

COLEÇÃO  
**DESAFIOS**  
DAS  
**ENGENHARIAS:**

**ENGENHARIA QUÍMICA 2**



**CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA**  
(ORGANIZADOR)

**Atena**  
Editora  
Ano 2021

COLEÇÃO  
**DESAFIOS**  
DAS  
**ENGENHARIAS:**

**ENGENHARIA QUÍMICA 2**



**CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA**  
(ORGANIZADOR)

**Atena**  
Editora  
Ano 2021

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2021 Os autores

Copyright da edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial**

**Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

**Diagramação:** Camila Alves de Cremona  
**Correção:** Mariane Aparecida Freitas  
**Indexação:** Gabriel Motomu Teshima  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

C691 Coleção desafios das engenharias: engenharia química 2 /  
Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. -  
Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-536-2

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.362212610>

1. Engenharia química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel  
da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 660

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

**Atena Editora**

Ponta Grossa - Paraná - Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

## DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

## DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, desta forma não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

## APRESENTAÇÃO

O e-book intitulado: “Coleção Desafios das Engenharias: Engenharia Química 2” é constituído por dezoito capítulos de livros que foram organizados em quatro áreas temáticas: i) utilização de adsorventes para remoção de Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) em diferentes matrizes aquosas; ii) produção de biodiesel e bio-óleo a partir de biomassa ou reutilização de óleo de fritura; iii) análise de recuperação avançada de petróleo por injeção de gás carbônico ou polímeros e práticas de gestão para exploração de petróleo e gás natural e iv) aplicações diversas.

O primeiro tema é composto por 50% dos capítulos de livros presente no e-book, apresentando trabalhos utilizando biomassas de origem vegetal para remoção da turbidez presente em efluentes oleosos e metais em águas residuárias e industriais; remoção de nitrogênio amoniacal e o fármaco ivermectina utilizando o carvão ativado, respectivamente, *in natura* e funcionalizado com grafeno; aplicação de surfactantes não-iônicos para reduzir a dissolução de carbonatos e a redução do consumo de água em processo de bradagem; a apresentação de um método analítico para quantificar a presença de Bisfenol A em águas superficiais, um estudo de revisão da literatura que mostra a qualidade dos recursos hídricos em vários países e a presença da diversidade e quantidade dos CIEs nas matrizes aquosas e a caracterização físico-química da farinha de Inhame obtida pelo processo de atomização. A segunda temática apresenta dois estudos que investigaram a produção de biodiesel e bio-óleo a partir, respectivamente, do aproveitamento do óleo de soja/fritura e da pirólise proveniente de biomassa.

Os capítulos de 12 a 14 apresentam trabalhos que buscaram avaliar a eficiência da injeção de gás carbônico ou solução de polímero para avaliar a recuperação avançada do petróleo. Além disso, apresenta um estudo de práticas de gestão operacional de exploração e produção de petróleo e gás natural exigido para atender normas da ABNT e certificações ISO e regulamentos técnicos estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Já os trabalhos presentes nos capítulos de 15 a 18 tratam de temas que variam da utilização da garrafa PET como dispositivo para determinar a densidade aparente de materiais em forma de pó; análise da geometria, diluição e qualidade de revestimentos de aço AISI 317L aplicado pelo processo de GTAW; estudo teórico visando aumentar a eficiência de uma coluna cromatográfica utilizando sílica na forma de nanopartículas e; apresenta uma aplicação na indústria de alimentos que utilizou a mistura de bebida fermentada de camomila com o cogumelo da espécie *Agaricus Brasiliensis*.

Diante desta variedade de estudos, provenientes de pesquisadores (as) de diferentes partes do Brasil, a Atena Editora selecionou e reuniu estes trabalhos neste e-book que depois de publicado, estará acessível de forma gratuita em seu *site* e em outras plataformas digitais, contribuindo para a divulgação do conhecimento científico gerado nas



instituições de ensino de todo o país. Assim, a Atena Editora vem trabalhando, buscando, estimulando e incentivando cada vez mais os pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros ou capítulos de livros.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

#### **ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA CASCA DE MARACUJÁ NA REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE EFLUENTE OLEOSO**


Cinthia Silva Almeida  
Antonia Vitória Grangeiro Diógenes  
Macilene Maria Monteiro Maia  
Daianni Ariane da Costa Ferreira  
Francisco Wilton Miranda da Silva  
Zilvam Melo dos Santos  
Manoel Reginaldo Fernandes  
Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126101>

