e urbanas. Dentre as águas industriais estão às águas de produção que compreende um efluente aquoso produzido durante as atividades de exploração e produção petróleo e gás, constituída por uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja composição varia durante a vida do campo, muitas vezes alterada pela adição de compostos químicos para evitar alguns problemas operacionais, tais como: inibidores de corrosão, biocidas e anti-incrustantes, entre outros. Entretanto, a presença de altas concentrações de sal neste efluente torna difícil seu tratamento, tanto por processos físico-químicos como por processos biológicos (Hansen & Davies, 1994; Oliveira & Oliveira, 2000; Barbosa, 2005; Gabardo, 2007).

As principais técnicas físico-químicas convencionais para tratamento de efluentes são: troca iônica, precipitação – filtração, recuperação eletroquímica, oxidação/redução, separação por membrana/osmose reversa e adsorção (Júnior, 2001). Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos mais efetivos para o tratamento de águas são o de adsorção e/ou de troca iônica, (Ko *et al.*, 2001, Apud Borba, 2006,). Os outros processos geralmente não conseguem alcançar o limite estabelecido pela legislação para a concentração máxima de descarte dos efluentes.

Dentre os vários processos existentes, o de adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados presentes em baixas concentrações. Desta forma, tem-se estimulado o desenvolvimento de pesquisas voltadas para se empregar adsorventes naturais de

baixo custo e alta disponibilidade, passivos de regeneração, como por exemplo, as argilas (Lins, 2003).

Na maioria dos países industrializados o descarte de efluentes contendo metais pesados é regulamentado de acordo com a sua legislação específica. No Brasil a resolução nº 357/2005 e 393/2007 do CONAMA é que determina a concentração máxima que um efluente industrial deve ter para que seja descartado em corpos d'água.

A toxicidade acumulativa dos metais pesados tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Isto tem proporcionado um aumento significativo nos trabalhos científicos com intuito de desenvolver tecnologias alternativas para remoção de substâncias provenientes de efluentes industriais. Para o tratamento destes efluentes têm-se estudado o emprego de colunas de adsorção que poderiam ser inseridas ao final do processo convencional de tratamento, diminuindo assim, a poluição do corpo receptor (Silva, 2001). Sistemas operacionais que empregam colunas de leito fixo permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de regeneração. Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas de metais, apropriadas para processos convencionais de recuperação dos mesmos (Kratochvil et al., 1998 Apud Borba, 2006).

A adsorção tem se destacado como um processo de separação sólido/líquido, principalmente por ser um processo com alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e também por apresentar um baixo consumo energético, característica muito importante no dias atuais (Ruthven, 1984). Por isso a pesquisa de novas matérias, que possam ser utilizados como adsorventes, despertam grande interesse.

A análise do impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliada pela toxicidade dos constituintes e concentrações dos compostos orgânicos e inorgânicos. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar efeitos nocivos sobre o meio ambiente. Depois do descarte, alguns destes contaminantes permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos nocivos causados ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida.

Entre os poluentes mais nocivos ao ecossistema estão os íons metálicos potencialmente tóxicos (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} na sua forma reduzida), estes elementos são considerados metais pesados, pois apresentam elevada densidade e geralmente estão associados a processos de contaminação. Tais elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos, sendo denominados oligoelementos ou micronutrientes (Moreira, 2008). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de 10 vezes, efeitos nocivos começam a surgir.

Nos últimos anos, tem-se observado o crescente interesse pelo estudo das propriedades físico-químicas dos minerais industriais (mineral não-metálico) ou minerais não convencionais como Diatomita, Vermiculita, Bentonita e entre outros, os quais podem auxiliar no processo de remoção de metais pesados, levando em conta o baixo custo e a possibilidade de recuperação. A abundância desses minerais é muito grande em nosso continente e, principalmente, no nordeste do Brasil.

Dentre os minerais industriais, ganham destaque na aplicação no meio ambiente, como minerais verdes, as zeólitas, vermiculita, bentonita, sepiolita, atapulgita, carvão mineral, turfa e diatomita, dentre outros (Ugart et al., 2008).

Este trabalho teve como objetivo principal obter diatomita concentrada de terras diatomáceas do município de Macaíba-RN, caracterizar e realizar teste dinâmico como adsorvente em coluna de leito fixo para remoção de íons de cobre e zinco, contido em soluções aquosas sintética de água produzida.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Poluição Ambiental

O aumento significativo do grau de conscientização da sociedade quanto aos efeitos drásticos da poluição sobre o meio ambiente, manifestados de maneira mais efetiva nas duas últimas décadas, refletem dois aspectos importantes que devem ser considerados: a quantidade crescente da poluição, conseqüência direta do desenvolvimento de novas tecnologias, da urbanização e do crescimento populacional e, a complexidade dos novos tipos de compostos industrializados, ou que não existiam na natureza ou então apareciam apenas em quantidades reduzidas, que nem sempre são biodegradáveis ou de possível assimilação pelo meio ambiente, exigindo processos de tratamento antes do seu descarte. (Silva, 2005).

A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente. O descarte de produtos poluentes sem um tratamento adequado acaba violando o equilíbrio dos ecossistemas, destruindo sua capacidade de auto-regulação e renovação. Estes dejetos são referidos como resíduos. Eles resultam de atividades humanas, seja num processo industrial ou o descarte de um produto industrializado.

Segundo Robinson (1986), pode designar a poluição como toda matéria ou energia que, introduzido no meio ambiente, torna-se prejudicial à saúde humana e efeitos danosos para os recursos naturais, criando condições adversas às atividades sociais e econômicas e afetando as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente.

Outro conceito de poluição seria qualquer alteração física, química ou biológica que acarrete modificação no ciclo biológico normal, interferido na fauna e flora de um determinado meio (Fellenberg, 2003). A poluição ambiental resultante do lançamento de águas residuárias contendo material inorgânico ou orgânico em solução, já se tornou um problema de graves proporções.

Dentre as formas de poluição das águas, podemos citar aquela por metais pesados, que podem causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, em função de seus altos potenciais tóxicos e não biodegradabilidade (França et al., 2008).

Apesar da constante preocupação da comunidade científica sobre as conseqüências acarretadas para o meio ambiente, através da poluição aquática, ainda não se tem uma conscientização de que nem todos os problemas podem ser resolvidos rapidamente, que requer um espaço de tempo longo e tudo que se descobre é fruto de um estudo e de uma pesquisa minuciosa. O melhor que temos a fazer é implantar a prevenção, evitar a deterioração. Para minimizar os efeitos negativos da poluição sobre o meio ambiente, a sociedade desenvolveu leis e mecanismos para orientar, controlar e punir se for necessário, as pessoas e organizações envolvidas em alterações nas condições naturais do meio ambiente. Passou a se exigir que cada modificação fosse analisada, o que é feito através de Estudos de Impacto Ambiental – EIA, e somente levada adiante se estivessem de acordo com as leis e políticas vigentes.

As leis sobre o controle da poluição ambiental são promulgadas pelo governo federal, estadual e municipal, tendo como base científica a pesquisa da qualidade ambiental existente e os impactos ambientais causados devido a qualquer atividade poluidora.

Uma das principais preocupações ambientais na atividade petrolífera é a água de produção, que representa basicamente 99 % dos resíduos da produção de óleo e gás. Com o envelhecimento dos campos produtores, os poços começam a produzir cada vez mais, maiores quantidades de água, tornando o gerenciamento desta água um assunto de importância capital. A água produzida é tratada e posteriormente descartada no mar, nos campos de produção marítima ou reinjetada nos poços de produção terrestres.

Água de produção propriamente dita, que é constituída de água de formação natural presentes nos reservatórios de óleo e gás, constituído por compostos orgânicos e inorgânicos incorporados ao longo de sua formação geológica, bem como eventuais contribuições decorrentes de processos intervenção nos poços durante o período de produção. Seus principais constituintes são sais inorgânicos, hidrocarbonetos e elementos metálicos presentes em concentrações bastante variáveis, uma vez que, sais em sua composição podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos (incrustações) nas instalações de produção, transporte e refino.

Segundo Curbelo (2002), os órgãos que cuidam da preservação do meio ambiente têm se manifestado contra o descarte das águas produzidas tanto nos oceanos quanto na terra, estabelecendo critérios rígidos em relação aos teores de óleo, presença de metais pesados e produtos químicos usados na recuperação avançada dos poços.

O lançamento contínuo de contaminantes associados à água de produção leva a alterações nas características físico-químicas da água, região circunscrita chegando a centenas de metros de distância da unidade e na direção das correntes marinhas predominantes, com forte potencial de influência ábiota.

O descarte inadequado de efluentes implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, na repercussão negativa indesejada, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras (Silva, 1999).

As possibilidades para o descarte da água produzida são basicamente as seguintes:

- **Disposição no Solo** - A água produzida tende a ser disposta sem tratamento prévio, no solo, com resultados previsíveis, tais como: contaminação de aquíferos e cursos de água, deposição de sal no solo tornando-o improdutivo para agricultura.
- **Disposição em Rios** - A água produzida, quando lançada em rios, tende a contaminá-los, caso estes sejam de pequeno a médio porte, em razão da baixa capacidade de autodepuração desses corpos hídricos. Além de impactar negativamente os mananciais, põe em risco a vida das espécies aquáticas e causa impactos estéticos. A poluição de um rio pode contaminar as águas subterrâneas e comprometer os sistemas de água potável.
- **Irrigação** - Após tratamento adequado, o uso da água produzida para irrigação pode suplementar as reservas de água de regiões de baixo índice pluviométrico. É utilizado na Califórnia em uma região onde a média de chuvas se situa entre 100 e 200 mm por ano.
- **Água Potável** - A água produzida, para adequar-se ao uso como água potável, teria de ser submetida a tratamentos onerosos com vistas à eliminação de hidrocarbonetos, metais pesados e outras impurezas.
- **Descarte no Mar** - Tem sido feito até o momento, de acordo com critérios locais e, muitas vezes, não claramente definidos por órgãos governamentais. No mundo, companhias petrolíferas adotam suas próprias normas, as quais nem sempre são embasadas cientificamente. Tais procedimentos visam basicamente evitar possíveis efeitos visuais decorrentes do descarte.

A Poluição ambiental causado por águas de produção descartadas em outros receptores de água que não em mar aberto, é altamente dependente da quantidade, dos componentes, do ambiente receptor de suas características de dispersão. O tamanho do impacto só pode ser avaliado através de uma Avaliação de Impacto Ambiental ('Environmental Impact Assessment – EIA'). Entretanto, descarga em pequenos rios e corpos de água fechados, provavelmente necessita de cuidado especial.

A constante busca por novas tecnologias é fundamental para a preservação ambiental. Em alguns casos as indústrias patrocinam novos sistemas e técnicas inovadoras ou compram direitos de uso de novos sistemas através de licenças ou parcerias.

2.2. Metais Pesados

O termo *metal pesado* embora seja bastante conhecido, não possui uma definição própria, podendo ter diferentes significados de acordo com a área que se aplica como ecologia, oceanografia, química, tratamento de águas e efluentes. Como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa, como metal pesado. Enfim, o consenso a respeito dos metais pesados é que se trata de elementos associados à poluição e a alta toxicidade (Homem, 2001).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis biologicamente e nem quimicamente, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente (solo ou de sedimentos) onde manifestam sua toxicidade (Baird, 2002).

Pesquisa e dados recentes mostram que os níveis de metais pesados têm crescido acentuadamente em águas subterrâneas e superficiais, devido ao lançamento indiscriminado de efluentes oriundos da atividade industrial. Esta situação leva então à necessidade do desenvolvimento e melhoria de processos e técnicas que tratem com eficiência estes efluentes (Alves, 2007).

De acordo com Braga et al. (2002), todos os metais podem ser solubilizados pela água, podendo gerar danos à saúde em função de uma série de fatores, tais como, quantidade ingerida, sua toxicidade e seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos.

Os metais solubilizados na água provocam dois tipos básicos de comportamento em um organismo aquático: ou é sensível à ação tóxica de um determinado metal ou não é sensível, mas o bioacumula, potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco organismos situados no topo da cadeia. Segundo os autores, Braga et al. (2002), outro problema associado à presença dos metais é que, mesmo em pequenas concentrações, os metais podem gerar danos importantes aos organismos aquáticos ou ao homem. Em muitos casos, tais concentrações são inferiores à capacidade de detecção dos aparelhos utilizados nos laboratórios encarregados do monitoramento da qualidade das águas. Exemplos de metais de menor toxicidade, dependendo da concentração, são: o cálcio, magnésio, sódio, ferro, manganês, cobre e zinco. Alguns desses metais podem produzir certos inconvenientes para o consumo doméstico de água pela alteração de cor, odor e sabor que provocam.

Os metais pesados presentes nos efluentes oriundos da atividade industrial reduzem a capacidade autodepurativa das águas, pois também têm ação tóxica sobre os microrganismos responsáveis por essa regeneração, através da decomposição dos materiais orgânicos. Esses microrganismos são os responsáveis pela grande capacidade de recuperação das águas, através da decomposição que nelas são lançados (Fellenberg, 2003). Por estes motivos é muito importante a utilização de processos para reduzir ou remover metais como, cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel, zinco, e outros, presentes em efluentes industriais.

As maiores fontes antropogênicas de metais pesados no ambiente incluem extração de metais, processos de fabricação de peças metálicas, tintas, e pigmentos, indústria de petróleo cujos efluentes, águas de processo e utilidades, tem problemas com contaminação por metais pesados (Ouki & Kavannagh, 1999; Zambon, 2003).

Vários efluentes industriais contendo metais pesados têm sido descartados no meio ambiente. Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor (rios, mares e lagoas), ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica (aumento da concentração de poluentes ao longo da cadeia alimentar). Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em conseqüência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram na cadeia alimentar do ecossistema. Os metais podem estar presentes como íons-livres ou complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas.

De acordo com Braile & Cavalcanti (1979), a ocorrência natural de sais de metais pesados é muito rara, sendo a indústria a principal responsável por sua emissão nos cursos d'água. Este fato representa um perigo de primeiro grau, pois o comportamento dos metais não pode ser controlado na prática, haja visto que as intoxicações que eles provocam se desenvolvem lentamente, sendo muitas vezes identificadas só depois de anos.

Um dos principais problemas relacionados à água de produção é a contaminação dos aquíferos, responsáveis pelos sistemas de abastecimento de água potável. Como a maioria da água doce disponível no mundo está situada poucos metros abaixo da terra ou em rios e lagos, a maior parte dos aquíferos é alimentada pela infiltração que se origina na superfície, ficando, portanto sujeitos a poluição (Cavaco & Barros, 2005).

A água de produção é a água que contém quantidades variadas de sais e gases dissolvidos, sólidos em suspensão, componentes com metais pesados, componentes com algum nível de radiação, e altas concentrações de cloretos. Estes componentes a torna imprópria para consumo humano e animal, podendo ser encontrados ainda, altos níveis de gotículas de óleo suspensas ou emulsificadas na água.

O principal problema relacionado à presença de metais pesados deve-se a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. Diversos metais pesados podem ser encontrados na água produzida como: Bário, Manganês, Mercúrio, Cobre, Zinco, etc. Esses elementos podem ser extremamente tóxicos aos seres humanos.

2.3. Águas residuárias da indústria petrolífera

Os constituintes a ser tratada das águas residuárias dependem das características da matéria prima utilizada na indústria, como também dos processos utilizados pela indústria. Por exemplo, a água produzida ou água oleosa representa a maior parte dos resíduos do petróleo. (Costa, 2006).

Águas residuárias são águas que transportam uma quantidade apreciável de substâncias poluente que se não forem removidos podem prejudicar a qualidade das águas dos corpos receptores, comprometendo todo meio abiótico e biótico.

As principais atividades antropogênicas, que geram efluentes industriais, contendo concentrações significativas de metais pesados, são processamento ou produção de petróleo, petroquímica e produtos orgânicos fertilizantes, siderurgias e outros, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Presença de metais pesados em algumas fontes indústrias (Fonte: Santana, 2008 Apud Brandwein & Brookman, 1982).

	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Processamento ou produção petróleo	x	x	x		x	x	x	x
Petroquímica e produtos orgânicos	x	x		x	x		x	x
Fertilizantes	x	x	x	x	x	x		x
Siderurgia	x	x	x	x	x	x	x	x
Metais não ferrosos	x	x	x	x	x			x

Os efluentes industriais em geral são constituídos por uma complexa mistura de íons que no processo de adsorção competem entre si pelos sítios de ligação do material, desta forma é essencial a determinação da seletividade dos íons presentes em solução pelo material adsorvente, sendo o tempo de operação determinado pelo metal com menor afinidade presente na alimentação. De acordo com Volesky (1990) os íons que mais preocupam e representam um risco ambiental de acordo com o grau de toxicidade são, cádmio, chumbo, mercúrio, cromo, cobalto, cobre, níquel, zinco e alumínio.

2.4. Águas Produzidas

No segmento da exploração e produção de petróleo (E&P) a água produzida tem sido o maior volume fluxo de resíduos gerados pela operação de produção de óleo e gás e, portanto, um dos maiores entraves ambientais para a exploração de petróleo e gás natural (OGP, 2005). A disposição desse resíduo representa um desafio, tendo em vista o alto volume de água envolvido, bem como pela sua composição. A quantidade de água produzida está relacionada ao mecanismo natural ou artificial de produção e do estágio de vida do campo produtor.

O monitoramento do volume de água produzida e a composição, normalmente é realizada em instalações de produção individual. Como a água é um constituinte natural de todos os reservatórios geológicos contendo hidrocarbonetos, raramente há produção de petróleo e gás, sem a produção de água associada. Além disso, em muitos casos, a otimização de recursos requer a injeção de água no reservatório produtor. Esta água é finalmente produzida em conjunto com os hidrocarbonetos. Como resultado, cerca de 17 milhões de metros cúbicos de água é produzido diariamente em todo o mundo (*onshore e offshore*), junto com os 120 milhões de barris de óleo equivalente. Cerca de quarenta por cento da produção

diária de água (7 milhões de metros cúbicos) é descarregado no mar. (OGP, 2005, API, 2000; Veil, et al., 2004).

No Brasil o gerenciamento de águas é considerado um problema crítico para os campos maduros. Atualmente, a Petrobras reinjeta 80 % da água produzida nos campos onshore. No momento, a vazão de água produzida nos campos *onshore* é da ordem de 1,2 milhões de barris/dia, e a projeção para 2010 é de 1,8 milhões de barris diários de produção (Cordeiro, 2007).

Esta água produzida é composta por água de formação (a água presente naturalmente na formação geológica do reservatório), a água de injeção (água injetada previamente na formação do reservatório), pequenos volumes de água condensada (extração de gás) e oligoelementos de produtos químicos de tratamento (OGP, 2000).

A estrutura geológica mais simples onde o petróleo ocorre é chamada de formação produtora e os fluidos (óleo/ gás/ água) contidos em sua rocha porosa estão submetidos às mesmas condições de pressão. As formações produtoras podem ocorrer, dentro de uma mesma estrutura geológica, em varias profundidades formando um campo. Dentro de um campo, as zonas produtoras de gás, óleo e água, geralmente estão separadas de acordo com a densidade do fluido que a contém, podendo existir intercalação entre as mesmas (Júnior, 2001).

Água de formação é encontrada em reservatórios de hidrocarbonetos devido ao fluxo subterrâneo acima ou abaixo da zona de hidrocarbonetos, e fluxo dentro da zona de hidrocarbonetos, ou o fluxo, que é injetado no reservatório durante o processo de petróleo e gás E&P. A Figura 2.1 mostra uma rocha de reservatório de hidrocarbonetos típico com óleo, gás e água de formação presente.

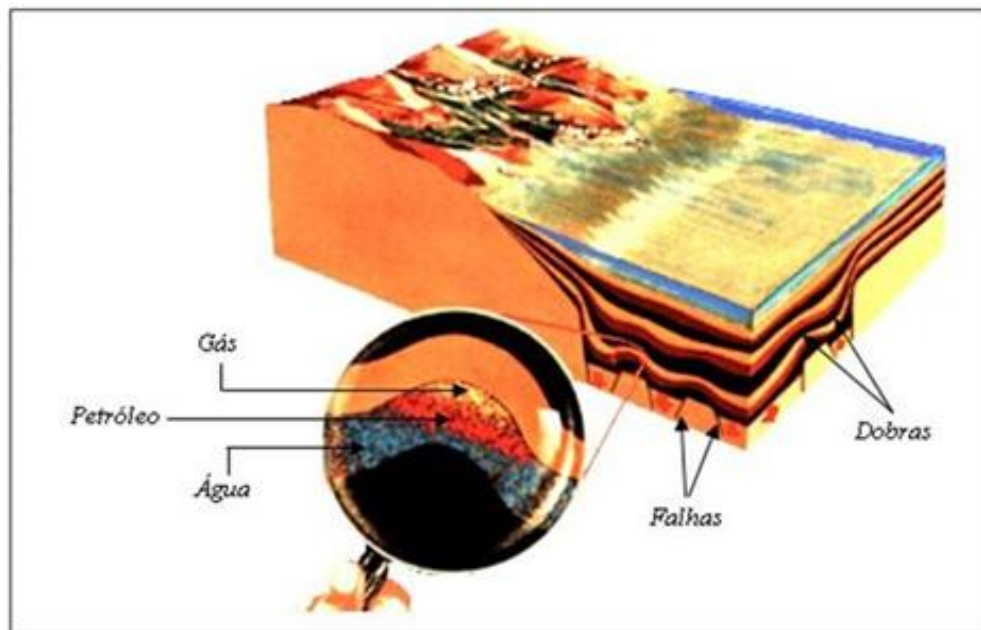


Figura 2.1. Bloco-diagrama mostra a acumulação dos hidrocarbonetos e água numa dobra de uma rocha reservatório (Domingos, 2003).

Nas rochas sedimentares que são portadoras, na sua porosidade, de hidrocarbonetos e água, ao sofrerem as modificações mecânicas (por exemplo, dobras, falhas e fraturas) as partículas de hidrocarbonetos, sendo mais leves que a água, há tendência a deslocarem-se para cima ou para os lados (migração) e a acumulem-se na parte superior da rocha.

Os hidrocarbonetos, uma vez formados na rocha-mãe, normalmente, migram para as rochas porosas e permeáveis, do tipo grés (areias consolidadas) e calcários, chamadas rochas reservatórios quando enquadradas por rochas impermeáveis, do tipo sal-gema e argilitos (argilas consolidadas) que impedem a migração, designadas por rochas de cobertura. Este conjunto reservatório-cobertura é designado por armadilha e é, geralmente, ocupado pelos aquíferos no seio dos quais se encontram o petróleo e o gás. No caso dos hidrocarbonetos serem compostos por gás e petróleo, o gás, menos denso, encontra-se por cima do petróleo, mais denso.

Os reservatórios são constituídos por rochas que apresentam vazios, poros e fissuras interligados e onde podem circular os hidrocarbonetos e a água. As suas características petrofísicas exprimem-se, fundamentalmente, em termos de porosidade e de permeabilidade, cujas relações são muitas vezes complexas (Domingos, 2003).

Em poços maduros, onde a pressão é insuficiente para fazer o petróleo jorrar de forma espontânea, deve-se injetar água para aumentar a pressão e, conseqüentemente, a produção de petróleo. Para manter a pressão quando o petróleo e o gás são extraídos do reservatório de hidrocarbonetos, a água é injetada de volta no reservatório quando o petróleo e gás são bombeados para fora. Injeção de água de volta para o reservatório serve também o propósito de completar o reservatório, forçando o restante do óleo subterrâneo para o poço. A água de formação, como água injetada também pode fluir através do reservatório de hidrocarbonetos e mais tarde ser extraída, como água produzida. Água injetada geralmente contém aditivos químicos utilizados no processo de produção de petróleo e gás. Aditivos utilizados no processo de produção incluem inibidores de corrosão e floculantes, biocidas, emulsificadores e clarificadores, juntamente com muitos outros solventes químicos. A Figura 2.2 mostra como água é injetada de volta para o reservatório subterrâneo de hidrocarboneto (Brown et al., 2009).