### **CAPÍTULO 2..... 9**

#### **AMMONIA NITROGEN REMOVAL FROM FISH PROCESSING WASTEWATER BY ADSORPTION USING ACTIVATED CARBON**

Davi Vieira Gomes  
Maria Alice Prado Cechinel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126102>

### **CAPÍTULO 3..... 18**

#### **CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE IVERMECTINA EM CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO COM GRAFENO**


Eduardo Possebon  
Marcelo Fernandes Vieira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126103>

### **CAPÍTULO 4..... 34**

#### **APLICAÇÃO DE SURFATANTES NÃO IÔNICOS NO CONTROLE DA TAXA DE DISSOLUÇÃO DE CARBONATOS NA ACIDIFICAÇÃO DE MATRIZ**

Alcides de Oliveira Wanderley Neto  
Guilherme Mentges Arruda  
Dennys Correia da Silva  
Luiz Felipe da Hora  
Jefferson David Coutinho de Araújo  
Marcos Allyson Felipe Rodrigues


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126104>

### **CAPÍTULO 5..... 45**

#### **UM ESTUDO PARA OTIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E REDUÇÃO DA PEGADA DE CARBONO EM PROCESSO DE BRASAGEM**

Caline Nunes de Carvalho  
Tereza Neuma de Castro Dantas  
Afonso Avelino Dantas Neto  
Herbert Senzano Lopes


Andréa Oliveira Nunes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126105>

**CAPÍTULO 6..... 57**

**PROPOSTA DE MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BISFENOL A EM ÁGUAS SUPERFICIAIS**


Cristiano Gonçalves Alano  
Paula Roberta Perondi Furtado  
Marcia Luciane Lange Silveira  
Jamile Rosa Rampinelli  
Elisabeth Wisbeck  
Mariane Bonatti Chaves  
Sandra Aparecida Furlan

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126106>

**CAPÍTULO 7..... 74**

**CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE PRESENTES EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS: O QUE VOCÊ NÃO VÊ, MAS AFETA E COMPROMETE A QUALIDADE DOS DIFERENTES ECOSSISTEMAS E A SAÚDE DE TODOS OS ORGANISMOS VIVOS**


Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua  
Valdinei de Oliveira Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126107>

**CAPÍTULO 8..... 87**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TECNOLÓGICA DE FARINHA DE INHAME OBTIDA POR ATOMIZAÇÃO**


Edison Paulo De Ros Triboli  
Letícia Giuliani Yashiki

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126108>

**CAPÍTULO 9..... 93**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA E ÓLEO DE SOJA**


Rafael Melo dos Santos Costa  
Juan Medeiros Sousa  
Dyenny Ellen Lima Lhamas






 <https://doi.org/10.22533/at.ed.3622126109>

**CAPÍTULO 10..... 101**


**PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA BIOMASSA**

Janaína Santos Matos  
Leila Maria Aguilera Campos  
Maria Luiza Andrade da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261010>

<b>CAPÍTULO 11</b> .....	<b>114</b>
UMA REVISÃO SOBRE A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE EFLUENTES DO PROCESSAMENTO DA MANDIOCA GERADOS NO BRASIL	
Renata Carvalho Costa Márcio Daniel Nicodemos Ramos André Aguiar	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261011">https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261011</a>	
<b>CAPÍTULO 12</b> .....	<b>126</b>
ANÁLISE DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA INJEÇÃO MISCÍVEIS DE CO <sub>2</sub> POR MEIO DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CASO UNISIM-II-H	
Ana Paula Pereira Santos Paulo Couto	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261012">https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261012</a>	
<b>CAPÍTULO 13</b> .....	<b>145</b>
INJEÇÃO DE POLÍMEROS ACIMA DA PRESSÃO DE FRATURA DA FORMAÇÃO COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO	
Maria do Socorro Bezerra da Silva Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261013">https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261013</a>	
<b>CAPÍTULO 14</b> .....	<b>157</b>
PRÁTICAS DE GESTÃO OPERACIONAL NA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO (E&P) DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL NO BRASIL, PARA ATENDER REQUISITOS DE NORMAS ABNT NBR ISO DE SGI E DE REGULAMENTOS TÉCNICOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP)	
Raymundo Jorge de Sousa Mançú Luís Borges Gouveia Silvério dos Santos Brunhoso Cordeiro	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261014">https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261014</a>	
<b>CAPÍTULO 15</b> .....	<b>196</b>
MELHORIA DA DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE APARENTE DE PÓS COM AUXÍLIO DE DISPOSITIVO FEITO COM GARRAFA DE REFRIGERANTE	
Edison Paulo De Ros Triboli Marina Piasentini Oliva	
 <a href="https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261015">https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261015</a>	
<b>CAPÍTULO 16</b> .....	<b>202</b>
ANÁLISES DA GEOMETRIA, DILUIÇÃO E QUALIDADE DE REVESTIMENTOS DE AÇO AISI 317L APLICADOS PELO PROCESSO GTAW COM ADIÇÃO DE ARAME FRIO	
Rafael Barbosa Carneiro dos Santos João Pedro Inácio Varela Mathews Lima dos Santos Marcos Mesquita da Silva Renato Alexandre Costa de Santana	