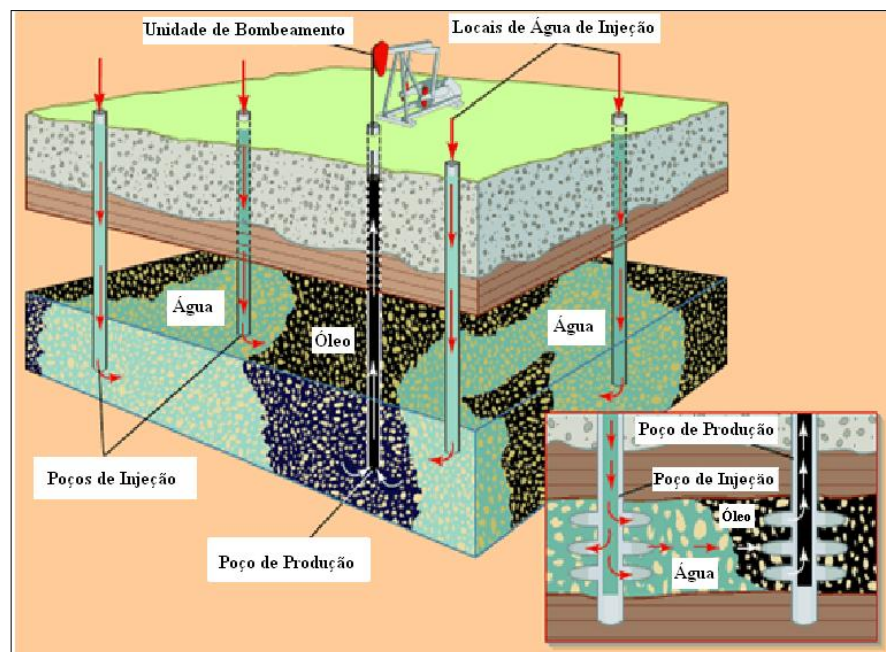


Figura 2.2. Injeção de água em um reservatório de hidrocarbonetos (Caudle, 2009)

A quantidade de água produzida associada ao óleo em campos maduros pode chegar a mais de 90 % da produção total dos poços (Thomas, 2001), no caso do Rio Grande do Norte onde grande parte dos campos são maduros. Além dos problemas logísticos gerados por tal quantidade de efluente ($100.000 \text{ m}^3/\text{dia}$), existe ainda o problema ambiental, pois esta água

passa por tratamento a fim de que possa ser descartada no mar. Desse modo, um grande volume de água é descartada, quando, na verdade, poderia ser reutilizada para diversos fins industriais. Para tanto, é necessário um tratamento adicional eficiente e barato. Essa água mesmo depois de tratada, como ocorre atualmente, não é reutilizada devido aos problemas de incrustação e corrosão que provoca em uma unidade industrial, já que a mesma apresenta, geralmente um mínimo de 1000 ppm de sais, além de metais pesados e compostos orgânicos.

As águas de produção estão presentes tanto nas operações *onshore* quanto *offshore* e são consideradas o rejeito de maior volume em toda a exploração e produção de petróleo, configurando-se assim como um grande problema ambiental, operacional e gerencial.

2.4.1. Constituintes da Água Produzida

As propriedades físicas e químicas da água produzida e o volume podem variar consideravelmente ao longo da vida de um reservatório, dependendo da localização geográfica do campo, a formação geológica com que a água produzida tem estado em contato durante milhares de anos, e do tipo de produto de hidrocarbonetos produzidos (OGP, 2005; Collins, 1975).

A composição química da água produzida é bastante variada e complexa, que inclui o óleo disperso, hidrocarbonetos dissolvidos, sais inorgânicos dissolvidos, metais pesados, compostos orgânicos, (compostos naturais), e vestígios de produtos químicos (desemulsificantes, inibidores de corrosão, agentes antiespumantes, etc.) adicionados a produção de petróleo ou água produzida durante a produção e tratamento (Stephenson, 1992; E&P Forum, 1994; Johnsen et al., 2004; Durell et al., 2004).

2.4.2. Compostos dissolvidos na água produzida

2.4.2.1. Compostos inorgânicos

Os compostos inorgânica da água produzida de um modo geral se assemelha aos da água do mar. A concentração de sais dissolvidos totais na água produzida pode variar de algumas gramas por litro, próximo as concentrações de saturação e com pH mais baixos, mas geralmente é mais elevada do que a água do mar de ambiente não contaminado (OGP, 2005; Johnsen et al., 2004).

As espécies inorgânicos mais abundantes são os íons cloreto, sódio, cálcio e magnésio, amônia e sulfetos. Essas espécies podem ser derivadas em parte de atividade microbiana nas linhas de produção. O mecanismo predominante de origem do sulfeto nas águas de produção pode ser da formação bacteriana redutora de sulfatos que não contém oxigênio (Neff, 2002). Embora a presença de amônia possa ser também de origem bacteriana, a origem desta espécie nas águas produzidas pode também ser dependente das condições geológicas da formação produtora (Gabardo, 2005). Os constituintes inorgânicos são rapidamente assimilados pela água do mar no ponto de descarga. Na Tabela 2.2 são apresentadas as concentrações de alguns dos principais constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar.

Tabela 2.2. Teores médios aniônicos da água produzida e água do mar

Íons (concentrações)	Água produzida		Água do mar
	Média mundial	Média do Mar do norte	Média mundial
Bicarbonato (mg/L)	771	615	28
Cloreto (g/L)	60,9	44,6	19
Sulfato (mg/L)	325	814	900
Sulfeto (mg/L)	140	-	-
Nitrato (mg/L)	1	1	0,67
Fosfato (mg/L)	0	0	0,09

FONTE: OGP, 2005

As águas produzidas podem apresentar, em sua composição, diferentes concentrações de cátions – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , entre outros – e ânions – Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , etc – sendo estes íons responsáveis pela potencial incrustação destas águas. Além desses íons, estas águas também contêm traços de metais pesados (Oliveira & Oliveira, 2000).

2.4.2.2. Metais pesados nas águas produzidas

As concentrações de metais nas águas produzidas de plataformas marítimas nos Estados Unidos variam por várias ordens de grandeza, dependendo da idade e das bacias geológicas partir da qual são produzidos petróleo e gás (Collins, 1975; Neff, 2002). A matriz química complexa, concentrada em sais, de grande parte das águas produzidas dificulta a quantificação acurada dos metais quando presentes em níveis de traços (Garbardo, 2005). A

Tabela 2.3 apresenta as concentrações dos diferentes componentes da água produzida e suas concentrações na água do mar. Dentro dos metais, o bário e zinco foram os metais com as maiores concentrações em relação à concentração de água produzida, com a da água do mar com as taxas de descarga de aproximadamente de 3.000 e 13.000, respectivamente.

Tabela 2.3. Composição típica da água produzido do campo de petróleo no Setor Norueguês do Mar do Norte, (Frost et al., 1998 Apud Ekins, 2005).

Fontes	Água do Mar Variação Média Und.			Água Produzida Variação Mediana Unid.			Taxa de Água Produzida: Água do Mar Média
Óleo disperso	-	-	-	15-60	44	mg/L	-
BTEX	-	-	-	1-67	6	mg/L	-
NPD	9-185	88	ng/L	0,06-2.3	1.2	mg/l	13,636
PAH	1-45	22	ng/L	130-575	468	µg/L	21,173
Ácido orgânico (<C6)	-	-	-	55-761	368	mg/L	-
Fenol (C0-C4)	-	-	-	0.1-43	8	mg/L	-
Bário (Ba)	22-80	29	µg/L	0.2-228	87	mg/L	3,000
Cádmio (Cd)	4-23	10	ng/L	0.5-5	2	µg/L	211
Cobre (Cu)	20-500	240	ng/L	22-82	10	µg/L	42
Mercúrio (Hg)	1-3	2	ng/L	<0.1-26	1.9	µg/L	950
Chumbo (Pb)	20-81	31	ng/L	0.4-8.3	0.7	µg/L	23
Zinco (Zn)	0.3-1.4	0.6	µg/L	0.5-13	7	mg/L	12,727
Ferro (Fe) ¹	1.8	1.8	µg/L	0.1-15	4.3	mg/L	2,389
				4.5-6	5.25	mg/L	2,917
Rádio (²²⁶ Ra)				1.66	1.66	Bq/L	
Rádio (²²⁵ Ra)	Concentrações de água de mar não disponível			3.9	3.9	Bq/L	Concentrações de água de mar não disponível
Manganês (Mn)				0.1- 0.5	0.45	mg/L	não disponível
Berílio (Be)				0.02	0.02	mg/L	
Níquel (Ni)				0.02-0.3	0.14	mg/L	
Cobalto (Co)				0.3-1	0.35	mg/L	
Vanádio (V)				0.02-0.5	0.24	mg/L	

Um grande número de componentes da água produzida são considerados potencialmente tóxicos, segundo Frost et al., (1998) Apud Ekins et al., (2005) os metais pesados (arsênico, chumbo, cádmio, cobre, cromo, mercúrio, níquel, zinco), teor de hidrocarbonetos totais (THC), incluindo compostos aromáticos (HPAs, BTEX e naftaleno),

ácidos orgânicos e fenóis, alquilfenóis - dois grupos, C1, C3 e C4-C9 são substâncias que causam efeitos potenciais a longo prazo.

A maioria das águas produzidas, gerada a partir da costa marítima e poços de gás tem maior salinidade do que a da água do mar. Com base nas análises disponíveis, os metais também podem estar presentes em concentrações substancialmente mais elevadas do que na água do mar (Middleditch, 1981). Concentrações de arsênio, mercúrio, chumbo e zinco em águas produzidas gerada no Golfo do México foram registradas em níveis tão elevados como 31, 28, 0.2, e 3.600 ppb, respectivamente (Neff, 2002).

2.5. Legislação ambiental para descarte de água produzida

No mundo atual prima-se pela preservação ambiental, portanto é de suma importância reduzir a quantidade, ou melhorar a qualidade dos efluentes descartados nos corpos receptores. O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida, geralmente é avaliado pela toxicidade de seus constituintes, e pelos compostos orgânicos e inorgânicos (Oliveira & Oliveira, 2000).

No Brasil e em vários países, a legislação ambiental regula o descarte de efluentes sobre corpos d'água limitando a carga poluidora lançada de acordo com o tipo de uso estabelecido para a água do corpo receptor (classe da água).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente através de uma nova resolução N° 397/2008 que altera os valores dos padrões de lançamento para algumas substâncias ambos do Art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA n°357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Na Tabela 2.4 estão apresentados os valores máximos permissíveis de alguns metais para o lançamento de efluentes em condições padrões de lançamentos.

Tabela 2.4. Valores máximos permissíveis de alguns metais (Fonte: Resolução CONAMA Nº 397 /2008).

LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Zinco total	5,0 mg/L Zn

No Brasil o único parâmetro regulamentado por órgãos de legislação CONAMA 393/2007 para água produzida é o de teor de óleos e graxos e além de parâmetros de monitoramento para esse tipo de efluente, que prevê o descarte com concentração média mensal 29 mgL^{-1} de óleos e graxas, com valor máximo diário de 42 mg/L , a concentração deverá ser determinada pelo método gravimétrico. No caso para metais pesados a regulamentação brasileira não impõe limites específicos para o descarte das plataformas de produção. Os requerimentos legais a serem cumpridos para a emissão de efluentes se encontram prescritos pela resolução CONAMA 357/2005, art. 34., os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis. De acordo com a resolução (CONAMA 357/ 2005) a quantidade máxima de Cobre e Zinco nos efluentes de qualquer fonte poluidora não devem ultrapassar o valor de $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ e $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ respectivamente para que possam ser descartados nos corpos d'água.

As legislações que regulamentam o descarte da água produzida no mundo variam de país para países, porém a maioria dos países especifica as concentrações médias mensais, geralmente na faixa de 30 a 40 mg / L, mas com um grau muito maior de variabilidade para os máximos diários 20-100 mg / L. Várias convenções têm sido realizadas para regulamentar o descarte de águas produzidas em mares regionais. Apesar de internacionais estas convenções formam a base legal para as regulamentações regionais de cada país.

Na nova regulamentação também está previsto que os operadores de plataformas realizarão o monitoramento anual da água produzida a ser descartada nas plataformas, dos seguintes parâmetros: metais pesados, radioisótopos, HPAs, BTEXs, Fenóis, THP, COT; pH, temperatura, salinidade, nitrogênio amoniacal e também ensaios de toxicidade crônica com organismos marinhos padronizados.

O Brasil é o país mais rigoroso em qualidade de descarte de água. A situação da produção em terra, especialmente no Nordeste, é crítica em relação às águas produzidas: em 5000 poços de petróleo (cerca de 70% do total de poços existentes no Brasil) com produção de 100 mil barris/dia de óleo, a produção de água é de aproximadamente 400 mil barris/dia, contendo metais pesados, H₂S e sais diversos (Bylaardt et al., 2006).

2.6. Mecanismos de adsorção

O mecanismo de adsorção tem sido utilizado como um processo físico-químico durante muitos anos, no entanto o desenvolvimento da tecnologia para aplicação em processos industriais, como purificação e separação, é bastante recente.

O processo foi desenvolvido baseado na utilização de leito fixo e fluidizado, colocando o sólido adsorvente em contato com uma alimentação de líquido ou gás. Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Logo após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCabe et al., 1985).

A grande vantagem que a adsorção possui quando comparada com outros processos de separação, reside no fato de esta apresentar uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético. O primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de separação utilizando adsorção é, geralmente, a escolha do material adsorvente, ou até mesmo, o desenvolvimento de um adsorvente adequado para a separação desejada. Este material deve possuir uma elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada e de maneira econômica (Ruthven, 1984).

Na adsorção, deve-se considerar a natureza física e química do composto de interesse, que determinará a seletividade do processo, e a taxa com que este composto é adsorvido em relação aos outros componentes da mistura.

A adsorção é um fenômeno que ocorre basicamente pela transferência de um ou mais constituintes (adsorbato) presentes em uma fase fluida (adsortiva), migrando para uma fase sólida chamado de adsorvente. Ao entrar em contato com os sítios ativos do adsorvente, as moléculas do adsorbato são aderidas espontaneamente à superfície do material sólido, conforme as interações moleculares entre as moléculas do adsorbato e os constituintes que formam o adsorvente em busca de estabilização energética.

A interação entre o soluto e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido, como mostrado na Figura 2.3.

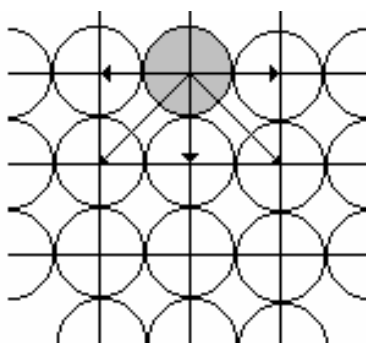


Figura 2.3. Representação esquemática da energia superficial de um sólido

Embora o mecanismo que explique esta concentração de moléculas sobre um sólido não esteja perfeitamente elucidado, sabe-se que ele resulta da ocorrência de forças não balanceadas na superfície do sólido, do tipo das descritas por Van der Waals, que retém determinada espécie química por um tempo finito. É um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema (Ruthven, 1984).

O processo de adsorção depende de vários fatores, tais como:

- Estrutura molecular ou natureza do adsorvente (área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material);
- Natureza e a concentração do adsorbato (da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade)
- Condições de adsorção (temperatura, pH , velocidade de agitação e relação sólido-fluído) (Foust, 1982).

Outro importante fator é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (Mckay, 1996; Cooney, 1999).

O mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas (McKay, 1996):

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme“ líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios superficiais externos. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

2.6.1. Tipos de interações de Adsorção

A adsorção é classificada de acordo com os tipos de interações que ocorrem durante o processo de atração entre o adsorbato e o adsorvente. Desta forma, podem-se distinguir dois tipos de adsorção: adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção) (Ciola, 1981). Contudo, estas duas categorias podem ocorrer simultaneamente ou podem aparecer processos de adsorção intermediários (Ruthven, 1984).

A adsorção química caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido, ocorrendo liberação de calor, semelhante aos valores liberados em uma reação química. A existência de uma energia de ativação, em razão da reação química, e o alto valor da entalpia, contribui para que a dessorção de uma molécula quimicamente adsorvida aconteça lentamente (Silva, 2008).

Na adsorção física os componentes são retidos na superfície do sólido, onde as interações são devido à ação das forças de Van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), entre o fluido e o sólido, por serem interações de fraca intensidade e mantendo através destas, o equilíbrio de adsorção o processo pode ser revertido mais rapidamente. Uma das principais vantagens deste tipo de adsorção é a reversibilidade do processo, ou seja, é possível recuperar os componentes adsorvidos em sua forma original pelo mecanismo de dessorção (Ciola, 1981; Figueiredo & Ribeiro, 1987).

As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção são mostradas na Tabela 2.5 (Ruthven, 1984; McKay, 1996).

Tabela 2.5. Principais características adsorção física e da adsorção química

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

FONTE: Ruthven, 1984

De acordo com Cavalcante Jr. (1998), a contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre as moléculas do adsorbato dependerão do sistema adsorvente/adsorbato. Como este tipo de adsorção em que este trabalho é envolvido, algumas características mais relevantes dessa são apresentadas a seguir:

- O fenômeno é geral e pode ocorrer em qualquer sistema sólido-fluido, devido à ocorrência de certas interações moleculares, surgindo de propriedades geométricas ou eletrônicas particulares do adsorvente e/ou adsorvato;
- A perturbação no estado eletrônico do adsorvente e do adsorvato é mínima;
- As espécies adsorvidas são quimicamente idênticas àquelas que estão na fase fluida, dessa forma, a natureza química do fluido não é alterada pela adsorção e, subseqüentemente, pela dessorção.

Com o desenvolvimento tecnológico e os estudos dos processos de adsorção, as possibilidades de aplicações deste fenômeno aumentaram significativamente, sendo empregados em diversas áreas da indústria e do meio ambiente com apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Principais áreas de aplicações do processo de adsorção (Dabrowski, 2001).

APLICAÇÕES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	ÁREA DE ATUAÇÃO
Industrial	Separação e purificação de gases e misturas; purificação de água e recuperação de solventes
Ambiental	Tratamento de água residual; controle de poluição global e produção de água potável.

Existe um grande número de adsorventes comerciais, entre os quais se incluem adsorventes tradicionais como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado e, também, como recentes desenvolvimentos, citam-se aluminossilicatos cristalinos, zeólitas, argilas e diatomita. No entanto, há diferenças fundamentais entre estes materiais, levando a significativas diferenças nas propriedades de adsorção e que são de fundamental importância na escolha do adsorvente. Entre as propriedades que afetam as características de adsorção podem-se citar: tamanho médio de poros, distribuição de tamanho dos poros e afinidade química.

2.6.2. Isotermas de adsorção

Na concepção do projeto de colunas a ser utilizada no processo de adsorção ou na seleção do melhor sólido adsorvente é necessário ter conhecimento sobre os dados de equilíbrio, obtidos através das isotermas de adsorção.

Segundo McCabe et al., (1985), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas de adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorvato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original.

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas de curvas, que caracterizam um processo específico de adsorção, sendo elas apresentadas na Figura 2.4.

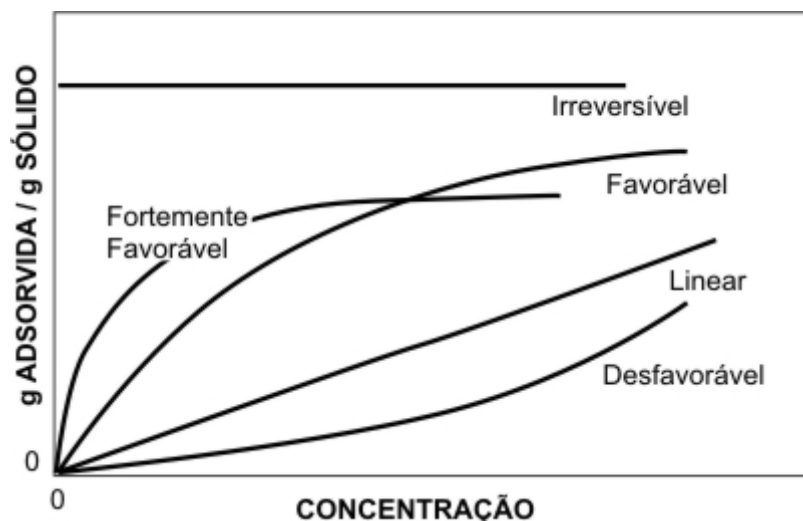


Figura 2.4. Isotermas de Adsorção (McCabe et al., 1985).

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção.

As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido.

As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis, devido a sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações e devido a isso, desenvolvimento de longas zonas de transferência de massa no leito.

Isotermas desfavoráveis são raras, mas muito importantes para entender o processo de regeneração, isto é, transferência de massa do sólido de volta para a fase fluida, quando a isoterma é favorável (McCabe et al., 1985).

As isotermas podem ser representadas através de modelos teóricos, empíricos ou por combinação destes, que por equações relacionam a massa adsorvida com a concentração do adsorvato restante na fase fluida. Os modelos mais utilizados pelos autores são os de Langmuir e Freundlich.

2.7. Perda de carga em coluna de percolação

A perda de carga ou queda de pressão é influenciada por parâmetros como: velocidade do fluido, tamanho da partícula adsorvente e dimensões da coluna. Dentre as varias equações propostas para representar a perda de carga ao longo de colunas adsorptivas, uma das mais utilizadas e a Equação de Ergun citada por Ruthven (1984).

Possibilita também, a determinação experimental de algumas propriedades relativas a meios porosos, tais como: porosidade de leito fixo, densidade aparente de leito, diâmetro médio de partículas e esfericidade de partículas.

Atualmente a Equação de Ergun é um dos modelos usado e aceito para a previsão da perda de carga (pressão) em leitos fixos. É utilizado amplamente e sem restrições de número de Reynolds, tanto para leitos de partículas uniformes quanto não uniformes, e até mesmo para misturas de diversos tamanhos de partículas.

O valor da perda de carga em leito fixo foi obtido pela Equação (2.1):

$$\frac{\Delta P}{H_L} \cdot \frac{D_p}{\rho v_s^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)} = \frac{150(1 - \varepsilon)}{Re} + \underbrace{175}_{\text{perdas cinéticas}} \quad (2.1)$$

onde ΔP é a perda de carga total do leito, ε a porosidade do leito, D_p o diâmetro das partículas, Re o número de Reynolds, ρ a massa específica do fluido, v_s a velocidade superficial do fluido, e H_L altura do leito.

O número de Reynolds para escoamentos em leito fixo é calculado pela Equação (2.2):

$$Re = \frac{2}{3} \frac{\rho v_s D_p}{(1 - \varepsilon)\mu} \quad (2.2)$$

onde, μ é a viscosidade do fluido.

A porosidade pode ser definida pela esfericidade (ψ) da partícula a partir da Equação (2.3):

$$\varepsilon = 1,1 \exp(-1,08\psi) \quad (2.3)$$

sendo que a esfericidade é definida pela Equação (2.4):

$$\psi = \frac{\text{área externa de uma esfera com volume igual ao da partícula}}{\text{área externa da partícula}} \quad (2.4)$$

2.8. Adsorção em coluna de percolação

O estudo de adsorção em sistemas de leito fixo reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente, enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (Kleinübing, 2006).

Dentro dos métodos, o processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado e tem muitas vantagens: pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de metais na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (Kleinübing, 2006). Algumas literaturas têm reportado a remoção de metais pesados em colunas de leito fixo, utilizando vários tipos de adsorventes (Moslehi & Nahid, 2007).

Segundo McCabe et al. (1985), a operação em sistemas de leito fixo é econômica e fácil de ser projetada, devendo ser considerado que a concentração varia com o tempo e a posição no leito. Uma das suas vantagens é a sua eficiência no mecanismo de transferência de massa, sendo sua desvantagem o impedimento de aplicação de soluções contendo material particulado ou alta concentração de sólidos em suspensão devido à obstrução do meio poroso e formação de canais preferenciais no leito. O escoamento descendente do fluido de alimentação é usado quando o adsorvente é muito frágil ou quando pode provocar a fluidização das partículas e o atrito destas com a parede da coluna. O fluxo ascendente é

geralmente utilizado para minimizar estes efeitos de caminhos preferenciais que poderiam surgir devido à aceleração causada pela força da gravidade sobre o fluido.

Sistema de adsorção que operam em leito fixo ou em leito fluidizado requer informações da zona de transferência de massa (*ZTM*), cujo estudo é realizado por meio de curvas de ruptura experimentais que são obtidas através da concentração de saída em função do tempo (Borba, 2006).

O comportamento da curva de ruptura pode ser detalhado conforme a Figura 2.5, que mostra uma coluna em quatro estágios de tempo e abaixo sua respectiva curva de ruptura, para um sistema de fluxo descendente de alimentação.

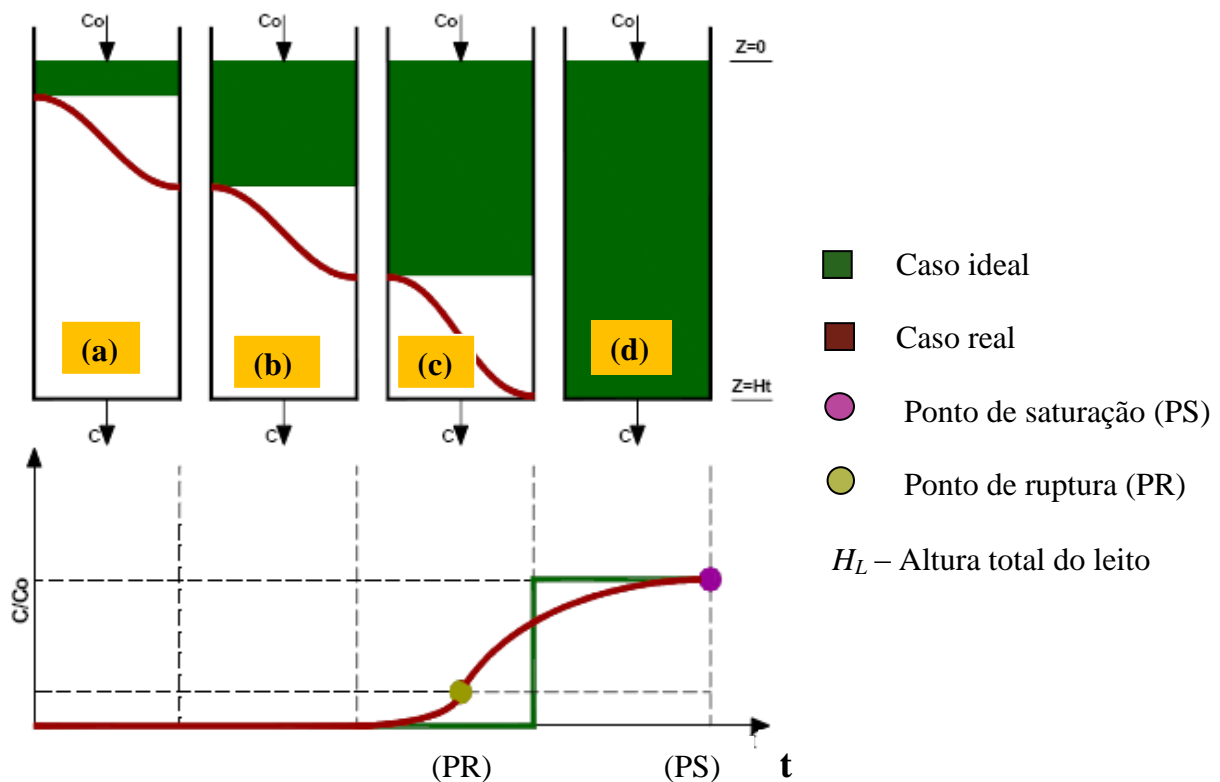


Figura 2.5. Curva de ruptura (*breaktroungh*) para coluna de leito fixo em função do tempo (Borba, 2006).

Na Figura 2.5 apresenta o comportamento da *ZTM* considerando o caso ideal e o real. No caso ideal analisado, a *ZTM* é nula, na parte superior da coluna o adsorvente encontra-se saturado, isto é, nesta região não ocorre mais o processo de adsorção. No caso real, existe uma região no interior da coluna em que ocorre uma variação significativa da concentração de soluto, definida como zona de transferência de massa (*ZTM*), na qual o soluto está sendo

transferido para o adsorvato, isto é, onde ocorre a adsorção. Sendo assim, na Figura 2.5a, todo o soluto que entra na coluna é rapidamente adsorvido.

O início da *ZTM* pode ser chamado de frente de adsorção e com o decorrer do processo toda esta região vai deslocando-se para partes inferiores do leito e diminuindo seu tamanho (Figura 2.5b). Enquanto a frente de adsorção não atingir o final da coluna, o fluido obtido na saída da mesma terá a concentração do soluto aproximadamente igual a zero, indicando que todo o adsorvato ficou retido no leito. Uma vez que a frente de adsorção tenha alcançado o final do leito (Figura 2.5c) será detectada pela primeira vez a presença de soluto no fluido de saída e quando a concentração de saída (C) atingir 5% da concentração inicial alimentada (C_0) considera-se este ponto como sendo o ponto de ruptura.

Em seguida a concentração passa a crescer acentuadamente até C/C_0 atingir 0,5 (50%). Após um período de tempo, a adsorção de soluto pelo sólido praticamente não ocorre, devido a todos os sítios ativos disponíveis estarem preenchidos para a adsorção, fazendo com que o fluido de saída e a alimentação do sistema tenham concentrações praticamente iguais ($C/C_0=1$), indicando a exaustão ou ponto de saturação do leito (Figura 2.5d).

2.8.1. Cálculo da Capacidade de Adsorção em coluna

O cálculo da capacidade de adsorção em colunas de leito fixo pode ser obtido através de um balanço de massa na coluna, e monitorando a concentração na saída da coluna em função do tempo.

A representação do esquema da curva de ruptura Figura 2.6 mostra as regiões utilizadas para os cálculos da capacidade total e útil de adsorção.

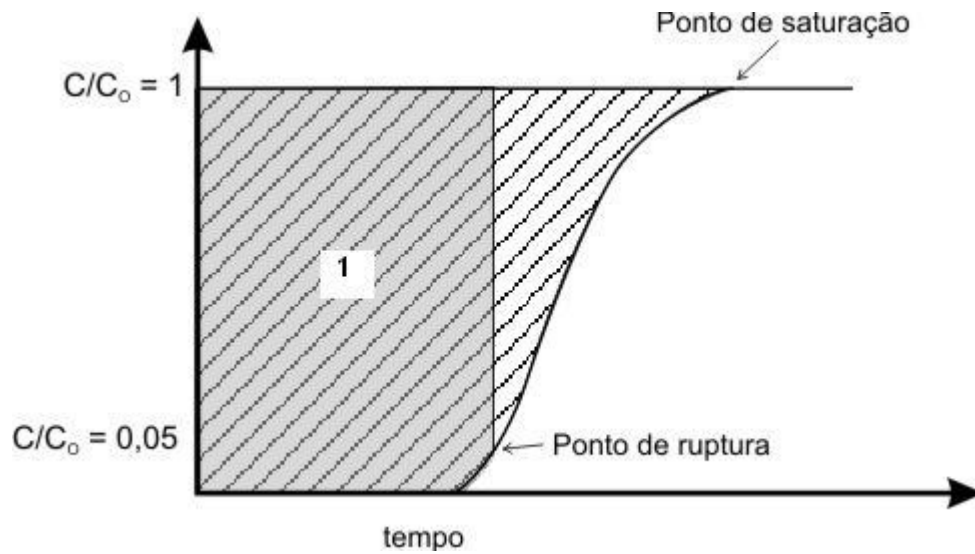


Figura 2.6. Representação esquemática de uma curva de ruptura (Melo, 2007).

A capacidade útil de adsorção (m_u) é obtida a partir de um balanço de massa na coluna, utilizando as curvas de ruptura até o tempo na qual a razão $C/C_0=0,05$ representa a quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura, sendo proporcional a área acima da curva até esse ponto (região 1 da Figura 2.6). A Equação (2.5) permite a obtenção de m_u .

$$m_u = \frac{C_o \cdot Q}{1000 \cdot m_D} \int_0^{t_{5\%}} \left(1 - \frac{C(t)}{C_o}\right) dt \quad (2.5)$$

Do mesmo modo, a capacidade total de remoção (m_t) pode ser obtida através das curvas de ruptura até o ponto de saturação da coluna, considerando para o cálculo a área total acima da curva (região hachurada da Figura 2.6), que é proporcional a quantidade total de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente. A capacidade total de remoção (m_t) pode ser obtida pela Equação (2.6).

$$m_t = \frac{C_o \cdot Q}{1000 \cdot m_D} \int_0^t \left(1 - \frac{C(t)}{C_o}\right) dt \quad (2.6)$$

onde,

C_o é a concentração da solução de alimentação (mg/L);

Q é a vazão volumétrica da solução de alimentação (mL/min);

m_D é a massa de adsorvente (seco) (g);

$C(t)$ é a concentração de soluto na saída da coluna (mg/L),

$t_{5\%}$ é o tempo no ponto de ruptura (min),

t é o tempo do ensaio (min).

O formato “S” da curva de ruptura relaciona os efeitos da transferência de massa, ou seja, quanto mais aberto e longo esse formato, maior a resistência à transferência de massa. Esta resistência pode ser quantificada pelo valor de ZTM , podendo ser determinada através do cálculo dos tempos equivalentes a capacidade útil da coluna (t_u) e a capacidade total até a saturação da coluna (t_t), obtidos por um balanço de massa na coluna e calculados pelas Equações (2.7) e (2.8), respectivamente. O valor de ZTM é então obtido pela Equação (2.9).

$$t_u = \int_0^{t_{5\%}} \left(1 - \frac{C(t)}{C_o}\right) dt \quad (2.7)$$

$$t_t = \int_0^t \left(1 - \frac{C(t)}{C_o}\right) dt \quad (2.8)$$

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) \cdot H_L \quad (2.9)$$

sendo: H_L a altura total do leito.

A ZTM depende do equilíbrio, pois sofre influência da temperatura, da concentração inicial, da vazão volumétrica e das taxas de transferência de massa intra e interpartícula (McCabe et al., 1985). Macroscopicamente, um aumento da vazão resulta em uma diminuição do tempo de resistência do fluido no leito, ou seja, o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, caracterizando uma baixa utilização da capacidade do leito. É esperado microscopicamente que o aumento da vazão possa diminuir a resistência à difusão no filme externo sem alterar a difusão dos íons no interior da partícula (Kleinübing, 2006).

2.9. Adsorventes

Os adsorventes são em sua maioria materiais bastante porosos, é importante que os mesmos proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa, sendo que a adsorção ocorre nas paredes dos poros ou em locais específicos dentro das partículas, chamados de sítios de adsorção. Muitos tipos de sólidos são utilizados para adsorção tanto de fase líquida quanto vapor, porém, adsorventes com poros grandes são preferidos para o uso com líquidos (McCabe et al.,1985). Dentre os adsorventes promissores utilizados em processos de remoção ou minimização de constituintes que podem gerar danos ambientais, destacam-se a diatomita.

2.9.1. Diatomita

A diatomita é uma rocha, é conhecida também como diatomácea, é um material de origem sedimentar, constituída de acumulação de carapaças ou frústulas de algas diatomáceas microscópicas, que se fossilizaram desde o período Pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura. Estes sedimentos tanto podem ser de origem marinha como de água doce, sendo que de origem marinha são mais espessos. No Brasil, esses depósitos formaram-se em épocas recentes e são encontrados, principalmente, em ambientes de água doce (Santos, 1975; Melo, 1989; Carvalho, 2000, França & Luz, 2002).

Em 1975 Moreira relacionou 166 espécies e 23 gêneros de diatomáceas nas diatomitas e concluiu que as diatomitas se formaram em ambientes de água doce, não havendo ingresso marinho durante a acumulação das mesmas.

Segundo Abreu (1973) as diatomitas encontradas no nordeste brasileiro foram formadas em lagos pleistocênico, onde se deu intensa deposição de carapaças silicosas de diatomáceas, geralmente associadas a espículas de esponjas de água doce, também silicosas. A estrutura em carapaças das diatomitas é um resultado de um processo conhecido como pseudomorfismo onde a matriz orgânica, constituída pelas algas diatomáceas, sofre um processo de substituição por sílica, originando uma matriz mineral.

Sua microestrutura é formada de sílica amorfa hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com cerca de 3 a 10% em peso de água intercrystalina ou opalina e impurezas como quartzo, óxidos de ferro, alumínio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, matéria orgânica, entre outros (Horn & Veiga, 1980). A diatomita se caracteriza por apresentar baixa densidade aparente, pulverulento, alta

abrasividade, propriedades isolantes, apresentando no estado bruto cores variadas do branco, ao cinza, de acordo com o teor de matéria orgânica (Melo, 1989).

A diatomita tem uma combinação única de propriedades físicas e químicas (alta porosidade, alta permeabilidade, pequenos tamanhos de partículas, grande área de superfície, baixa condutividade térmica e inércia química) que o tornam adequado para uma ampla gama de aplicações industriais. Essas aplicações vão desde agente filtrante no processamento de alimentos líquidos e fluidos químicos (Inglethorpe, 1993) a isolante, e adsorção de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, bem como um adsorvente para resíduos indústrias e derramamentos de óleo (Khraisheh, et al., 2004; Meesuk et al., 2008). Apesar da diatomita ter uma combinação única de propriedades físicas e químicas, a sua utilização como adsorvente no tratamento de águas residuais não tem sido estudado intensivamente. (Al-degs *et al.*, 2001).

As propriedades da superfície de diatomita, como hidrofobia, solubilidade, carga, acidez, troca iônica e capacidades de adsorção, são altamente reguladas pela presença de água, que é parcialmente estruturalmente ligado à malha de cristal da diatomita, formando grupos ativos de hidroxila sobre ele (Yuan et al., 2004).

As análises químicas das diatomitas, de acordo com suas especificações, possuem uma variação de 58 a 91 % de sílica amorfa, complementada com Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 e uma combinação em torno de 3,5 a 8,5 % de água e óxidos. A maioria das diatomáceas apresenta tamanho entre 4 e 500 μm , bem como existem mais de 12.000 espécies diferentes, exibindo uma estrutura dilatada e superfície irregular (Souza, et al., 2003). É freqüente nas diatomitas, principalmente nas recentes, a presença de materiais terrígenos (argilas) e de matéria orgânica. A qualidade dos depósitos diatomitíferos é definida utilizando um critério básico a partir da presença de três classes como o de sílica, argilas e matéria orgânica: a classe A - com boa qualidade, com composição química próxima ou dentro dos padrões internacionais; classe B - com aproveitáveis por beneficiamento; e a classe C - com sedimentos diatomitíferos de aproveitamento antieconômico para beneficiamento, visando o mercado mais nobre (agente filtrante, isolante, etc).

Na Tabela 2.7 estão apresentados os limites qualitativos para a classificação de diatomita.

Tabela 2.7. Classificação dos tipos de diatomita em função de sua composição química (Vidal et al., 2005)

Tipo	Silica Amorfa %	Argilas %	Matéria Orgânica
A	> 60	≤ 25	≤ 15
B	51 -60	26 -35	16 – 30
C	≤ 50	> 35	> 30

As propriedades físico-químicas estão relacionadas de forma intrínseca com a morfologia das carapaças, textura, empacotamento, natureza da superfície de sílica e impurezas sólidas (Vidal et al., 2005). As características principais estão assim especificadas:

- Dureza (escala Mohr): 1,0 a 1,5 em função da porosidade das partículas microscópicas;
- Peso específico: 1,90 a 2,35 g/cm³, quando calcinada oscila de 0,20 a 0,50 g/cm³; Massa específica relativa: 2,10 a 2,30 g/cm³;
- Densidade aparente: 0,12 a 0,5 g/cm³ quando calcinada;
- Sistema cristalino: amorfo;
- Ponto de fusão: 1400 °C a 1650 °C;
- Solubilidade: insolúvel em ácidos, com exceção do hidrófluorídrico (HF);
- Condutividade térmica: baixa em virtude da baixa porosidade de 0,49 a 0,77 Kcal/h.cm.°C;
- Massa específica real: 2,1 a 2,3 g/cm³;
- Porosidade: 80 a 90 %, quando o material é compactado sem compressão.

Em face de sua diversidade de aplicações, em níveis significativos, as estatísticas nacionais revelam que 53 % da produção de diatomita do país se destinam a filtrantes, 40 % a isolantes e 7 % a carga industrial ou enchimento. A comercialização de diatomita é feita, usualmente, em três modalidades distintas: natural, calcinada e fluxo calcinada, sabendo-se que, do ponto de vista industrial, a mais utilizada é o fluxo da calcinação (Vidal et al., 2005).

No Brasil, a ocorrência de diatomita, na grande maioria dos depósitos, encontra-se em lagoas, distribuídas predominantemente na faixa costeira, com dimensões e formas bastante variadas, podendo também ocorrer no leito dos rios, estuários e enseadas marinhas, em quase

todo o território nacional, sendo que as reservas mais importantes encontram-se no Bahia, Rio Grande do Norte, Ceará (França & Luz, 2002).

2.9.1.1. Situação da produção econômica da diatomita

A produção mundial de diatomita apresentou um leve incremento em relação ao ano anterior 2006, atingindo cerca de 2.204 mil toneladas. Os Estados Unidos continuam liderando o mercado produtor e consumidor mundial de diatomita, com uma produção estimada em torno de 830 mil t/ano, representando um acréscimo de cerca de 4 % na produção e consumo em relação ao ano anterior. Isso corresponde a, aproximadamente, 37,7 % da produção mundial. A extração da diatomita americana é toda feita a céu aberto, sendo a Califórnia e Nevada seus principais estados produtores (Klein, 2007).

Em 2007, o valor estimado da comercialização de diatomita beneficiada foi da ordem de US\$ FOB 183 milhões. O uso final para a diatomita continua sendo a filtração (inclusive purificação de cerveja, vinho, licores, óleos, graxas etc.) com 60 %, e os outros como Cimento Portland 20 %; carga (fillers) 10 %; absorventes 5 % e outros (principalmente fabricação de cimento e isolamento térmico) 5 %.

Os recursos mundiais de minérios de diatomita são suficientes para suprir uma necessidade futura do mercado mundial. No Brasil, a diatomita ocorre em quase todos os estados litorâneos, e em se tratando de reservas oficiais (medidas + indicadas), inclusive reavaliadas, estima-se que as mesmas sejam da ordem de 2,5 milhões de toneladas. As reservas brasileiras estão assim distribuídas: Bahia, 1.165 mil t (44%), Rio Grande do Norte, 993 mil t (37,4 %), Ceará, 439 mil t (16,5 %).

A produção estimada de minério de diatomita, em 2007, sofreu uma redução de, aproximadamente, 10 % em relação ao ano anterior (9.638 toneladas em 2007 contra 10.753 em 2006). Em termos de produção nacional ficou assim distribuída: a Bahia contribuiu com 9.180 toneladas, representando mais de 95 % da produção total; O Rio Grande do Norte, que havia contribuído com menos de 0,5 % da produção em 2006 sofreu um aumento significativo, ficando com uma produção correspondendo a pouco menos de 5 %. A produção de diatomita beneficiada e comercializada apresentou uma redução de quase 40 % em relação ao ano anterior (5.555 toneladas em 2007 contra 8.968 em 2006). O estado da Bahia foi novamente o destaque na produção de beneficiados de diatomita, participando com quase

97% da produção total. Dados estatísticos sobre a produção, importação, exportação, consumo, e preços são mostrados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Principais estatísticas do Brasil referentes à diatomita.

Discriminação			2005 ^(r)	2006 ^(r)	2007 ^(p)
Produção	Diatomita Beneficiada	(t)	7.670	8.968	5.555
Importação	Diatomita e substituto	(t) (10 3 US\$-FOB)	24.259 11.001	24.331 10.685	29.599 14.178
Exportação	Diatomita e substituto	(t) (10 3US\$-FOB)	5.374 1.775	5.897 2.366	5.098 2.246
Consumo Aparente ⁽¹⁾	Diatomita Beneficiada	(t)	26.555	27.402	30.056
Preços	Diatomita Beneficiada ⁽²⁾	(US\$/t FOB)	453.48	439.15	479.00
	Diatomita Beneficiada	(US\$/t FOB – BA)	488.00	488.00	777.79

FONTES: DNPM ano base 2007.

(1) Consumo Aparente = Produção + Importação - Exportação;

(2) Preços Médios Base Importação (primários e manufaturados);

(p) Dados preliminares;

(r) Revisado

As importações de diatomita, tanto primária quanto manufaturada e incluindo seus substitutos feitos pelo Brasil cresceram, em volume, 29.599 toneladas no ano de 2007, sofrendo um acréscimo de 16,5 % em relação ao ano anterior.

Em 2007 as exportações brasileiras de diatomita (manufaturados) sofreram uma redução superior a 15 % (4.883 toneladas em 2007 contra 5.771 em 2006). As exportações de bens primários continuaram crescendo, aumentando em quase 70 % (214 toneladas em 2007 contra 126 em 2006), destinadas para: Paraguai (60 %), Chile (20 %), Argentina (11 %), Peru (5 %), Bolívia (4 %). Dentre os manufaturados, ocorreram exportações para: Argentina (67 %), Bolívia (17 %), Paraguai (15 %), Colômbia (1 %) (Klein, 2007).

Muitos dos estudos com diatomitas no Brasil envolvem pesquisas físicas, químicas, localização de jazidas, extração, beneficiamento, comercialização e aplicações (Abreu, 1973). Há, entretanto, estudos mais antigos envolvendo microscopia óptica de diatomitas. Estudos

atuais têm sido realizados com microscopia eletrônica de varredura, descrevendo a morfologia de carapaças de diatomáceas brasileiras.

Dentre os minerais os que ganham destaque na aplicação no meio ambiente, as zeólitas, vermiculita, bentonita, carvão mineral, turfa e diatomita, dentre outros como adsorventes alternativos para garantir um efluente limpo dentro dos padrões de qualidade em vigor (Pinto, 2001).

2.9.1.2. Extração e Processamento no Brasil

No Brasil, a extração de diatomita é normalmente feita a céu aberto. A sua exploração é muito rudimentar, devido o difícil acesso às jazidas, por esse motivo a sua extração é feita com o auxílio de pás e enxadas para a remoção da matéria orgânica e vegetação, presente na superfície (Batista, 1983).

No nordeste brasileiro, geralmente a diatomita ocorre em lagoas, em alguns lugares a lavra é feita por mergulhadores, com o auxílio de pás ou rebaixamento do lençol freático. A diatomita retirada abaixo da lâmina d'água é colocada em barcaças e transportada para a superfície. A seguir, esse material é seco ao sol, antes de ser processado. Observa-se, que a ocorrência da diatomita em camadas intercaladas de cores diferentes, escuras e mais claras. Nas camadas mais escuras, a diatomita ocorre com argila e material orgânico (raízes e outros restos vegetais). As camadas mais claras são constituídas basicamente de diatomita e algumas vezes ocorrendo com lentes de areia (França, et al., 2005, 2008).

No rebaixamento do nível freático, a preparação da frente de lavra se inicia com a retirada da vegetação e da matéria orgânica, presente na superfície da jazida. Esse material é colocado em um bota-fora e preservado para futura reabilitação da área minerada. A diatomita é lavrada de forma manual, com o auxílio de pás e colocada com água em tanques agitados (*blunger*) para formação de uma polpa. A seguir, esta é bombeada para tanques de decantação feitos de alvenaria de tijolos, onde se separa a argila da diatomita (França & Luz, 2002).

De acordo com Breese (1994) a diatomita ocorre em camadas espessas, feita em bancadas que variam de 1,5 a 15 m de altura. Exemplos de lavra subterrânea são poucos e podem ser encontrados na Europa, África do Sul e Ásia; no caso de a diatomita ocorrer em lagos, à lavra é por dragagem. Como a diatomita é um sedimento fácil de quebrar, não é necessário o uso de explosivo e o seu desmonte é feito com o auxílio de pá escavadeira. A

diatomita desmontada é carregada em caminhão fora de estrada e transportada para a área de estocagem da diatomita crua, para posterior processamento.

O processamento da diatomita desenvolvido pela CETEM foi realizado em testes de bancada e planta piloto conduzido através de: desagregação da diatomita, matéria orgânica e remoção de argila, filtração, secagem e calcinação (Millqvist et al., 2002).

A Figura 2.7 apresenta um fluxograma de beneficiamento de diatomita (França & Luz, 2002; Millqvist et al., 2002).

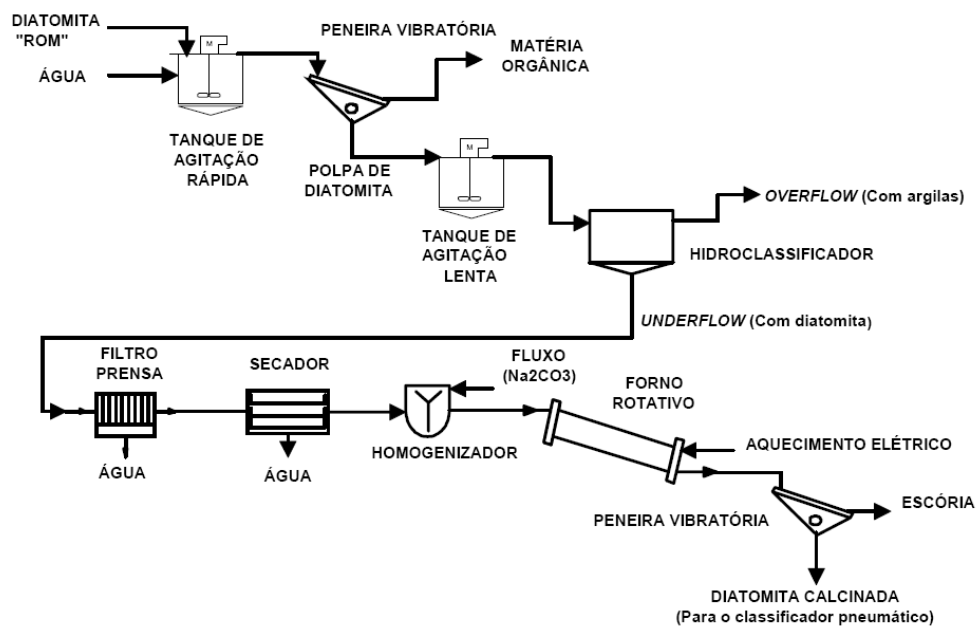


Figura 2.7. Fluxograma da usina piloto de processamento de diatomita.

2.9.1.3. Processo de produção de diatomita em escala industrial.

O processamento de diatomita é feito geralmente perto da mina para reduzir o custo de transportar até 65 % de água, mas o custo de entrega de energia (energia elétrica e combustível) para o local é uma questão a considerar. Processamento tipicamente envolve uma série de moagem, secagem, promove várias etapas de redução de tamanho e operações de calcinação, utilizando ar aquecido para o transporte e classificação dentro da fábrica (Dolley, 2003).

Em geral, o processo de produção de diatomita em escala industrial é descrito conforme ao esquema da Figura 2.8.



Figura 2.8. Esquema do processo de produção de diatomita em escala industrial (Fonte: SE- Secretaria e Economia, 2006).

2.9.1.4 - Descrição do processo de diatomita industrial

Mina: Geralmente é mina em céu aberto, nesta etapa, remove o material da decapagem, removido e limpo o material encontrado sobre o local e, em seguida, a extração do mineral. A diatomita pura é transportada para a fábrica ou o armazenamento em pilas, geralmente contendo 40 % de umidade, em alguns casos chega a 60 %.

Britagem Primária: A primeira etapa de esmagamento de diatomita natural é geralmente através de moinhos de martelo para conservar a estrutura das diatomáceas. Este processo é para desagregar os materiais diferentes e remover a diatomita

Secagem / Moagem: Nesta fase, reduz o tamanho das partículas. A secagem e moagem são realizadas simultaneamente e as partículas suspensas de diatomita são transportadas em um fluxo de gases quentes. Os secadores são utilizados para reduzir a umidade até 15 %. Os secadores operam em uma escala de temperatura 70 °C a 430 °C.

Classificação: As partículas suspensas deixar o secador e passam através de uma série de ventiladores, ciclones e separadores de um filtro. Estas operações sequenciais separam o pó em diversos tamanhos removendo as impurezas e rejeitando a água absorvida. Os produtos de diatomita naturais são secos, moídos e classificados usando ciclones e ventiladores e posteriormente são ensacados e enviados.

Calcinação (com fluxo): O ajuste do tamanho das partículas é pela adição de um fluxante entre 2 e 8 %, geralmente de carbonato de sódio, cloreto de sódio ou hidróxido de sódio, antes da calcinação. O fluxante adicionado agrega as partículas de diatomita e aumentando o tamanho das partículas, permitindo assim um aumento da vazão durante a filtragem do líquido. Os produtos resultantes são chamados de "fluxo calcinado". A calcinação com fluxante produz uma substância branca, colorida por conversão de ferro de um complexo de silicato de sódio e alumínio de ferro antes de sua conversão em óxido. A temperatura atinge até 1.200 °C.

Calcinação (sem fluxo): A diatomita natural é calcinada através calcinadores, com ou sem fluxo. A temperatura típica de operação de calcinação oscila entre 650 °C e 1200 °C produzindo grandes partículas com poros grandes e pequenas áreas superfícies; ajuste da distribuição de tamanho de partícula. Para graus calcinados diretamente, o pó é aquecido em grandes calcinadores rotativos. A fusão e aglomeração forma grupos de diatomáceas. A oxidação do ferro dá uma coloração rosada. Parte da sílica amorfa se transforma sílica cristalina.

Moagem: O material existente no forno é ainda moído para obter um produto de tamanho mais fino de pós, do que aqueles previamente obtidos de acordo com especificações do mercado.

Classificação: o material produzido da moagem é novamente classificado de acordo com as especificações do mercado, ou seja, separar a poeira em vários tamanhos e remoção de impurezas.

Embarque do Produto Final: O produto final pode ter diferentes tamanhos e cores (cinza, rosa e branco) de acordo com as necessidades dos clientes. É colocado em sacos e transportado.

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da Arte

Neste capítulo é feita uma abordagem do estado da arte do material diatomita, desde a lavra, processamento, caracterização e aplicação para remoção de íons metálicos.

3.1. Histórico

O interesse sobre terras diatomáceas é reportado há muitas décadas para muitas aplicações, tendo sido as jazidas mapeadas em todo globo.

A Diatomita pertence ao grupo de materiais com suporte de sílica. Diatomita tem sua origem de rocha sedimentar de silício, composta principalmente de esqueleto fossilizado de diatomáceas, planta aquática unicelular relacionada com as algas, durante os períodos terciários e quaternários (Souza, 1973).

Diatomita é um material natural formado a partir de restos de diatomáceas, que cresceram e foram depositados em mares ou lagos. Os depósitos minerais de algas diatomáceas, aqueles explorados comercialmente estão restritos relativamente a uma idade moderna, a partir do Mioceno. Depósitos mais antigos sofreram processos tectônicos, trazendo alterações da textura e da fase cristalina do mineral. Sílica amorfa, um constituinte de frustulas diatomácea, é o principal componente da diatomita, também podem estar presentes quantidades variáveis de outros materiais (óxidos metálicos, argila, carbonatos e matéria orgânica. A precipitação química e o contato atmosférico, juntamente com as condições ambientais, são fatores determinantes para a natureza e importância do teor de impurezas de uma jazida (Mendioroz et al., 1989).

Produtos diatomitas são usados em uma variedade de formas, tais como o reforço, enrijecimento e endurecimento da matéria orgânica, reduzindo a aderência entre superfícies sólidas, aumentando a aderência, a viscosidade, os efeitos do surfactante, efeitos hidrofóbicos, absorventes, catalisadores (Zhaolun et al., 2005).

Diatomita é abundante em muitas áreas do mundo e tem características físicas únicas, tais como a alta permeabilidade e porosidade entre 35-65 %, pequeno tamanho de partícula, baixa condutividade térmica e densidade e alta área superficial. As propriedades da superfície

de diatomita, tais como hidrofobia, solubilidade, carga, acidez, troca iônica e capacidades de adsorção, são altamente reguladas pela presença de água, que é parcialmente estruturalmente ligado à malha de cristal da diatomita, formando grupos ativos de hidroxila sobre o mesmo (Yuan et al., 2004).

3.2. Processamento e Caracterização

Mendioroz et al., (1989) relata um estudo feito através da análise termogravimétrica de 12 amostras de depósitos de diatomita diferentes da Espanha. A termogravimétrica mostrou ser um método eficiente e rápido para diagnóstico mineral. As formas das curvas TG revelaram o conteúdo de carbonato de sódio e o de sílica das amostras de diatomita.

Melo (1989) estudou o processo de calcinação de algumas diatomitas do Rio Grande do Norte/Brasil utilizando fluxante Na_2CO_3 e NaCl para uso como auxiliar de filtração no refino de açúcar. As diatomitas foram do município de Nísia Floresta, Ceará-Mirim e Maxaranguape. As amostras brutas foram secas ao sol e submetida por 2 horas à temperatura de 110°C . O processo de calcinação foi feito variando as concentrações de fluxante em 1 %, 3 %, 5 % para Na_2CO_3 e 5 %, 10 % e 50 % para NaCl , nas temperaturas de 700 e 850°C por 3 horas. As amostras brutas e calcinadas foram submetidas à caracterização como análise química, densidade aparente, área de superfície, porosidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), revelando elevados teores de sílica e baixo teores de Al, Fe, Ca, Mg, apresentando contaminação por quartzo e caulinita. O aumento de temperatura de 700 para 850°C aumentou os poros e diminuiu o tempo de filtração, o que contribuiu para melhoria do índice de filtrabilidade. Na calcinação a 850°C , com 5 % de fluxante (Na_2CO_3) foi observada um pouco de redução na área de superfície, apresentando reflexões características de cristobalita- α .

Fuya et al., (1995) relataram que, amostras diatomita retiradas da Península Leizhou foram estudadas por análise química, ATD, TG, DRX, IR, MEV e Espectroscopia de energia Raios X. O estudo mostrou que os gêneros e espécies de diatomáceas e de seus conteúdos orgânicos variam com a profundidade enterrada, de *Melosira* para *Stephanodiscus* e depois *Cyclotella*. Várias impurezas nas amostras, tais como o quartzo, caulinita e montmorilonita indicam diferentes ambientes sedimentares.

França & Luz, (2002) estudaram o melhoramento do processo de beneficiamento da diatomita da Bahia, especificamente do município de mucugê/BA. Os resultados dos ensaio de sedimentação demonstraram que o tempo de sedimentação necessário para separação da diatomita da argila foi menor do que 10 horas. A diatomita estudada por métodos de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), revelaram a presença de sílica, quartzo e caulinita, como também a predominância de carapaças das algas diatomáceas de formato navicular, na composição química obtiveram os teores de sílica amorfa, de quartzo e de caulinita, bem como de Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Estudou no tratamento por calcinação as variáveis como a temperatura (faixa de 800 a 1000 °C) e a adição de fluxante carbonato de sódio (Na_2CO_3 : 0, 2, 3 e 4 %), sendo primordial para as propriedades da diatomita calcinada como: diâmetro médio de partículas, alvura, taxa de filtração e porosidade.

Souza et al., (2003) estudaram as características físico-químicas e morfológicas do material diatomáceo bruto, obtida de uma lagoa de água doce (Campos dos Goytacazes-RJ). Os resultados revelaram uma morfologia tubular para o material diatomáceo. Este material é constituído basicamente por sílica e caulinita, bem como apresenta um tamanho de frústula acima de 15 μm . Os resultados obtidos indicaram que o material diatomáceo tem potencial para beneficiamento.

Existem vários métodos para modificar as características da superfície de diatomita para diversos fins. A purificação de diatomita por HCl e a calcinação de diatomita foram aplicados para tornar a diatomita mais inertes e usar a diatomita tratada como suporte de filtração. Nesses processos, o desaparecimento dos grupos OH na superfície da diatomita tem um efeito negativo sobre a área de superfície (Goren et al., 2002; Khraisheh et al., 2005).

Wang et al., (2009) investigaram a estrutura de alguns diatomitas chinesas, revelando nos espectros IR bandas associada ao Si-O e ligações Al-O. O tratamento com ácido e a calcinação levaram a uma mudança no tamanho, distribuição de tamanho e estrutura dos poros.

Ediz et al., (2010) examinaram a calcinação e características de filtragem de diatomita com a finalidade de determinar a eficiência de filtração das amostras de diatomita. Para este propósito o minério de diatomita foi calcinado a 1000 °C, a fim de melhorar as características de material para uso na filtração. As características físicas, químicas, térmicas e micro-estruturais da diatomita bruta e as calcinadas foram então determinadas para comparação com os auxiliares de filtração comerciais atualmente utilizados.

Silva et al. (2009) mostraram resultados de caracterização de duas amostras de diatomita do município de Rio do Fogo em Barra de Punaú, no Estado do Rio Grande do Norte, apresentando cor branca e creme após calcinação. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C, apresentam resultados de Difração de Raios X, análise química, densidade aparente, BET e MEV. A diatomita creme apresentou maior densidade aparente com 0,4 g/cm³, enquanto que a de cor branca apresentou 0,3 g/cm³. Para o resultado de perda ao fogo a diatomita creme possui maior porcentagem de perda em relação à branca. O ensaio BET demonstrou uma redução significativa da área específica com aumento de temperatura, sendo que a amostra branca teve maior redução. Com os resultados apresentados é possível identificar a potencialidade deste mineral no Estado e buscar novas aplicações.

3.3. Adsorvente para remoção de metais pesados

Adsorção é considerada por ser um processo particularmente competitivo e eficaz para a remoção de traços de metais pesados. Em princípio, qualquer material sólido, com uma estrutura microporosa pode ser usado como um adsorvente, por exemplo, ossos e carvão, argilas, óxidos de ferro, zeólitas naturais e sintéticos, peneiras moleculares e carvão ativado (Huang & Blankenship, 1984).

A propriedade mais importante de qualquer adsorvente é a área de superfície e estrutura. Além disso, a natureza química e polaridade da superfície do adsorvente podem influenciar as forças atrativas entre o adsorvente e adsorvato. A estrutura altamente desenvolvida de carvão ativado permite a utilização ampla como um meio de adsorção para um grande número de materiais orgânicos e inorgânicos, incluindo traços de concentrações de metais pesados. O carbono ativado, entretanto, não é adequado nos países em desenvolvimento, devido aos elevados custos associados à produção e regeneração (Panday et al., 1985).

Dentro da literatura, muitos processos de tratamento têm sido propostos para a remoção de metais pesados. A precipitação química, filtração por membranas, troca iônica, e adsorção de carbono ativado são alguns dos métodos mais comumente usados para o tratamento e eliminação de resíduos contendo metais (Orhan & Buyukgungor, 1993; Yadava et al., 1991).

O chumbo, cádmio, zinco e cobre são considerados importantes contaminantes. Chumbo e seus compostos desempenham um papel importante nas atividades industriais, incluindo o fabrico de tintas, baterias de armazenamento e aditivo na gasolina. Cádmio e zinco são usados como revestimentos protetores para ferro e aço, enquanto que o cobre na produção equipamentos e materias elétricos. O cádmio entra no sistema principalmente através da absorção no intestino grosso e é depositado no fígado e rins. A maioria dos compostos de zinco não tem propriedades tóxicas, mas o cloreto de zinco é altamente corrosivo para a pele, olhos e aparelho respiratório (Holliday & Park, 1998).

Ridha et al., (1998) descreveu a primeira determinação das características físico-químicas e as propriedades da superfície de baixa densidade do silicato marroquino natural, da família diatomitas. Estudando a adsorção de íons Ag^+ em solução aquosa nesta diatomita, obteve associação ao modelo de Langmuir.

Sistemas de adsorção estão rapidamente ganhando destaque como processos de tratamento que produzem água de boa qualidade com um baixo teor de compostos orgânicos dissolvidos e inorgânicos. Tecnologias de Sorção, incluindo a adsorção física e química, e troca iônica, têm o potencial para tratar a água e resíduos industriais (Walker & Weatherley, 1999).

Uma ampla revisão foi apresentada por Bailey et al., (1999) mostrando diversos materiais utilizados para a adsorção de diversos elementos e substâncias a partir de água e efluentes, quer na sua forma natural (cru) ou modificados (química ou térmica), apresentando resultados bastante promissores, incluindo a casca, a quitosana, zeólita, argila, turfa, algas, biomassa entre outros. As maiores capacidades de adsorção relatadas para o cádmio, cromo, chumbo e mercúrio são os seguintes: 1587 mg Pb / g de lignina, de 796 mg Pb / g quitosana, 1123 mg Hg / g quitosana, 1000 mg Hg / g polyethylenimine reticulada (CPEI) de algodão, 92 mg Cr (III) / g quitosana, 76 mg Cr (III) / g de turfa, 558 mg Cd / g quitosana, e 215 mg Cd / g de algas.

A remoção de metais pesados de águas residuais industriais é considerada uma importante aplicação de processos de adsorção usando um adsorvente apropriado. Há um interesse crescente no uso de material de baixo custo disponível comercialmente para adsorção de metais pesados. A Jordânia tem grandes depósitos de terra diatomácea e como resultado, a pesquisa mostrou a sua viabilidade como uma alternativa de baixo custo para substituição ao carvão ativado (Al-Qodah, 2000).

A utilização de materiais alternativos de baixo custo para a remoção de metais pesados é necessária. Materiais como turfa ativado e argila (Brown et al., 2000) quitina e quitosana têm sido testados como adsorventes potencial de remoção de metais pesados (Rae & Gibb, 2003).

Nas últimas décadas, o fenômeno da poluição da água têm se tornado cada vez mais frequentes e graves. Hidrocarbonetos de petróleo representam uma das categorias mais comuns de poluentes das águas subterrâneas que são encontrados em muitos lugares contaminados, tornando as águas superficiais e/ou subterrâneas impróprias para muitos usos (incluindo potável), devido à sua toxicidade e/ou propriedades cancerígenas. Poluentes inorgânicos, nomeadamente de íons de metais pesados, constituem uma classe importante de contaminantes da água. A maioria dos metais pesados é conhecida por serem tóxicos e agentes carcinogênicos e, quando descarregados de águas residuais, representam uma séria ameaça para a população humana. Atualmente, muitas indústrias utilizam metais pesados no processamento de material bruto e, conseqüentemente, a descarga de tais metais em organismos aquáticos e fontes de água potável começaram a ser rigorosamente controlado (Dantas et al., 2001).

Obanijesu et al., (2007) desenvolveram um coluna de leito empacotado em escala piloto para investigar as influências dos parâmetros de processo e suas interações sobre a recuperação de metais a partir de água produzida com material de diatomáceas. O sistema de coluna foi desenvolvido utilizando uma coluna inoxidável de 366 milímetros com diâmetro interno de 244 milímetros e espessura de 2 mm, com o tempo de operação de 8 horas, sendo a taxa do fluxo de água foi de 162,5 kg/m²/min. Os resultados obtidos mostram que a taxa de fluxo, tempo de residência, concentração da carga de metais e geometria do leito empacotado influenciou significativamente a eficiência do reator na recuperação de metal, devendo ser considerados na concepção de um sistema para larga escala. Foi encontrado um tempo de residência de duas horas para recuperação de metal, sendo de 60 % para a resina de troca iônica, 76 % para material de diatomácea e 80 % para carvão ativado. O presente estudo também revelou que o material de diatomáceas pode ser regenerado e utilizado muitas vezes como adsorventes convencionais ou resinas de troca iônica em processo de purificação de águas residuais, bem como processos de recuperação de metal. A aplicação do reator de leito

empacotado utilizando material diatomáceo é recomendada economicamente para produção em larga escala e baixo custo de recuperação de metais, em águas produzidas oriundas de processamento de petróleo e gás natural.

Moslehi & Nahid (2007) estudaram a remoção de metais pesados de águas residuais foram investigados usando diatomita bruta e modificada de minas iranianas. A modificação de diatomita foi feita por impregnação da superfície diatomita com 0,35 g de óxido de manganês em 1g de diatomita. As medições de superfície para Mn diatomita mostraram um aumento de 2,2 vezes, portanto, maior capacidade de remoção de metais pesados. Os resultados da remoção mostraram um aumento na capacidade de adsorção, que foi para Pb^{2+} cerca de 40 mg/g, para Ni^{2+} cerca de 34 mg/g e Cu^{2+} cerca de 33 mg/g. A qualidade da filtração de diatomita foi significativamente melhorada com modificação da superfície de óxido de manganês.

Capítulo 4

Metodología experimental

4. Metodologia experimental

Neste capítulo, é feita uma descrição geral dos materiais e dos equipamentos utilizados nos estudos dinâmicos, como também os procedimentos e metodologia adotada para realização de ensaios dinâmicos de adsorção, realizados em coluna de leito fixo, medidos através da análise das curvas de ruptura “*breakthrough*”.

4.1. Materiais

4.1.1. Adsorvente

O material diatomáceo utilizado neste trabalho foi proveniente do município de Macaíba-RN, sendo o mesmo processado através das etapas descritas no fluxograma da Figura 4.1, ou seja, lavra, sedimentação para remoção de argila, secagem e calcinação, visando à obtenção do produto final “diatomita” com propriedades que proporcionem uma melhor condição adsorvente para metais pesados como Cu, Zn, dentre outros.

4.1.2. Reagentes analíticos

A solução salina sintética contendo os íons metálicos de Mg, Na, Ca, Cu e Zn, foi preparada a partir de seus respectivos sais, adquiridos todos da marca VETEC de pureza (P.A.): sulfato magnésio ($MgSO_4$), sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de cálcio ($CaSO_4$), sulfato de cobre ($CuSO_4$) e sulfato de zinco ($ZnSO_4$). A água ultrapura utilizada no procedimento foi obtida através do sistema purificador do tipo Millipore Milli-Q.

Carbonato de Sódio Anidro (Na_2CO_3), de marca MERCK foi utilizado como fluxante na preparação da calcinação.

4.1.3. Equipamentos

Na Tabela 4.1 são citados os principais equipamentos utilizados durante o procedimento experimental, bem como o fabricante, modelo e emprego principal.

Tabela 4.1. Equipamentos utilizados durante o procedimento experimental.

EQUIPAMENTO	FABRICANTE	MODELO	UTILIZAÇÃO
pHmetro	Tecnal	TEC - 2	Ajuste do pH da solução
Peneira tipo “Tyler”	Telastem	Granutest	Análise granulométrica
Mufla	<i>SP Labor</i>	SP-1200D	Secagem de material e de adsorvente (calcinação)
Balança Analítica	Marte	AI - 200	Pesagem de reagentes e de adsorvente
Espectrofotométrico de Absorção Atômica	VARIAN	SpectrAA-10 PLUS	Concentração de metais da solução
Cronômetro	LISVTAR	Digital	Medir o tempo da coleta da solução

4.2. Métodos

4.2.1. Descrição do procedimento para obtenção e processamento da diatomita

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processamento da diatomita utilizado no presente trabalho, mostrando desde a lavra até o processo de calcinação para melhorar as características como adsorvente.

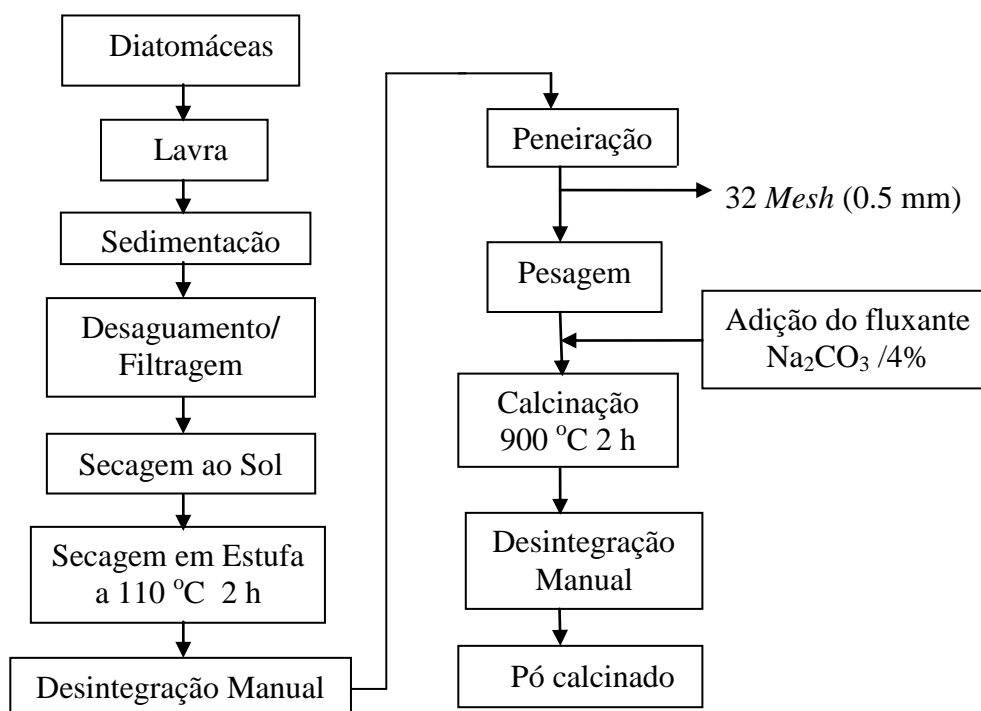


Figura 4.1. Fluxograma do processamento da diatomita bruta

A lavra da diatomita crua, “in natura”, com uma umidade que varia de 30 a 60 % foi feita em céu aberto com auxílio de pás na margem da lagoa, sendo a secagem prévia feita ao sol de forma a reduzir os custos de produção.

No processamento da diatomácea primeiro foi removida a matéria orgânica e vegetação, na superfície do solo, como são ilustrados na Figura 4.2.



Figura 4.2. (a) Matéria orgânica e vegetação na superfície do solo, (b) Remoção da Matéria orgânica e vegetação

No segundo momento a diatomácea foi misturada com água (1:1 kg/L) em um agitador a 1000 rpm, durante 2 minutos, para formação de uma polpa. O resto de material orgânico existente na polpa foi removido utilizando uma peneira de 10 *mesh* (1.7 mm) do tipo “Tyler”. Em seguida, foi desaguado em um recipiente de 10 litros para sedimentação durante 24 horas. O sobrenadante contendo argila e matéria orgânica foi extravasado pela ação da gravidade para outro recipiente e o material decantado, constituído principalmente de diatomita, foi coletado, apresentado na Figura 4.3.

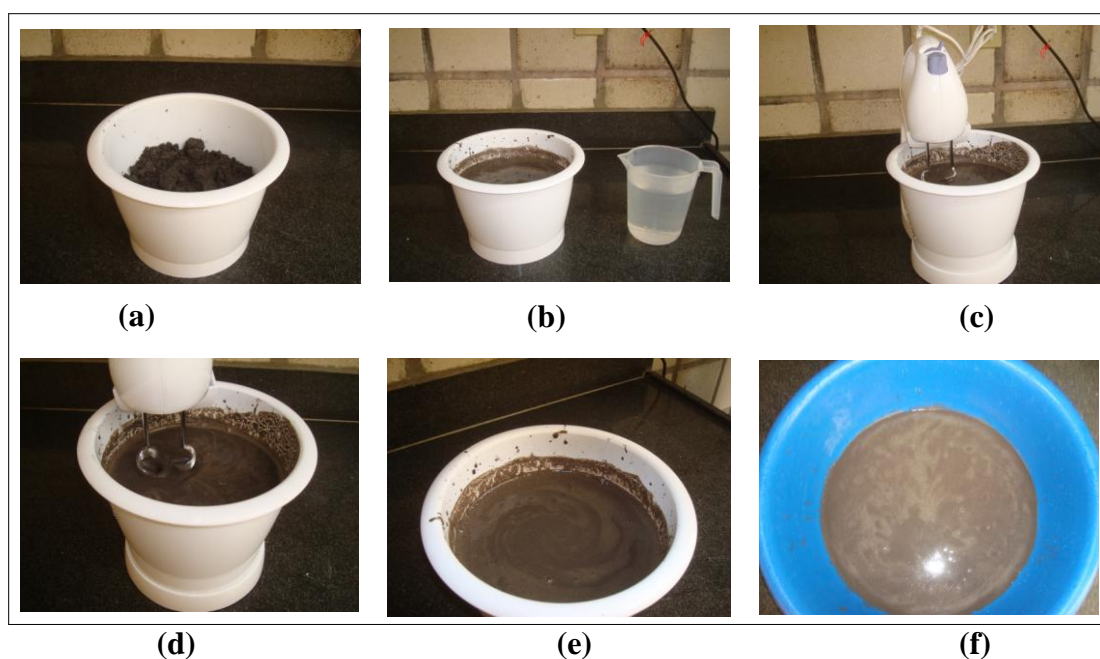


Figura 4.3. Seqüência esquemática do processamento da diatomita bruta: a) Material bruto, b) Adição de água, c) Agitador (batedeira), d) Agitação automática, e) Polpa, f) Sedimentação.

O sedimento (diatomita) foi filtrado e seco ao sol, sendo depois desidratado em estufa a 110 °C por 2 horas, promovendo a remoção de umidade. Após o resfriamento, foi desintegrado com almofariz e peneirado (32 *mesh* (0.5 mm), sendo em seguida submetida à calcinação em um forno mufla (temperatura 900 °C, 2 h), efetuando principalmente a eliminação da matéria orgânica fina contida na diatomita como mostra a Figura 4.4.

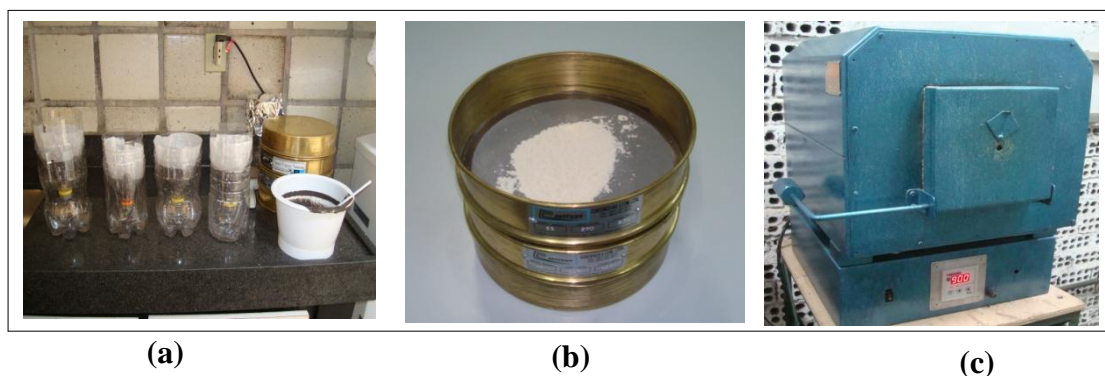


Figura 4.4. a) Filtragem, b) Peneiramento, c) Forno para secagem e calcinação

Foi também preparado o adsorvente (diatomita) adicionando-se o fluxante (Na_2CO_3) na concentração de 4 % (m/m) (França et al, 2002), sendo em seguida calcinado nas mesmas condições anterior (Essas condições temperatura e a quantidade de fluxante promovem a aglomeração das partículas e aumenta ainda mais a porosidade do material adsorvente preparado). Depois de calcinada e desintegrada a amostra de diatomita foi selecionada entre um conjunto de peneiras tipo “Tyler” 32 (0.5 mm) e 270 mesh (0.053 mm), sendo este material utilizado para compor a coluna de leito fixo. Uma amostra do material obtido foi utilizada para fins de caracterização.

As diatomitas obtidas nas formas *in natura*, calcinada sem fluxante e calcinada com fluxante foram utilizadas para compor o leito adsorvente das colunas utilizada nos ensaios dinâmicos de adsorção para cobre e zinco contidos em uma solução de água produzida sintética de referência. A Figura 4.5 mostra o aspecto físico das diatomitas obtidas.

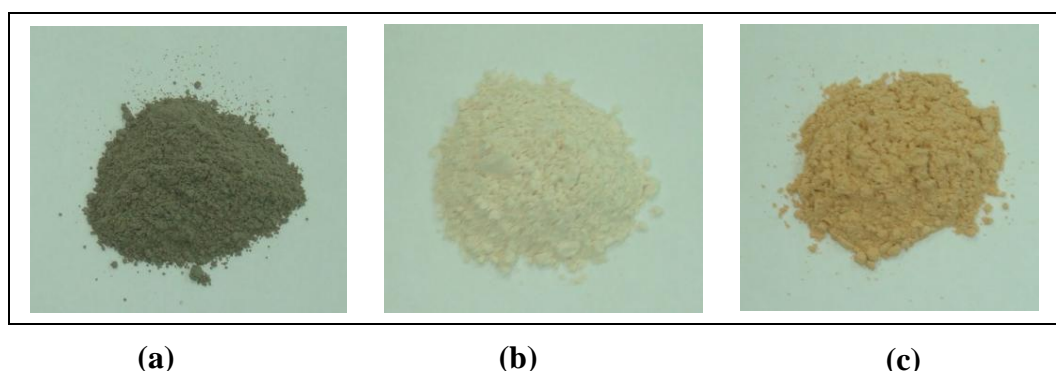


Figura 4.5. Textura da diatomita obtida: a) *In natura*, b) Calcinada (900 °C, 2: 00 h), c) Calcinada com fluxante (4 % Na_2CO_3 , 900 °C, 2: 00 h).

4.2.1.1. Balanço de massa no processo

O procedimento gravimétrico adotado realizou pesagem da matéria prima bruta (m_B), conforme extração em base úmida, sendo colocada em saco plástico impermeável e lacrado até o processamento. Em seguida, a matéria prima foi alimentada em batelada, sendo controlado o volume e a massa dos sedimentos (m_S), obtendo-se a diatomita *in natura* seca ao sol a qual depois de desagregada na forma de pó, foi finalmente calcinada para formar a massa da diatomita seca (m_D) e feita a pesagem para fechamento do balanço global.

O aproveitamento percentual foi obtido pela razão entre as massas de diatomita *in natura* (m_S) e diatomita seca (m_D) e a massa de matéria prima bruta (m_B).

4.2.2 . Caracterização do adsorvente diatomita

O material adsorvente foi caracterizado através dos seguintes técnicas de análises: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Medidor de Área Superficial (BET), Fluorescência de Raios X (FRX) e Granulometria a Laser. Essas são as técnicas utilizadas para avaliar a estrutura morfológica e química do adsorvente empregado. As caracterizações utilizadas possibilitaram a compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção dos compostos estudados.

4.2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica da diatomita foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura, modelo Phillips. O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas.

O procedimento de preparação do material para a análise consistiu de um revestimento com uma camada de ouro para melhorar a condutividade do feixe de elétrons na amostra. Em seguida, a amostra foi colocada dentro da câmara de vácuo do microscópio e então analisada.

4.2.2.2. Difração de Raios X

O difratograma de raios X fornece uma análise qualitativa das fases cristalina presentes numa determinada amostra, com uma sensibilidade acima de 0,5 %, dependendo do grau de cristalinidade de cada fase. Quanto mais adequada à cristalinidade da fase, maior é a

sensibilidade. Aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais (França & Luz, 2002). Neste caso, além das fases cristalinas do material, verifica-se o caráter amorfo da diatomita.

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 do núcleo de estudos de petróleo e gás natural (NEPGN) utilizando uma fonte de radiação de Cu-K α com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 10 a 100 graus.

4.2.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica FRX baseia-se no princípio de que a absorção de raios X por parte do material provocando a excitação dos átomos que permite uma radiação secundária chamada “fluorescência”. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem a amostra na proporção dos elementos presentes.

A composição química foi obtida por fluorescência de raios X, utilizado o equipamento modelo EDX 700 da Shimadzu, do Laboratório de Ensaio de Materiais do CTGÁS. Para realizar as análises, as amostras encontravam-se com granulometria 270 *mesh*. Foi utilizado o método semi-quantitativo, numa atmosfera de vácuo. Os resultados obtidos são apresentados em forma de óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes.

4.2.2.4. Medidor de Área Superficial (BET)

A área superficial do material foi determinada por meio de adsorção de N₂ a 77,3 K usando o método BET, através do equipamento Quantachrome modelo NOVA 2000. A amostra continha 1,464 g, pré-tratada a 110 °C por 2 horas e previamente calcinada a 900 °C por 2 horas.

4.2.2.5. Análise Granulométrica

A granulometria é um método que consiste na determinação das dimensões das partículas de uma amostra sólida pelos respectivos tamanhos. As amostras de diatomita foram caracterizadas a partir da análise granulométrica em um difratômetro a laser marca Microtrac, modelo microtrac S3500 SDC, em meio líquido (H₂O) para evitar a aglomeração de partículas e a contagem, onde a água é um meio dispersante e os resultados são expressos em curvas de distribuição de tamanho de partículas.

4.3. Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo

Foram desenvolvidos em duas etapas. A primeira etapa preliminar realizada para ajuste dos parâmetros do experimento e a segunda etapa definitiva para determinar a capacidade de adsorção dos metais Cu e Zn contidos em uma solução salina de baixa concentração.

4.3.1. Dimensões da coluna de percolação

Colunas de adsorção são equipamentos utilizados para transferência de massa. Em geral consistem de partículas sólidas imobilizadas dentro de um tubo, por onde o líquido escoar entre os espaços vazios das partículas. Uma ou mais substâncias presentes no líquido são transferidas para a fase sólida, sendo essa substância retida na fase sólida por adsorção.

4.3.1.1. Premissas na determinação dos parâmetros da coluna de percolação

1. Foram definidos para coluna de percolação do presente estudo o diâmetro interno ($D_L = 1,13$ cm) e a altura do leito ($H_L = 10$ cm), com base nos resultados obtidos em ensaios preliminares a partir de parâmetros encontrados em outros trabalhos da literatura;
2. O empacotamento do leito na coluna foi realizado manualmente, adicionando cuidadosamente o adsorvente na coluna, com impacto suave, para assegurar uma uniformidade em toda extensão da coluna. Na operação de preenchimento, tomou-se cuidado para que o mesmo reduzisse o volume de vazios sem que diminuísse sua permeabilidade;
3. Determinou-se a densidade aparente (d_D) da diatomita processada, através do método gravimétrico, nas condições de empacotamento utilizada;
4. A altura hidrostática ($H_h = 53,5$ cm) da coluna de líquido sobre o leito fixo foi ajustada no experimento com diatomita calcinada com fluxante (4 % Na_2CO_3) para se obter o fluxo desejado da solução de água produzida sintética ($Q = 0,33$ mL/min).

A Tabela 4.2 mostra os parâmetros estudados na aplicação na parte experimental.

Tabela 4.2. Dados da coluna de percolação

Parâmetros definidos	
Diâmetro interno da coluna: D_L (cm)	1,13
Altura do leito: H_L (cm)	10,00
Parâmetros medidos	
Massa da diatomita: m_D (g)	2,20
Densidade aparente da diatomita: d_D (g/cm ³)	0,22
Diâmetro médio de partícula: D_p (µm)	55
Parâmetro requerido	
Fluxo da solução salina: Q (mL/min)	0,33
Parâmetro ajustado (experimento)	
Altura hidrostática da coluna: H_h (cm.c.a)	53,5

4.3.2. Cálculo da zona de transferência de massa dos íons cobre e zinco

O cálculo da ZTM é feito realizando um balanço de massa na coluna, obtendo-se o tempo equivalente à capacidade útil da coluna (t_u) e o tempo de saturação (t_t). O ponto de ruptura como a coordenada ($C(t_{pr})/C_0$; t_{pr}) na qual t_{pr} corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação. (Geankoplis, (1993). O tempo equivalente à capacidade útil do leito (t_u) pode ser calculado pela Equação 4.1, integrando até o tempo de ruptura (t_{pr}) definido pela Equação 4.2.

$$t_u = \int_0^{t_{pr}} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (4.1)$$

$$t_{pr} = 1 - \frac{C(t_{pr})}{C_0} = 0,05 \quad (4.2)$$

$$t_u = \int_0^{0,05} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (4.3)$$

A integral representada pela Equação 4.3 foi calculada por meio da regressão polinomial dos pontos experimentais da curva de ruptura, utilizando o programa computacional **ORIGIN-8.0**.

Onde,

t_u – Capacidade útil de remoção do metal (min);

$C(t)$ – concentração do metal em solução na saída da coluna (mg/L);

C_0 – concentração inicial do metal em solução (mg/L);

t_{pr} – tempo até o ponto de ruptura (min);

t – tempo de remoção total (min).

4.3.3 Cálculo da quantidade removida dos ions de cobre e zinco

A quantidade de massa de um metal removido ($m_{(x)}$), durante o tempo útil (t_u) foi determinada pela Equação 4.4.

$$m_{(x)} = t_{u(x)} \cdot Q \cdot C_0(x) \quad (4.4)$$

Sendo,

$m_{(x)}$ = quantidade de massa do metal adsorvido (mg);

C_0 = concentração inicial de alimentação do metal adsorvido (mg/dcm³);

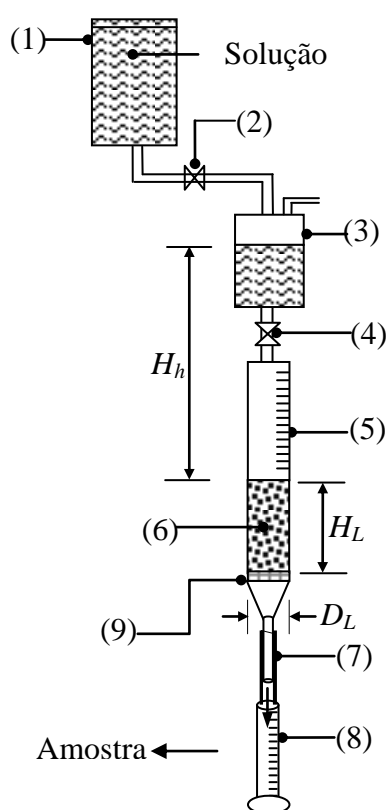
t_u = tempo equivalente à capacidade útil do leito (min);

Q = Fluxo da solução de água produzida sintética percolada (dcm³/min).

4.4. Descrição do aparato experimental

Foi projetado uma unidade operacional de adsorção de leito fixo, composta basicamente de uma coluna de vidro, válvulas e reservatórios de alimentação para disposição da solução sintética, ambos de materiais não reativos com os compostos estudados. A coluna foi projetada para operar em temperatura ambiente, visando simular um processo com o menor gasto de energia.

Para executar os ensaios dinâmicos de adsorção de metais pesados em leito fixo, em fluxo descendente, o método escolhido foi o do sistema de coluna mostrado no esquema da Figura 4.6 e suas características apresentados na Tabela 4.3. O objetivo principal dos ensaios é a obtenção simultânea das curvas de ruptura de cada metal.



Legenda:

- (1) Reservatório de líquido
- (2) e (4) Válvulas de controle de fluxo
- (3) Reservatório equalizador
- (5) Coluna de vidro graduada
- (6) Leito adsorvente (diatomita)
- (7) Mangueira de silicone
- (8) Proveta graduada para coleta da solução percolada
- (9) Tela (suportação do leito)

Figura 4.6. Esquema da coluna de leito fixo (escala laboratorial).

Tabela 4.3. Características da coluna

Parâmetros	Valor
D_L (cm)	1,13
H_L (cm)	10,00
H_h (cm)	53,5
m_D (g)	2,20

O experimento de adsorção foi realizado em uma coluna de vidro, recheado com 2,2 g de diatomita, suportada por uma tela porosa (9) de lã de vidro. A solução foi alimentada através do reservatório (1) com capacidade de 500 ml. O fluxo descendente constante através da coluna de percolação foi controlado pela altura hidrostática (H_h) sobre o leito fixo (H_L) ajustada pelas válvulas (2) e (4) para manter constante, possibilitando vencer a perda de carga através do mesmo, conforme ilustrado na Figura 4.6 e 4.7.



Figura 4.7. Sistema operacional de adsorção em coluna de leito fixo: a) Leito com diatomita calcinada sem fluxante, b) e c) Leito com diatomita calcinada com fluxante.

O fluxo da solução sintética contendo íons metálicos de sódio, cálcio, magnésio, cobre e zinco foi medido utilizando uma bureta calibrada e um cronômetro digital de precisão, medindo respectivamente a variação de volume percolado e a variação de tempo correspondente.

As amostras foram coletadas manualmente em intervalos de tempos 30 minutos, durante 10 horas. As concentrações de íons remanescentes nas amostras eram analisadas em seguida por espectrofotometria de absorção atômica.

As curvas de ruptura “*Breakthrough*” foram obtidas a partir das concentrações medidas nas amostras $(\frac{C(t)}{C_0} \times t)$ coletadas.

4.5. Ensaio preliminar

Foi realizado com o objetivo de avaliar a perda de carga no leito, a pressão hidrostática, a vazão de escoamento de líquido na coluna e a capacidade de adsorção da diatomita para uma solução contendo baixa concentração de Cu e concentrações elevadas de Mg, Na, Ca.

4.5.1. Solução sintética preliminar

Foi preparada uma solução sintética com concentrações de 300 ppm (Na_2SO_4), 300 ppm (CaSO_4), 100 ppm (MgSO_4) e 10 ppm (CuSO_4), tendo sido as massas determinadas pelas razões estequiometrias correspondentes de cada sal componente desta solução. Após a pesagem das massas dos sulfatos em balança analítica com precisão de 0,1 mg, as mesmas foram transferidas para um béquer, sendo adicionada água ultra-purificada e promovida à agitação desta solução até a diluição total dos compostos. Em seguida, esta solução foi colocada em um balão volumétrico de 5000 mL e completado com água ultra-purificada, levando em conta o ajuste do pH a nível desejados. A solução de alimentação preparada a partir da dissolução dos sais de sulfatos manteve-se seu valor $\text{pH} = 4$ constante sem correção, medido com pHmetro.

4.6. Ensaio definitivo

Foi realizado com o objetivo de medir a capacidade de adsorção da diatomita para zinco e cobre contidos numa solução de água produzida sintética de baixa concentração de Cu, Zn, Mg, Na, Ca. O procedimento da preparação da solução segue conforme descrito no item anterior.

4.6.1. Solução de água sintética definitiva

A solução sintética definitiva foi preparada com concentrações de 10 ppm dos sulfatos: (MgSO_4), (Na_2SO_4), (CaSO_4), (CuSO_4), (ZnSO_4) e água ultra-purificada, tendo sido as massas determinadas pelas razões estequiometrias correspondentes de cada componente desta solução. O procedimento da preparação da solução foi feito conforme descrito no item 4.5.1. A concentração de 10 ppm dos sulfatos da solução foram escolhidas, para avaliar a seletividade destes metais simultaneamente.

4.7. Método de caracterização da solução

4.7.1. Espectrômetro de absorção atômica (EAA)

As concentrações dos metais pesados presente na solução (cobre e zinco) preparada foram determinadas através de análises de espectrometria de absorção atômica (Figura 4.8), utilizando um equipamento de marca VARIAN, modelo SpectrAA.10 Plus. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido, preciso e boa sensibilidade.



Figura 4.7. Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA)

4.8. Determinação da porosidade do leito

Um dos parâmetros requerido para a simulação dinâmica (curvas de ruptura) de adsorção de zinco e cobre é a porosidade do leito (ε_L), que foi determinado pela medida do volume de vazios como segue:

O volume ($V_L = 10 \text{ cm}^3$) do leito de percolação com diâmetro ($D_L = 1,13 \text{ cm}$) e altura ($H_L = 10 \text{ cm}$) foi empacotado com o material adsorvente de ensaio, sendo bloqueada a válvula de saída da coluna de percolação. Em seguida foi alimentada a solução salina padrão lentamente até preencher a altura do leito contendo o adsorvente (Temperatura da sala = 20°C). O volume de vazios do leito (V_v) foi medido pelo volume de solução necessário para completar o leito até a altura máxima do mesmo. A fração de vazios ou porosidade do leito (ε) foi estimada pela Equação 4.5.

$$\varepsilon_L = \frac{V_v}{V_L} \quad (4.5)$$

4.9. Determinação da densidade aparente do leito

Utilizou-se um proveta e uma balança digital de 4 dígitos para estimar-se a densidade aparente do leito, considerando-se o mesmo procedimento de empacotamento adotado no preenchimento da coluna de percolação utilizada nos ensaios dinâmicos. Sendo a densidade aparente estimada pela Equação 4.6.

$$d_L = \frac{m_D}{V_L} \quad (4.6)$$

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das análises de caracterização do adsorvente, como também o resultado de adsorção utilizando diatomita como adsorvente em colunas de leito fixo através das curvas de ruptura.

5.1. Balanço de massa realizado no processamento da diatomita

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios de um balanço de massa global do processamento da terra diatomácea (matéria bruta), sendo beneficiada e seca ao sol e finalmente submetida a tratamento de calcinação.

Tabela 5.1. Balanço de massa durante o processamento da diatomita.

Matéria prima bruta		Sedimento da polpa (Filtrado, seco ao sol)		Diatomita Calcinação	
m_B (umidade 30%)		m_S (umidade 10%)		m_D (seca)	
(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
1000	100	671	67	503	50

5.2. Caracterização de diatomita

A caracterização foi feita para o adsorvente diatomita processado e concentrado *in natura*, sendo este material seco em estufa por 2 horas a 110 °C. Após seco, também foram caracterizadas amostras deste material tratado por calcinação e tratado por calcinação com fluxante (Na₂CO₃ 4 %) a 900 °C por 2 horas.

5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV para diatomita *in natura* apresentam morfologia com partículas porosas de diferentes tamanhos e formatos, característica do material, revelando a estrutura das carapaças ou frústulas com formato tubular com alta porosidade. As Figuras 5.1a, 5.1b e 5.2c, 5.2d mostram presença de partículas orgânicas aderidas na reentrância dos poros do interstício, isto se deve ao fato que o material não sofreu nenhum tratamento de lavagem antes para análise.

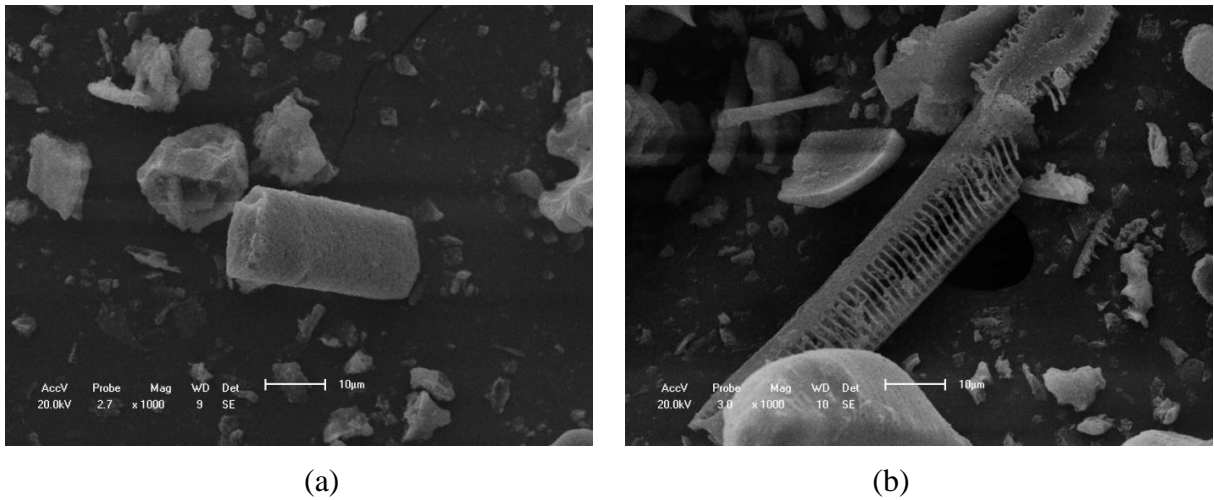


Figura 5.1 (a) e (b). Micrografia (MEV) da diatomita *in natura* nas escalas de 10 µm.

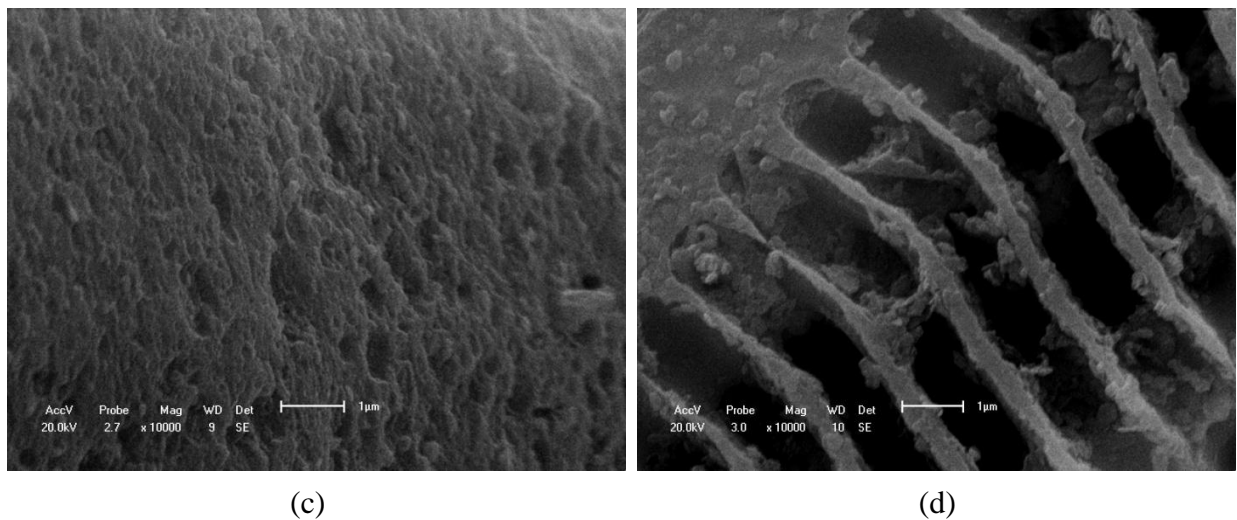


Figura 5.2 (c) e (d). Micrografia (MEV) da diatomita *in natura* nas escalas de 1 µm.

As análise de MEV para diatomita calcinada sem fluxante, na temperatura de 900 °C, alterou a estrutura amorfa das carapaças, convertendo a fase (SiO₂) amorfa na fase (SiO₂) critobalita e uma parte na fase (SiO₂) quartzo. Desta forma, favorece ao encolhimento, endurecendo e a quebra das carapaças, como mostrado nas Figuras 5.3a, 5.3b e 5.4c, 5.4d.

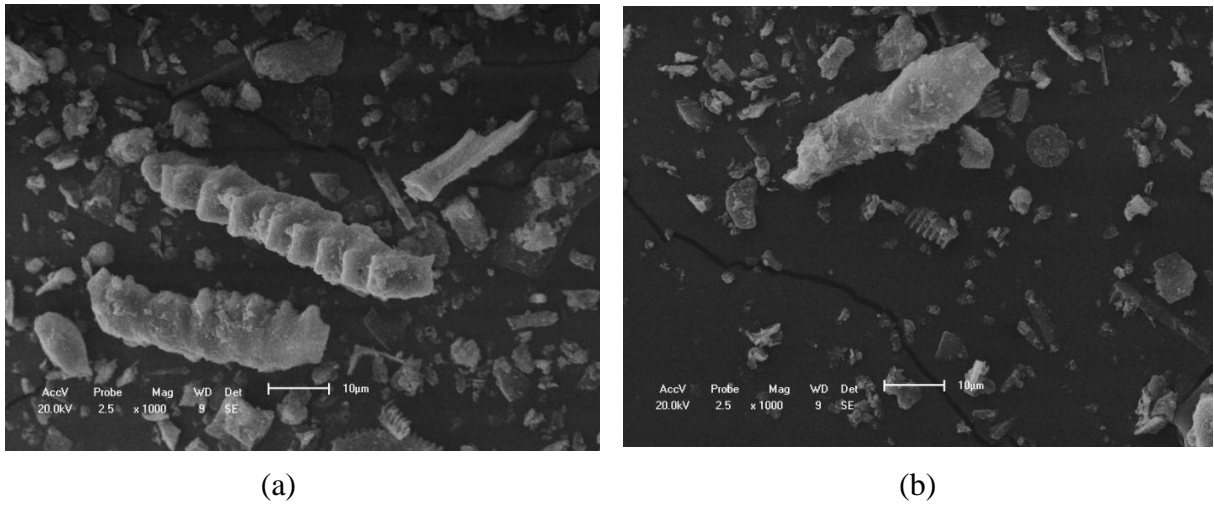


Figura 5.3 (a) e (b). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, sem fluxante) nas escalas de 10 μm.

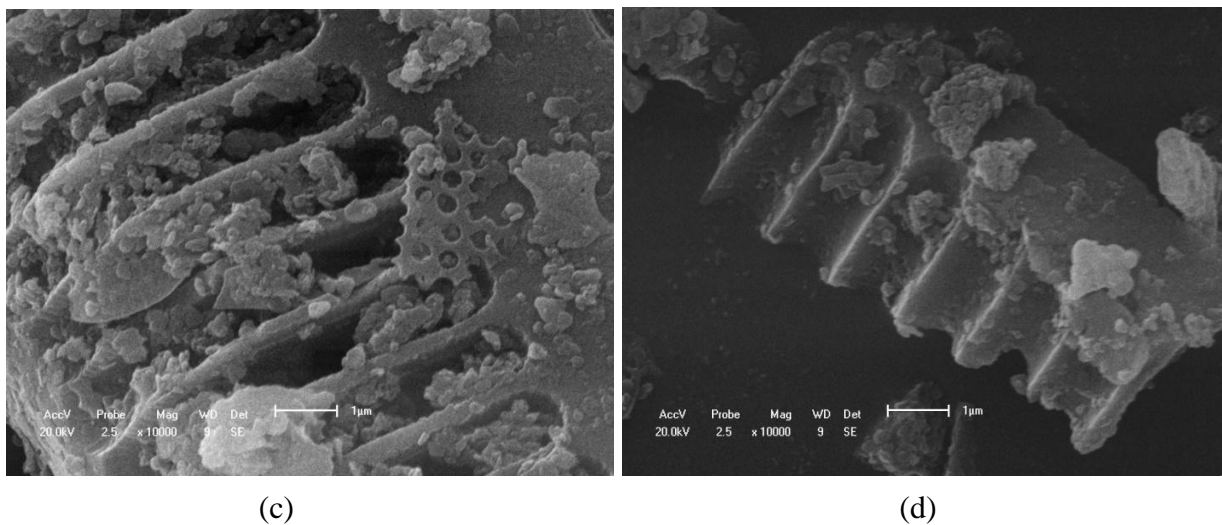


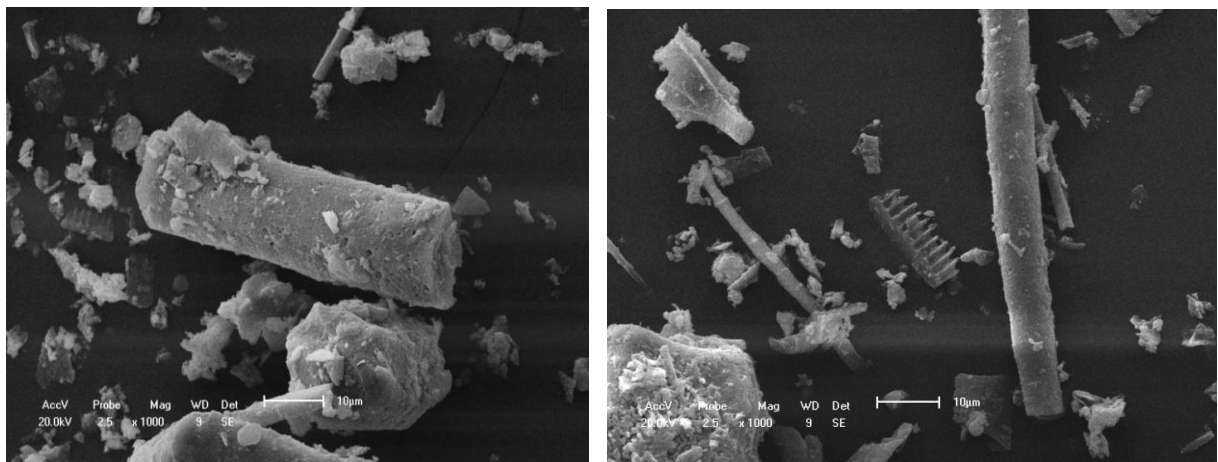
Figura 5.4 (c) e (d). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, sem fluxante) nas escalas de 1 μm.

As micrografias das Figuras (5.5), (5.6a, 5.6b) e (5.7c, 5.7b) para a diatomita calcinada com fluxante, identificam as carapaças formadas, sendo observado um aspecto quebradiço devido principalmente a adição de fluxante, na qual promoveu uma redução da estrutura fina e formação de aglomerados de partículas. Isto levou a uma redução da área superficial do adsorvente, em contrapartida favoreceu a permeabilidade através do leito poroso. A utilização

do fluxante no processo de calcinação faz com que a aglomeração ocorra de maneira mais efetiva. A fase cristobalita verificada no difratograma de raios X está normalmente alojada nos orifícios das frústulas, assim os íons metálicos são adsorvidos nesses sítios.



Figura 5.5. Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4 % Na₂CO₃) nas escalas de 20 µm.



(a)

(b)

Figura 5.6 (a) e (b). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4 % Na₂CO₃) nas escalas de 10 µm.

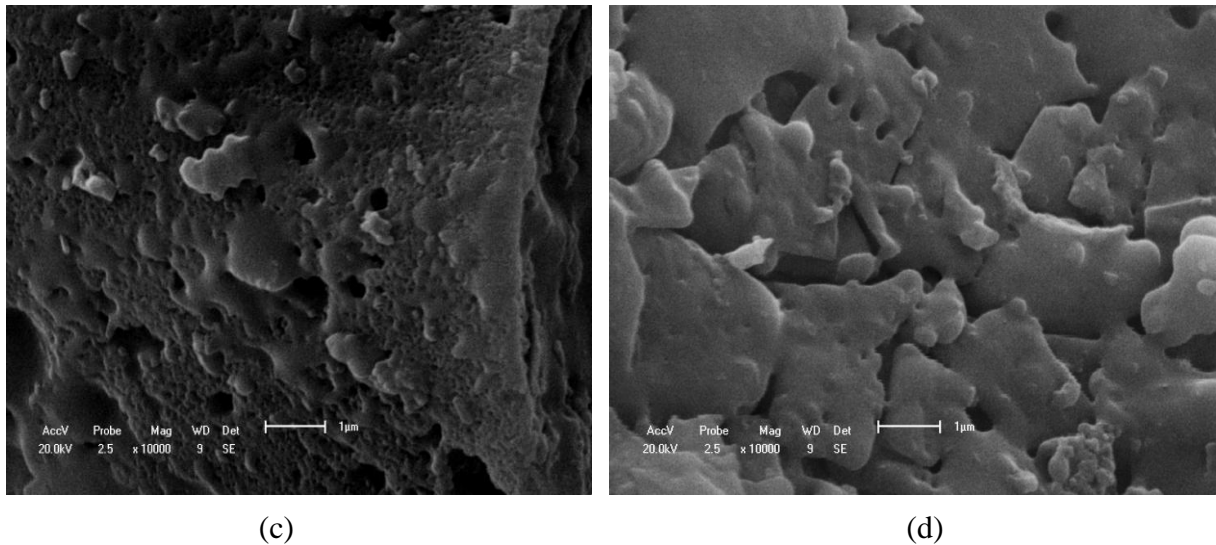


Figura 5.7 (c) e (d). Micrografia (MEV) da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4 % Na_2CO_3) nas escalas de 1 μm .

5.2.2. Difração de Raios X

O difratograma de raios X para a diatomita *in natura* é mostrado na Figura 5.8 (Intensidade versus 2θ). Os picos principais do quartzo (SiO_2) e da caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) encontram-se bem definidos.

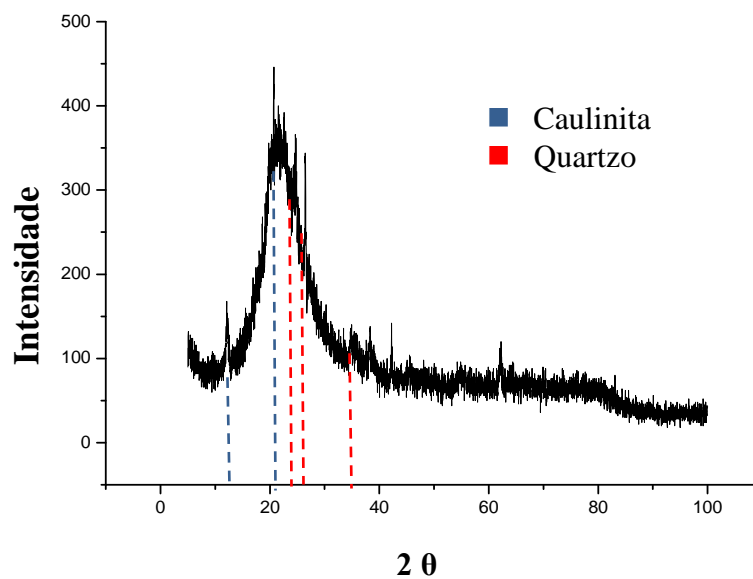


Figura 5.8. Difratograma de diatomita *in natura*.

Na Figura 5.9 é possível observar picos com fases cristalinas do quartzo e da cristobalita (SiO_2). O aparecimento das fases ocorreu devido ao efeito da temperatura na transformação das fases existentes na diatomita.

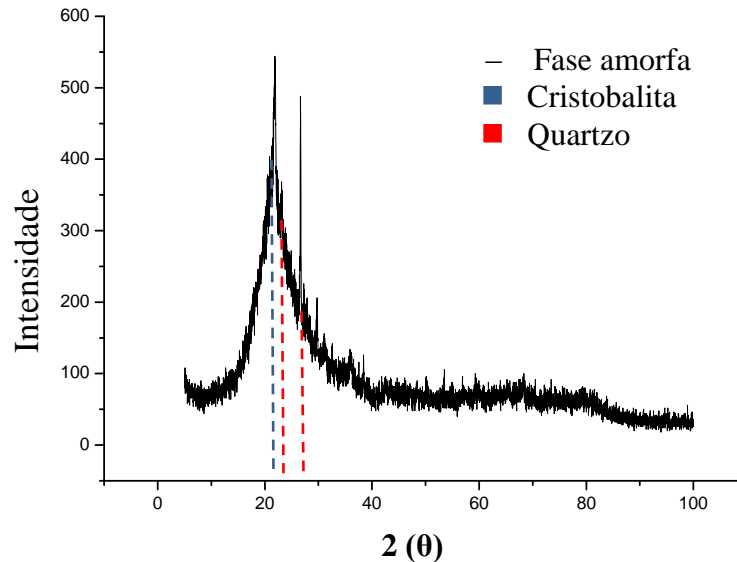


Figura 5.9. Difratograma de diatomita calcinada sem fluxante a 900 °C.

O resultado da análise (Figura 5.10) mostra os picos correspondentes com as fases da diatomita, sendo a cristobalita (SiO_2) o componente principal. A característica do difratograma demonstra um tamanho do cristalito refinado. A fase cristobalita obtida é resultado do efeito da temperatura no processo de calcinação e da porcentagem de adição de fluxante, criando mudanças na estrutura de silício, onde a fase cristalina do quartzo é transformada em fase cristobalita. A presença de fase amorfa é composta por sílica opalina.

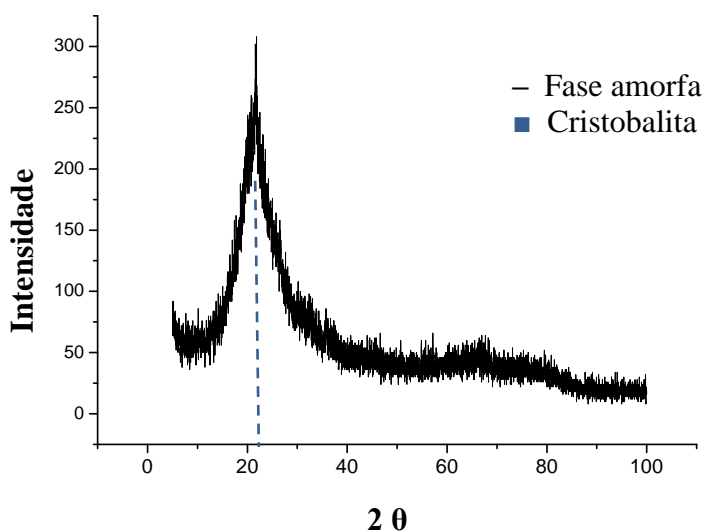


Figura 5.10. Difratograma de diatomita calcinada com fluxante (900 °C e Na_2CO_3 4 %).

5.2.3. Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 5.2 apresenta a composição química (% em peso) determinada por fluorescência de raios X da amostra de diatomita in-natura e calcinada s/fluxante utilizada nos estudos. Os resultados indicam uma composição predominantemente dos óxidos: *in-natura* SiO_2 (87,39 %), Al_2O_3 (5,80 %) e calcinada s/ fluxo SiO_2 (88,53 %), Al_2O_3 (8,83 %). Também estão presentes óxidos de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, e outros óxidos de menor importância. O alto teor de sílica na estrutura da diatomita caracteriza como um bom adsorvente.

A perda ao fogo encontrada na amostra in-natura foi de 4,88 %, indicando que a quantidade de matéria orgânica na amostra in-natura é relativamente alta, e pode estar relacionada principalmente com a presença de impurezas, e na calcinada s/fluxante apresentou 0,01 %, mostrando-se isenta de impurezas.

Tabela 5.2. Composição química das amostras da diatomita processada.

Composição química	Amostras	
	In-natura (% em peso)	Calcinação s/fluxo (% em peso)
SiO ₂	87,39	88,53
Al ₂ O ₃	5,80	8,83
Fe ₂ O ₃	0,52	0,64
TiO ₂	0,37	0,44
K ₂ O	0,34	0,45
MgO	0,22	0,53
CaO	0,21	0,27
SO ₃	0,09	0,14
V ₂ O ₅	0,04	0,04
MnO	0,03	0,04
Cr ₂ O ₃	0,03	0,04
CuO	0,02	0,02
ZnO ₂	0,02	-
ZrO ₂	0,02	0,02
NiO	0,02	-
Perda ao fogo	4,88	0,01

5.2.4. Área de superfície (BET)

A análise de BET da diatomita calcinada revela uma área superficial de 4,5 m²/g, sendo compatível com o resultado de 4,8 m²/g encontrado por (Melo, 1989), nas condições de 850 °C e 5 % de Na₂CO₃ e de 6,2 m²/g encontrado por (França & Luz, 2002), nas condições de 900 °C e 3 % de Na₂CO₃.

A Figura 5.11 mostra a isoterma de adsorção-dessorção da diatomita calcinada a 900 °C, com adição de 4 % de fluxante (Na₂CO₃), demonstrando o efeito da concentração do fluxante na área superficial. O fluxante tem a função de diminuir o ponto de fusão da sílica, favorecendo a fusão das impurezas e a aglomeração das partículas de diatomita.

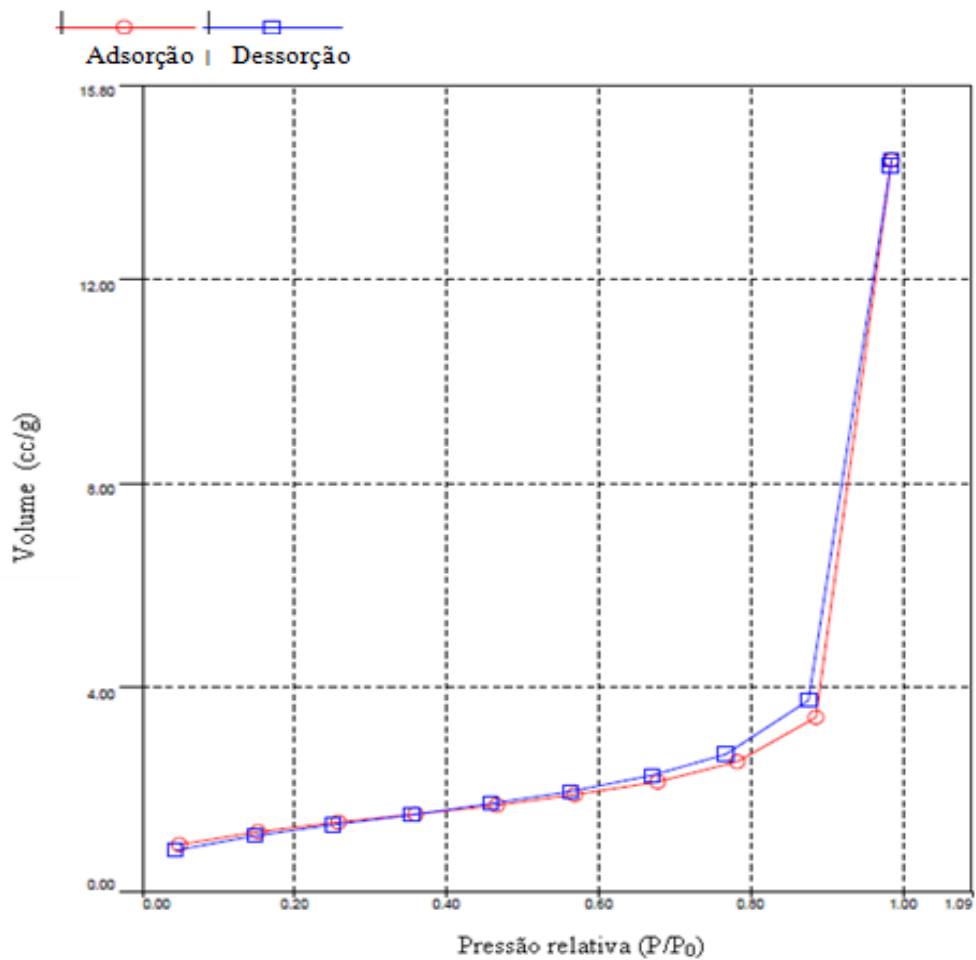


Figura 5.11. Isotherma de adsorção-dessorção de $N_2(g)$ a 77,3K da diatomita calcinada (900 °C, fluxante 4 % Na_2CO_3)

5.2.5. Análise granulométrica

A análise granulométrica de diatomita *in natura* é mostrada na Figura 5.12. A amostra apresenta uma larga distribuição de tamanhos de partículas compreendida na faixa de 1 até 100 μm . Isto deve-se ao fato de que a amostra é composta de frústulas ou carapaças assim como de partículas de caulinita, quartzo. O tamanho médio de partículas se encontra em torno 20 μm .

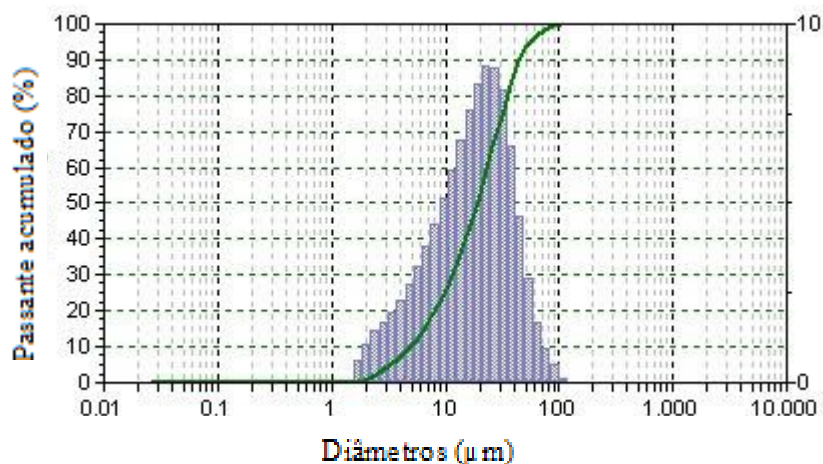


Figura 5.12. Distribuição granulométrica da diatomita *in natura*.

Os resultados da análise granulométrica podem ser verificados na Figura 5.13. A amostra de diatomita calcinada sem fluxante apresenta uma larga distribuição de tamanhos de partículas compreendida na faixa de 2 até 600 μm . A amostra é composta de frústulas ou carapaças, assim como de partículas de cristobalita e quartzo. O tamanho médio de partículas se encontra em torno 30 μm .

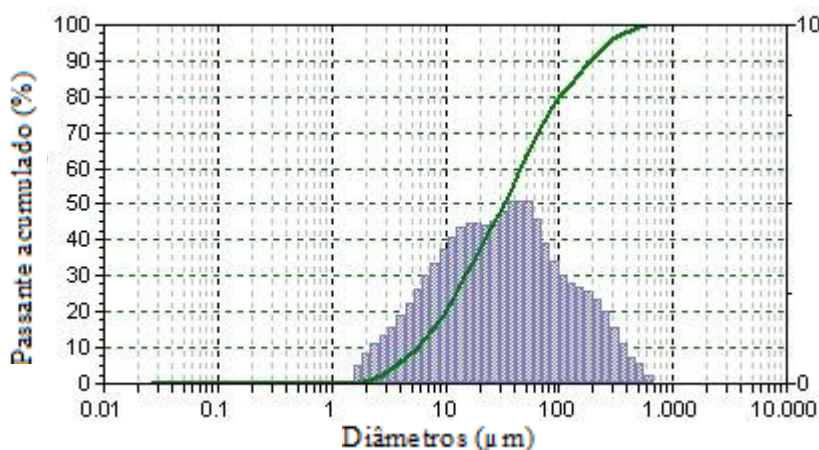


Figura 5.13. Distribuição granulométrica da diatomita calcinada sem fluxante.

Os resultados da análise granulométrica podem ser verificados na Figura 5.14. A amostra de diatomita calcinada com fluxante apresenta uma larga distribuição de tamanhos de partículas compreendida na faixa de 2 até 500 μm . Isto se deve ao fato de que a amostra é composta de frústulas, fragmentos de frústulas, assim como de partículas de cristobalita. O tamanho médio de partículas se encontra da ordem de 55 μm .

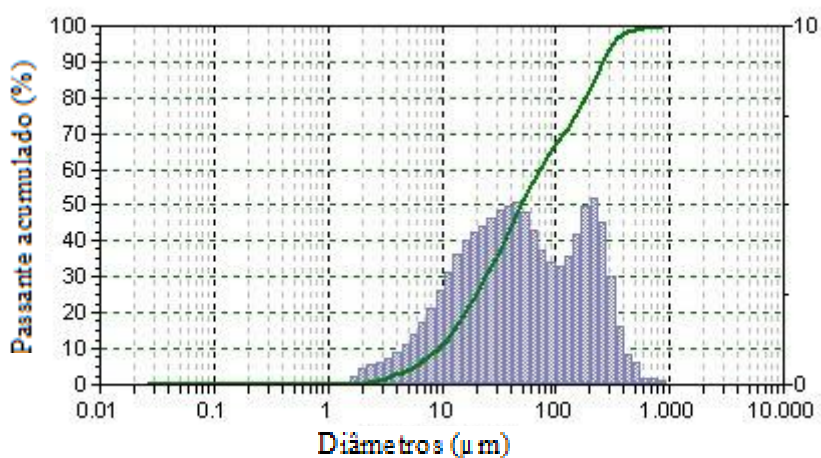


Figura 5.14. Distribuição granulométrica da diatomita calcinada com fluxante.

5.3. Propriedades físicas da diatomita processada

A Tabela 5.3 mostra as propriedades físicas das diatomita processada e caracterizada no presente estudo que teve como objetivo principal realizar ensaio dinâmico de percolação para remoção de íons de Cu e Zn.

Tabela 5.3. Propriedades físicas das diatomita processada.

Material (Diatomita)	Densidade aparente d_D (g/cm ³)	Porosidade do leito ϵ %	Diâmetro médio (aglomerados de partículas) D_p (µm)
<i>In natura</i>	0,31	56	20
Calcinada	0,26	68	30
Calcinada c/ fluxante	0,22	75	55

5.4. Ensaios Dinâmicos

A Figura 5.15 apresenta o resultado do ensaio de adsorção na coluna de leito fixo, utilizando como adsorvente a diatomita calcinada com fluxante (4 % Na_2CO_3).

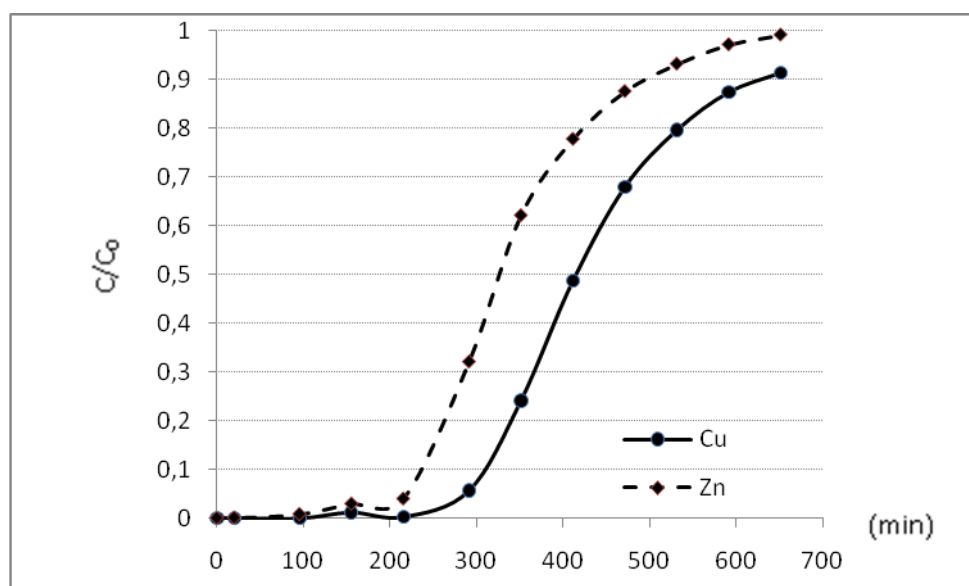


Figura 5.15. Curvas de Ruptura para adsorção de cobre e zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada com fluxante (Na_2CO_3) 4 %; 900 °C; 2:00 h)

As concentrações dos íons de Ca, Na e Mg praticamente não sofreram alterações durante a passagem através da coluna, provavelmente não competiram significativamente com os íons de cobre e zinco pelos sítios de ligação contido no material adsorvente, enquanto que a redução da concentração de íons de Cu e Zn demonstraram propriedades catiônicas da diatomita para adsorção de metais pesados contida na solução de água produzida sintética preparada.

A curva de ruptura delinea o comportamento da adsorção ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e a zona de transferência de massa, até sua saturação (equilíbrio) para estes íons. Verificou-se que para uma altura hidrostática de 53,5 cm.c.a, o fluxo da solução percolada através do leito se mantém praticamente constante em 0,330 mL/min.

A Figura 5.15(a) e 5.15(b) apresenta o resultado da função de regressão dos pontos experimentais para concentração do cobre e zinco respectivamente na solução em função do tempo para o ensaio com diatomita calcinada com fluxante.

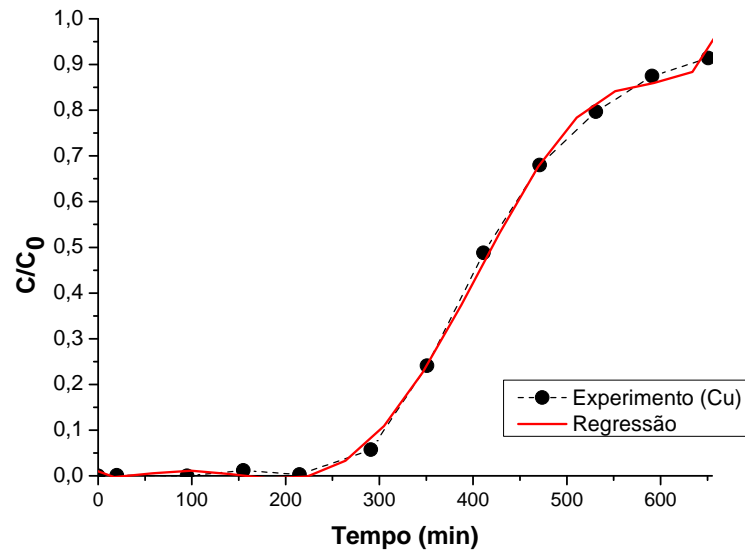


Figura 5.15(a). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de cobre em coluna de leito fixo (diatomita calcinada com fluxante (Na_2CO_3) 4%; 900 °C ; 2:00 h).

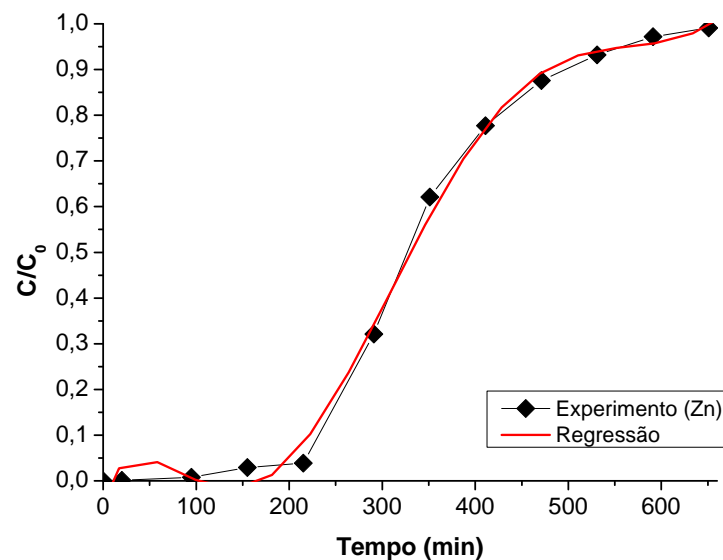


Figura 5.15(b). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada com fluxante (Na_2CO_3) 4 %; 900 °C ; 2:00 h).

Observa-se na curva de ruptura da Figura 5.15(a) que ocorreu remoção de Cu durante um período de tempo mais acentuado do que o de Zn, isto se deve à seletividade dos íons metálicos. De acordo com a metodologia o ponto de ruptura para o cobre ocorreu em 275 min e o ponto de saturação acima de 700 min, enquanto na Figura 5.15(b) para o zinco o ponto de ruptura ocorreu em 240 min e a saturação em 650 min. Verifica-se a seletividade para o cobre e zinco, entretanto a capacidade de adsorção para o cobre foi maior do que para o zinco.

A Figura 5.16 apresenta o resultado das curvas de adsorção da diatomita calcinada sem fluxante para cobre e zinco

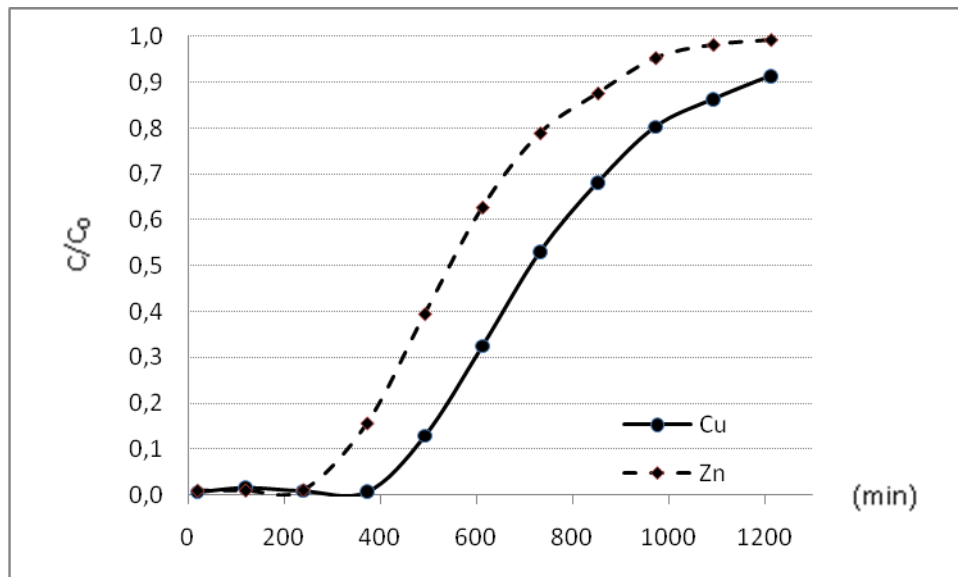


Figura 5.16. Curvas de Ruptura para adsorção de cobre e zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada sem fluxante; 900 °C; 2:00 h).

A curva de ruptura delinea o comportamento da adsorção ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e a zona de transferência de massa, até sua saturação (equilíbrio) para estes íons. Verificou-se que para uma altura hidrostática de 53,5 cm.c.a, o fluxo da solução percolada através do leito se mantém praticamente constante em 0,167 mL/min.

A Figura 5.16(a) 5.16(b) apresenta o resultado da função de regressão dos pontos experimentais para concentração do cobre e zinco respectivamente na solução em função do tempo para o ensaio com diatomita calcinada sem fluxante.

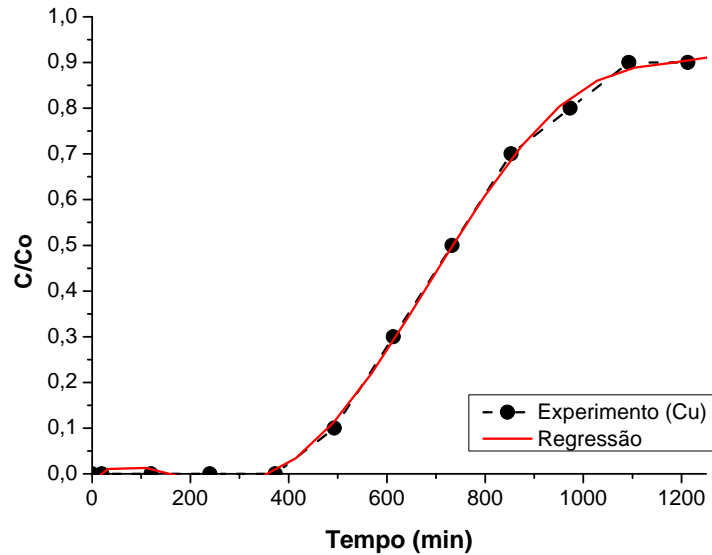


Figura 5.16(a). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de cobre em coluna de leito fixo (diatomita calcinada sem fluxante; 900 °C ; 2:00 h).

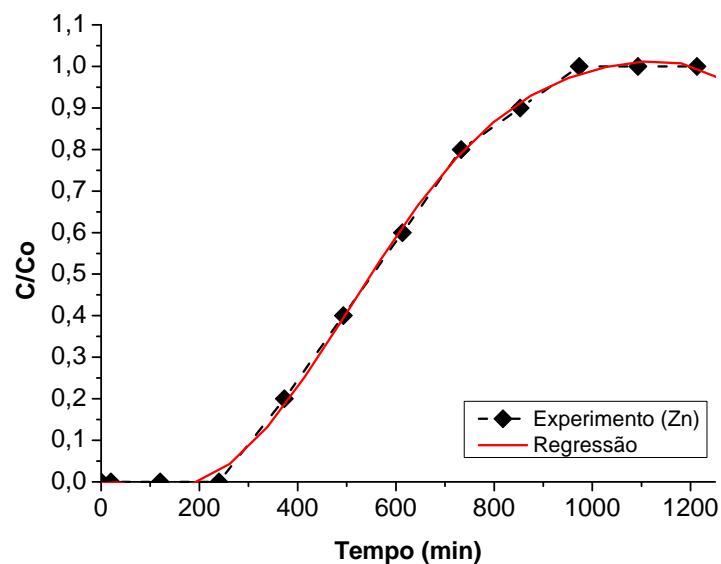


Figura 5.16(b). Curvas de Ruptura (regressão) para adsorção de zinco em coluna de leito fixo (diatomita calcinada sem fluxante; 900 °C ; 2:00 h).

Observa-se na curva de ruptura da Figura 5.16(a) que ocorreu remoção de Cu durante um período de tempo mais acentuado do que o de Zn, isto se deve à seletividade dos íons metálicos. De acordo com a metodologia o ponto de ruptura para o cobre ocorreu em 433 min e o ponto de saturação acima de 1200 min, enquanto na Figura 5.16(b) para o zinco o ponto de ruptura ocorreu em 269 min e a saturação em 1200 min. Verifica-se a seletividade para o cobre e zinco, entretanto a capacidade de adsorção para o cobre foi maior do que para o zinco.

As regressões dos pontos experimentais das curvas de rupturas para o cobre e zinco nos ensaios com diatomita calcinada com e sem fluxante possibilitou definir os pontos de ruptura e a determinação das quantidades removidas destes íons metálicos. Os resultados das concentrações versus tempo, as funções polinomiais de regressão e a Tabela de cálculo da remoção dos metais encontram-se nos apêndice A.

5.5. Comparação entre os adsorventes

A Tabela 5.4 apresenta uma síntese dos resultados dos ensaios dinâmicos na coluna de percolação, utilizando com adsorvente: diatomita na forma *in natura*, calcinada e calcinada com fluxante. Os dados experimentais e funções de regressão encontram-se no Apêndice A.

Tabela 5.4. Resultados dos ensaios de percolação para remoção de Cu e Zn.

Material (Diatomita)	Fluxo percolado Q (mL/min)	Tempo ruptura $t_u(\text{Cu})$ (min)	Tempo ruptura $t_u(\text{Zn})$ (min)	Massa removida $m(\text{Cu})$ (mg)	Massa removida $m(\text{Zn})$ (mg)	Íons Cu e Zn removidos %
<i>In natura</i>	0	-	-	-	-	-
Calcinada	0,167	433	269	0,75	0,47	84,3
Calcinada c/ fluxante	0,330	275	240	0,95	0,83	97,3

O ensaio dinâmico com diatomita *in natura* não deu continuidade em razão da coluna de percolação apresentar baixa permeabilidade, obstruindo o escoamento com pouco tempo de operação.

O leito com diatomita calcinada com fluxante possibilitou um fluxo percolado cerca de duas vezes aquele conseguido para o leito formado com diatomita calcinada sem fluxante. Isso se deve ao maior tamanho de partícula de aglomerados conseguido com o fluxante, apresentando uma menor perda de carga através do leito. Também, possibilitou maior remoção de íons de Cu e Zn na solução de água produzida sintética preparada, contendo concentrações de 10 mg/L dos íons de Cu, Zn, Ca, Na, Mg.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

A jazida de terras diatomáceas do município de Macaíba-RN foi considerada como muito promissora para extração e beneficiamento em escala de produção, agregando valor a atividade agroindustrial e podendo contribuir para o desenvolvimento sustentável daquele município.

A metodologia simples, em batelada, utilizada no beneficiamento da terra diatomácea mostrou-se satisfatória para obtenção de diatomita concentrada.

O balanço de massa realizado no processamento apresentou um aproveitamento de extração de diatomita seca em relação à matéria bruta úmida da ordem de 50 %.

A morfologia visualizada através do MEV para as diatomitas obtidas *in natura*, calcinada e calcinada com fluxante (Na_2CO_3 4 %) são muito semelhantes. Entretanto, a textura, a distribuição do tamanho de partícula e a capacidade de adsorção para íons de cobre e zinco testados são bastante diferentes.

A diatomita calcinada revelou como fase principal a cristobalida (SiO_2) e o fluxante (Na_2CO_3) possibilitou a redução de impurezas e a formação de aglomerados de partículas de diatomita, aumentando o tamanho médio de partículas aglomeradas.

O fluxo percolado através do leito com diatomita *in natura* em pouco tempo foi interrompido por impermeabilização do mesmo, devido aos elementos orgânicos presentes e a estrutura mais fina do material.

O leito com diatomita calcinada com fluxante possibilitou um fluxo percolado cerca de duas vezes aquele conseguido para o leito formado com diatomita calcinada sem fluxante. Isso se deve ao maior tamanho médio de aglomerados de partícula, conseguido com o fluxante, apresentando uma menor perda de carga no escoamento através do leito. Esta alternativa possibilitou uma remoção cerca de 97,3 % para íons de Cu e Zn.

A remoção de íons de Cu e Zn para diatomita calcinada sem fluxante foi da ordem 84,3 %, durante um período de tempo quase duas vezes maior quando comparado com a diatomita calcinada com fluxante.

As diatomitas apresentaram maior seletividade para os íons de cobre do que para os íons de zinco, quando testado simultaneamente em colunas de percolação. Isto se deve ao fato do raio de hidratação do íon metálico do cobre (4,19Å) ser menor que o do zinco (4,30Å) e quanto menor o raio iônico e maior a valência, mais perto da superfície e mais forte é a adsorção do íon. Este resultado demonstra a necessidade de ajuste da massa de adsorvente e altura da coluna para o controle dos níveis desejados da concentração de íons de cobre e zinco.

O ensaio de adsorção realizado com a solução de salina mostrou que a diatomita apresentou um bom resultado para íons de cobre e zinco simultaneamente, mas precisa ser testado na presença de outros íons de metais pesados como ferro entre outros importantes para aplicação em águas produzidas. Neste caso, ainda precisa ser investigado a interferência na adsorção ou troca iônica do cátion de interesse na competição pelos sítios ativos ou interferência na difusão. É necessário avaliar a influência de parâmetros como raio iônico, raio de hidratação do íon metálico e eletronegatividade dos metais.

O material adsorvente testado, diatomita, se apresenta como material alternativo a ser utilizado em processos envolvendo a remoção de cobre zinco em baixas concentrações presentes em águas produzidas.

Sugestão para trabalhos futuros

- ✓ Ampliar o fator de escala da coluna para verificar o comportamento;
- ✓ Testar com fluxo ascendente com bomba peristáltica para aumentar o fluxo de percolação através do leito com quantidade para diferentes íons metálicos.
- ✓ Investigar a diatomita com superfície modificada por impregnação de diferentes óxidos.
- ✓ Testar em leito fixo com pelletes da diatomita processada.
- ✓ Projetar um filtro com várias camadas de adsorventes diferentes, investigando o desempenho para tratamento de águas produzidas.
- ✓ Realizar estudos cinéticos e termodinâmicos para melhorar a compreensão dos mecanismos de transferência simultâneos de vários íons metálicos.
- ✓ Testar um processo de regeneração da diatomita ou reciclagem.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- ABREU, S.F. *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo: Edgard Blücher, V.1, 1973
- AL-DEGS, Y.S.; KHRAISHEH, M.A.M.; TUTUNJI, M.F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Elsevier Science Ltd*. v.35, n.15, p. 3724–3728, 2001.
- AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Res.* v. 34, 4295-4303, 2000.
- ALVES, A. C. M. *Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado*. 2007. 56 f. Dissertação (mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia, Maceió.
- API/American Petroleum Institute. *Overview of exploration and production waste volumes and waste management practices in the united states*. prepared by ICF Consulting for the American Petroleum Institute, Washington, DC, 2000.
- BAILEY, S.E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D.. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. Editora Bookman, 2ª ed. Porto Alegre, 2002.
- BATISTA, C.M. Perfil analítico da diatomita. Brasília: DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Boletim, n. 11, 2 ed., 1983.
- BARBOSA, D. C. *Identificação de bactérias halofílicas/haotolerantes com potencial uso no tratamento de água de produção*. 2005. 99f. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.
- BLIZNAKOV, G.; GOCHEVA, E. Physicochemical properties of some Bulgarian Kieselguhrs: II. Adsorption properties of some Bulgarian Kieselguhrs. *Izv. Khim.* v.11, p.142-152, 1978.
- BORBA, C. E. *Modelagem de Remoção de Metais Pesados em Coluna em Leito Fixo*. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP, 2006.
- BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de tratamentos de águas Residuárias Industriais*. 18ª Edição, São Paulo, CETESB, 1979.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; JULIANO, N.; EIGER, D. S. *Introdução à engenharia ambiental*. São Paulo. Editora Prentice Hall, p. 72-123, 2002.

BRANDWEIN, D. I.; BROOKMAN, G. T. *Regulations of heavy metal in chemical industry environmental progress*. V.1, n.1, 455-470, 1982.

BREESE, R. O. Y Diatomite. In: *Industrial Minerals and Rocks*, Ed. SMME, 6ª edição, Senior Editor: CARR, D. D., p.433- 450, 1994.

BROWN, P.A.; GILL, S.A. ALLEN, S.J.. Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.* v. 34 p. 3907-3916, 2000.

BROWN, E. M.S.; TRAVERS, J. B.S.; RESNIKOFF, M. *Proposed NPDES(National Pollutant Discharge Elimination System) Permit for Oil and Gas Exploration, Development, & Production Facilities Located Within Territorial Seas of Louisiana (LAG260000)*. Radioactive Waste Management Associates, New York. NY, 2009.

BYLAARDT, R. V. D.; THOMÉ, P.; COSTA, V. L. Abordagem sistêmica para vencer os desafios tecnológicos da indústria de Petróleo e Gás. *Plataformas Tecnológicas. Ação Conjunta IBP+ONIP. Relatório de Atividades Convênio FINEP nº 01.04.0485.00*, Junho 2006.

CARVALHO, I. S. *Paleontologia*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. P. 176-183.

CAUDLE, B. Petroleum Production in *Encyclopedia Britannica*. 2009. Disponível em: <<http://media-2.web.britannica.com/eb-media/06/27006-004-75D5A65C.gif>>. Acesso em: Abril 2010.

CAVACO, P. C.C.; BARROS, A. B. *Gestão de efluentes e recursos hídricos em campos de produção de petróleo terrestres*. in: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT'2005. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2005. Trabalho técnico científica.

CAVALCANTE JR., C. L. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. Tese (Doutorado em engenharia química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*, São Paulo: Ed. Moderna, 1981.

COLLINS, A. G., *Geochemistry of Oilfield Waters*. Elsevier Scientific Publ., New York, 1975.

CONAMA347/2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005.

CONAMA 393/2007. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

CONAMA 397/2008. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008.

- COONEY, D. O., Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999.
- CORDEIRO, R. Pequenos campos exigem inventividade. Edição Brasil Energia, Seção Energia Hoje, janeiro 2007. Disponível <<http://www.energiahoje.com//index.php?ver=mat&id=28804>>. Acesso em: maio 2010.
- COSTA, S. A. Estudo de Processos de Tratamento de Água de Produção. Monografia (Engenharia do Processamento Químico do Petróleo). 2006. 34f. Centro de Tecnologia de Geociências, Departamento de Engenharia química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- CURBELO. F. D. S. da. *Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada*. 2002. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- DANTAS, T.N.D.C.; NETO, A.A.; MOURA M.C. Removal of cadmium from aqueous solutions by diatomite with microemulsion. *Water Res.* v. 35, p.2219-2224, 2001
- DOLLEY, T.P. U.S. Mineral Commodity Sumaries. 2003. Disponível em <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs>>. Acesso em: 01 /09/2008.
- DOMINGOS, L. C.G. *Breve história do Petróleo: Acumulação*. 2003. Disponível em: <<http://histpetroleo.no.sapo.pt/>>. Acesso em Abril de 2010.
- DURELL, G.; JOHNSEN, S.; UTVIK, T. R.; FROST, T.; NEFF, J.. Produced water impact monitoring in the Norwegian sector of the North Sea: Overview of water column surveys in the three major regions. In: *Seventh SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*. Society of Petroleum Engineers. Calgary, Canada. 2004. p. 15. SPE 86800.
- EDIZ, N.; BENTLI, I.; TATAR, I. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *Int. J. Mineral Process.* v. 94, p. 129-134, 2010.
- EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Management of Produced Water on Offshore Oil Installations: a Comparative Assessment Using Flow Analysis. Policy Studies Institute (PSI). London, 2005.
- E&P FORUM. *Oil Industry International Exploration And Production Forum. North Sea Produced Water: Fate and effects in the Marine Environment*. London, 1994. Report No: 2.62/204, 50p.
- FELLENBERG, G. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. São Paulo, Ed. EPU, p. 196, 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOUST, A. S. et al. *Princípios das Operações Unitárias*, 2 ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científico, 1982.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Beneficiamento de diatomita da Bahia. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, *Série Rochas e Minerais Industriais*, Rio de Janeiro n. 7, p.50, 2002.

FRANÇA. S. C. A.; LUZ, A. B.; INFORÇATI, P. F. Diatomita. Centro de Tecnologia Mineral -CETEM, *Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações*, Cap. 18, p. 399 - 411, 2005.

FRANÇA. S. C. A.; LUZ, A. B.; INFORÇATI, P. F. Diatomita. Centro de Tecnologia Mineral -CETEM, *Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações*, 2ª Edição, Cap. 20, p.451- 465, 2008.

FROST, T.K., JOHENSEN, S., UTVIK, T. R. Produced water discharges to the North Sea: *Fate and effects in the water column*. Summary Report. The ,Norwegian Oil Industry Association, Hydro, Statoil. disponível em:< <http://www.olf.no3> >. 39p. 1998.

FUYA, W.; HUIFEN, Z.; HUANG, F.; GUOXI, C.; DEQIANG, W.; HONGPING, H.. A mineralogical study of diatomite in *Leizhou Peninsula*. Chinese J. Geochem. v.14, p. 140-151, 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 (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GABARDO, I T. et al. Caracterização do Efluente da Plataforma de Curimã PCR-1. Relatório Técnico Parcial. P&D de Energia e Desenvolvimento Sustentável. Jun. 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.000344/2004-86>>. Acesso em: 16 Abr. 2010.

GEANKOPLIS, C. J., *Transport Process and Unit Operations*, Cap: 12, 3 ed., PTR Prentice Hall, USA, 1993.

GOREN, R.; BAYKARA T.; MARSOGLU, M. Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite. Br. Ceramic Trans., v.101, p.177-180, 2002.

HANSEN B. R.; DAVIES, S. R. H.. Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 72, Part A, p. 176-188, 1994.

HOLLIDAY, M.G.; PARK, J. M. Canadian kidney-cadmium levels, exposure and environmental control. Proceedings of the air and waste management association's annual meeting and exhibition. p. 14. 1998.

- HOMEM, E. M. *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado*. 2001. 112f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.
- HORN FILHO, F. X.; VEIGA, M. M. Beneficiamento do diatomito de Canavieira do Estado do Ceará. *Centro de Tecnologia Mineral – CETEM*, Série Tecnologia Mineral n. 8, Seção Beneficiamento n. 6, p.29, 1980.
- HUANG, C.P.; BLANKENSHIP, D.W. The removal of mercury (II) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Res.*, v. 18, p. 37-46, 1984.
- INGLETHORPE, S. D. J. Industrial Minerals Laboratory Manual: Diatomite, *British Geological Survey Technical Report WG/92/39*, p. 37, 1993.
- JOHNSEN, S.; UTVIK, T. I. R.; GARLAND, E.; VALS, B.; CAMPBELL, J.. *Environmental Fate and Effect of Contaminants in Produced Water*. 2004. 9p. In: Seventh SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Society of Petroleum Engineers. Society of Petroleum Engineers. Calgary, Canada. SPE 86708.
- JUNIOR, L. M. B. *Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal/RN, Brasil, 2001.
- KHRAISHEH, M.A.M.; AL-DEGS, Y.S.; MCMINN, W.A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal* 99. p.177-184, 2004.
- KHRAISHEH, M. A. M. et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Res.* v. 39, 922-93, 2005.
- KLEIN, S. L. Diatomita. DNPM/RN. 2007. Disponível em: <www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/diatomita>. Acesso em: 24 de Março 2009.
- KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char, *Wat. Res.*, v.35, p. 3876-3886, 2001.
- KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed bioorbent, *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 2693-2698, 1998.

LINS, F. A. Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2003.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 4 ed. Book Company: McGraw-Hill, 1985.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MEESUK, L.; BENJAMAS, A.; UTHA-AROON, C. The Use of Diatomite to Remove Color and Turbidity in Sugar Industry. Kasetsart University, Bangkok. v. 42, p.107- 116, 2008.

MELO, M. A. F. Estudo em escala de laboratório da calcinação com Na₂ CO₃ e NaCl de alguns diatomitos do Rio Grande do Norte para uso como auxiliar de filtração no refino de açúcar. 1989, 164p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, USP, São Paulo

MELO, C. *Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2007.

MENDIOROZ, S.; BELZUNCE, M.J.; PAJARES, J.A. Thermogravimetric study of diatomites. *Journal of Thermal Analysis*, v.35. n.7, p.2097-2104, 1989.

MIDDLEDITCH, B.S. Environmental effects of of Offshore Oil Production. The Buccaneer Gas and Oil Field Study. Plenum, NY, 1981.

MILLQVIST, M. T.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. Beneficiation of brazilian diatomite for filtration application industry. IN: Congresso SME Annual Meeting, 25-27 de fevereiro , Phoenix, Arizona (EUA), 2002.

MOHAMEDBAKR, H.; BURKITBAEV. M. Elaboration and characterization of natural diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan. *Open Mineral. J.*, v. 3, p.12-16, 2009a

MOREIRA, I. M. V. Contribuição ao estado as Bacillaniphyceal (diatomáceas) em diatomitos Brasileiros. *Acta Biol. Paranaense*, p.135-198, 1975.

MOREIRA S. A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOSLEHI, P.; NAHID, P. Heavy metal removal from water and wastewater using raw and modified diatomite. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology Tehran, Iran, 2007.

NEFF, J. M. Effect of contaminants from oil well produced water. *Bioaccumulation of marine organism*. Elsevier, London, 2002.

OBANIJESU, E.O. et al. Use of Diatomaceous Materials for Heavy-Metal Recovery From Oil and Gas Produced Water. In: SPE E & P Environmental and Safety Conference Galveston. Society of Petroleum Engineers. Texas. 2007. p. 4. SPE 106557.

OGP. The International Association of Oil & Gas Producers. *Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment*. Report nº 364. 36p., February 2005.

OGP (International Association of Oil & Gas Producers). *Guidelines for produced water injection*. OGP January 2000, Report number. 2.80/302, 2000. Disponível <<http://www.ogp.org.uk/pubs/302.pdf>>. Acesso em: 08 de Agosto 2010.

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*, Rio de Janeiro, v.43, n. 2, p. 129-136, abr./jun. 2000.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* v.28, p.247-255, 1993.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. *Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites*. *Water Research and Technology*, v. 39, n.10-11, p.115-122, 1999.

PANDAY, K.K.; PRASAD, G.; SINGH, V.N. Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Res.* v. 19, p. 869-873, 1985.

PINTO, C. H. C.; Remoção de metais pesados de soluções aquosas diluídas via processo adsorptivo por troca iônica utilizando vermiculita. 2001. 151f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências e de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

RAE, I.B.; GIBB, S.W. Removal of metals from aqueous solutions using natural chitinous materials. *Water Sci. Technol.* v. 47, p. 189-196, 2003.

ROBERTSON, R.H.S. The role of thermal analysis in mineralogical studies: Part I. *Mineral Pollut.* v.11, p. 3-18, 1980.

ROBINSON, W. D. *The solid Waste Handbook: a practical Guide*. 1986.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processs*. Editora John Wiley & Sons, New York, 1984.

RIDHA, A.; ADERDOUR, H.; ZINEDDINE, H.; BENABDALLAH, M.Z.; EL-MORABIT, M.; NADIRI, A.. Aqueous silver (I) adsorption on a low density moroccan silicate. *Ann. Chem. Sci. Mater.*, 23: 161-164, 1998.

SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. V.2, Capítulo 28, p. 666.

SANTANA, D. C. *Extração de metais pesados de efluentes da indústria de petróleo utilizando derivados de óleo vegetais como extratantes*. 2008. 178f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SARAH, A. C. *Estudo de Processos de Tratamento de Água de Produção*. Monografia (especialização em Engenharia do Processamento) – Departamento de Engenharia Química, Universidade federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SE- Secretaria de Economía - Coordinación General de Minería, Dirección General de Promoción Minera. Perfil de Mercado de La Diatomita. Estados Unidos Mexicanos. Septiembre, 2006. Disponível <www.economia-dgm.gob.mx/dgpm/perfiles/Diatomita.pdf>. Acesso 13/09/2009

SHAWABKEH, R.A.; TUTUNJI, M.F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Applied Clay Science* 24, p.111–120, 2003.

SILVA, A. G. *Estudo da adsorção de n-parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo*. 2008. 153f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia e Arquitetura, UNIFACS-Universidade Salvador, Salvador.

SILVA, C. R. R. *Água produzida na extração do petróleo*. 1999. 63f. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) - Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SILVA, E. A. *Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha Sargassum sp.* 2001. 165f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP.

SILVA, M. L. P. da. *Remoção de cádmio de efluente sintético pela argila bentonita*. 2005. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande-PB.

SILVA, P. L. B.; SOUSA, L. D. A.; SILVA, V. P.; HARIMA.; LEITE, J. Y. P. Caracterização da diatomita de rio do fogo -Rn – Brasil. *Holos*. v. 3, p. 52 – 62, 2009.

SOUZA, G.P.; FILGUEIRA, M.; ROSENTHA, R.; HOLANDA, J. N. F.. Caracterização de material compósito diatomáceo natural, *Revista Cerâmica*, V.49, p. 40-43. 2003.

SOUZA, J. F. Perfil analítico da diatomita. Rio de Janeiro: Departamento Nacional da produção Mineral/ DNPM , Boletim 11. 27p. 1973.

STEPHENSON, M.T. Components of Produced Water: A Compilation of Industry Studies. *J. of Petroleum Technology*. v 44, n 5 p. 548-550, 602-603, 1992.

- THOMAS J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Ed. Interciência: Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001, 271p.
- UGART, J. F. O.; FRANCA, S. C. A.; SILVA, A. S. Minerais aplicados à tecnologia ambiental: Minerais Verdes. Centro de Tecnologia Mineral CETEM), *Rochas Minerais Industriais: Os Minerais e o Meio Ambiente* Cap. 41, p. 933-959, Rio de Janeiro, 2008.
- VEIL, J.A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK JR., R. J.. *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane*. Report Prepared by Argonne National Laboratory for U.S Department of Energy. National Energy Technology Laboratory, January 2004, 87p.
- VIDAL, F. W. H.; SALES, F. A. C. B.; Roberto, F. A. C. Outros minerais: gemas, *Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Rochas e Minerais Industriais do Ceará*. p.109-134, 2005.
- VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. Boston, USA, CRC Press INC, 396 p. 1990.
- WALKER, G.M.; WEATHERLEY, L.R. Kinetic of acid dye adsorption on GAC. *Water Res.* v.v33, p.1895-1899, 1999.
- WANG, Z.Y.; ZHANG, L.P.; YANG, Y.X. Structural investigation of some important chinese diatomites. *Glass Phys. Chem.* v. 35, p. 673-679, 2009.
- YADAVA, K.P.; TYAGI B.S.; SINGH, V.N. Effect of temperature on the removal of lead(II) by adsorption on China clay and wollastonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 51, p. 47-60, 1991.
- YUAN, P.; WU, D. Q.; HE, H. P.; LIN, Z. Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied surface Science* v. 227, p.30-39, 2004 .
- ZAMBON, G. A. *Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando Zeolita natural clinoptilolita*. 2003. 98f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP.
- ZHAOLUN, W. et al. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. application to printing and dyeing wastewater. *Environ. Chem. Lett.* v. 3, p. 33-37, 2005.

APÊNDICE

APÊNDICE A

1 . Resultados do Ensaio dinâmico em coluna de percolação: Diatomita calcinada com fluxante.

Tabela A1. Calcinada com fluxante

Amostra	Int.Temp(min)	Tempo (min)	Cu(mg/l)	Zn(mg/l)	%C _{cu} /C _o	%C _{zn} /C _o
C0	0	0	10,4	10,39	0	0
C1	20	20	0,007	0,009	0,001	0,001
C2	75	95	0,001	0,083	0,000	0,008
C3	60	155	0,127	0,305	0,012	0,029
C4	60	215	0,030	0,41	0,003	0,039
C5	136	291	0,590	3,331	0,057	0,321
C6	60	351	2,511	6,452	0,241	0,621
C7	60	411	5,072	8,078	0,488	0,777
C8	60	471	7,073	9,097	0,680	0,876
C9	60	531	8,285	9,680	0,797	0,932
C10	60	591	9,095	10,095	0,875	0,972
C11	60	651	9,510	10,300	0,914	0,991

Regressão (Cu)

$$C(\text{cu})/C_o = 0,00122 - 5,10519E-4(t) + 1,91838E-5(t)^2 - 1,992E-7(t)^3 + 8,05568E-10(t)^4 - 1,29651E-12(t)^5 + 7,22358E-16(t)^6$$

$C(\text{cu})/C_o$	tu	$m\text{Cu}(\text{mg})$
0,05	275	0,95

Regressão (Zn)

$$C(zn)/C_o = -0,02096 + 0,00392 (t) - 7,08789E-5 (t)^2 + 4,33641E-7 (t)^3 - 1,05117E-9 (t)^4 + 1,1244E-12 (t)^5 - 4,44145E-16 (t)^6$$

$C_{(zn)}/C_o$	t_u	$m_{zn}(mg)$
0,05	240	0,83

Volume percolado: (V)	(L)	0,092
Massa íons totais: m(Cu + Zn)	mg	1,83
Massa íons removidos: m _r (Cu + Zn)	mg	1,78
% Íons removido	%	97,3

2. Resultados do Ensaio dinâmico em coluna de percolação: Diatomita calcinada sem fluxante.

Tabela A2 – Calcinada sem fluxante

Amostra	Int.Temp(min)	Tempo (min)	Cu(mg/L)	Zn(mg/L)	%Ccu/Co	%Czn/Co
C0	0	0	10,4	10,39	0,0	0,0
B1	20	20	0,07	0,09	0,0	0,0
B2	100	120	0,17	0,092	0,0	0,0
B3	120	240	0,097	0,103	0,0	0,0
B4	133	373	0,073	1,615	0,0	0,2
B5	120	493	1,335	4,094	0,1	0,4
B6	120	613	3,370	6,51	0,3	0,6
B7	120	733	5,510	8,195	0,5	0,8
B8	120	853	7,080	9,099	0,7	0,9
B9	120	973	8,340	9,900	0,8	1,0
B10	120	1093	8,970	10,200	0,9	1,0
B11	120	1213	9,500	10,310	0,9	1,0

Regressão (Cu)

$C(\text{cu})/C_0 = -0,00677 + 7,5817E-4 (t) - 7,34545E-6 (t)^2 + 2,08189E-8 (t)^3 - 1,91647E-11 (t)^4 + 5,88198E-15 (t)^5 - 9,89571E-20 (t)^6$

$C(\text{cu})/C_0$	tu	$m\text{Cu}(\text{mg})$
0,050	433	0,75

$Y = 0,00232 - 1,79061E-5 X - 3,46958E-6 X^2 + 2,49041E-8 X^3 - 4,16641E-11 X^4 + 2,81963E-14 X^5 - 6,96028E-18 X^6$

Regressão (Zn)

$C(\text{zn})/C_0 = 0,00232 - 1,79061E-5 (t) - 3,46958E-6 (t)^2 + 2,49041E-8 (t)^3 - 4,16641E-11 (t)^4 + 2,81963E-14 (t)^5 - 6,96028E-18 (t)^6$

$C(\text{zn})/C_0$	tu	$m\text{Zn}(\text{mg})$
0,050	269	0,47

Volume percolado: (V)	(L)	0,072
Massa íons totais: m(Cu + Zn)	mg	1,44
Massa íons removidos: mr(Cu + Zn)	mg	1,22
% Íons removido	%	84,3

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)