Raimundo Nonato Calazans Duarte

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261016>

**CAPÍTULO 17.....215**

**ESTUDO TEÓRICO: AUMENTO DA EFICIÊNCIA DE COLUNAS CROMATOGRÁFICAS  
POR APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS**

Afonso Poli Neto

Herbert Duchatsch Johansen

Marcelo Telascrêa

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261017>

**CAPÍTULO 18.....229**

**BEBIDA FERMENTADA DE CAMOMILA COM COGUMELO *AGARICUS BRASILIENSIS***

Joseane Martins de Oliveira

Édipo Gulogurski Ribeiro

Meakaythacher Massayumi Takayanagui

Ana Carolina Dobrychtop

Camila Kaminski

Herta Stutz

Sueli Pércio Quináia

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.36221261018>

**SOBRE O ORGANIZADOR.....238**

**ÍNDICE REMISSIVO.....239**

# CAPÍTULO 1

## ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA CASCA DE MARACUJÁ NA REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE EFLUENTE OLEOSO

Data de aceite: 27/09/2021

### **Cynthia Silva Almeida**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/6798273521121497>

### **Antonia Vitória Grangeiro Diógenes**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/7928207334611630>

### **Macilene Maria Monteiro Maia**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/1214888907307372>

### **Daianni Ariane da Costa Ferreira**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<https://orcid.org/0000-0002-9878-061X>

### **Francisco Wilton Miranda da Silva**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/5690952601695029>

### **Zilvam Melo dos Santos**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/4514068026830748>

### **Manoel Reginaldo Fernandes**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/4396362216028363>

### **Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado**

Universidade Federal Rural do Semi-Árido –  
UFERSA  
Mossoró – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/1862313412291911>

**RESUMO:** A água produzida é um efluente gerado em volume elevado nos campos maduros de petróleo. O gerenciamento dessa água é um grande desafio para a indústria, pois ela apresenta alta complexidade em sua composição físico-química, possuindo compostos químicos orgânicos, inorgânicos, sais, entre outros contaminantes e, portanto, necessita ser rigorosamente tratada. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de cascas de maracujá (naturais e hidrofobizadas) na remoção da turbidez de efluente oleoso sintético. Inicialmente, as cascas foram cuidadosamente lavadas, trituradas e submetidas à separação granulométrica em três faixas (-14+28; -28+48; -48+100 mesh). Parte das cascas foi hidrofobizada com cera de carnaúba, visando analisar a influência da hidrofobização em relação ao potencial de adsorção do material natural. O efluente oleoso foi preparado com água destilada e óleo diesel S500. Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema de banho finito, colocando 5 g de casca de maracujá (naturais e hidrofobizadas) em contato com 190

ml do efluente. Os testes foram realizados para as três faixas granulométricas. Em seguida, foram realizados os testes de turbidez para cada amostra. A turbidez inicial do efluente oleoso foi de 774 NTU e, após o contato com as cascas apresentou redução significativa. Com o material natural a remoção variou entre 33,8% e 51,5%, já com o material hidrofobizado os valores obtidos foram mais altos, variando entre 73,5% e 81,9%. O maior percentual de remoção ocorreu utilizando as cascas hidrofobizadas na maior faixa granulométrica (-14+28). Portanto, os resultados mostram potencial para remoção de óleo, utilizando cascas de maracujá, principalmente, as hidrofobizadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Casca de maracujá, efluente oleoso, adsorção.

## STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF THE PASSION FRUIT SHELL IN THE REMOVAL OF TURBIDITY OF OILY EFFLUENT

**ABSTRACT:** The water produced is an effluent generated in high volume in mature oil fields. The management of this water is a great challenge for the industry, because it presents high complexity in its physical-chemical composition, having organic chemical compounds, inorganic, salts, among other contaminants and, therefore, it needs to be rigorously treated. Therefore, the objective of this work was to evaluate the efficiency of passion fruit bark (natural and hydrophobic) in the removal from turbidity of synthetic oil effluent. Initially, the shells were carefully washed, crushed and subjected to granulometric separation in three ranges (-14+28; -28+48; -48+100 mesh). Part of the shells were hydrophobicized with carnauba wax, aiming to analyze the influence of hydrophobicization in relation to the adsorption potential of the natural material. The oily effluent was prepared using distilled water and S500 diesel oil. The adsorption tests were performed in batch process, placing 5 g of passion fruit shell (natural and hydrophobic) in contact with 190 ml of the effluent. The tests were performed for the three granulometric ranges. Then, the turbidity tests were performed for each sample. The initial turbidity of the oily effluent was 774 NTU and, after contact with the barks, showed a significant reduction. For the natural material, the removal varied between 33.8% and 51.5%, while for the hydrophobic material the values obtained were higher, ranging from 73.5% to 81.9%. The highest percentage of removal occurred using hydrophobic material in the largest granulometric range (-14+28). Therefore, the results show that the materials tested have potential for oil removal, especially the hydrophobized shells.

**KEYWORDS:** Passion fruit shell, oily effluent, adsorption.

## 1 | INTRODUÇÃO

Em campos maduros de petróleo se produz água em volume elevado e, em virtude de sua complexa composição físico-química essa água deve ser rigorosamente tratada com a finalidade de atender as exigências ambientais antes de ser encaminhada ao seu destino final. Descarte, injeção e reuso são as alternativas geralmente adotadas para o destino da água produzida.

As características físicas, químicas e biológicas da água produzida são influenciadas por fatores geológicos e de localização geográfica dos reservatórios (STEWART; ARNOLD, 2011).

Segundo a Resolução CONAMA Nº 430, de 2011, efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento.

Diversas são as técnicas utilizadas para o tratamento da água produzida, dentre elas destacam-se os métodos de fóton-catálise, tecnologia de membrana e células microbianas (SILVA *et al.*, 2020). Os métodos de floculação, precipitação e adsorção também são utilizados.

A adsorção é uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se encontram espontaneamente sobre uma superfície geralmente sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas (RUTHVEN, 1984). Com isso, inúmeros materiais são testados, por meio dessa técnica. O carvão ativado é geralmente o tipo de adsorvente mais utilizado no processo de adsorção, contudo, apresenta alto custo (QUEIROS *et al.*, 2006). Logo, a busca por materiais de baixo custo como é o caso dos resíduos agroindustriais se torna importante. Vale ressaltar que esses resíduos quando são descartados de forma incorreta na natureza geram problemas ambientais.

Um exemplo da utilização de resíduos no tratamento de água foi o da casca da tangerina como adsorvente de atrazina e diuron, no qual bons resultados na remoção desses compostos foram apresentados (CUSIOLI *et al.*, 2018). Pereira *et al.* (2019) utilizaram casca de banana para remoção de turbidez de fluido oleoso sintético e observaram que o material apresentou uma eficiência superior a 96% na remoção de turbidez do fluido. Logo, estudar outros tipos de resíduos se torna interessante.

O maracujá é uma das frutas típicas do Brasil. Segundo dados do IBGE em 2018 a produção foi de 602.651 toneladas em uma área de 43.248 hectares. A região Nordeste se destaca como a principal produtora, com produção de 375.541 toneladas em uma área 29.953 hectares. Em 2020, a perspectiva foi de aumento da área plantada desse fruto (FONSECA, 2021). Esses dados evidenciam uma grande geração de cascas dessa fruta.

Segundo Cazarin *et al.* (2014), a farinha obtida da casca do maracujá possui 74% de fibras insolúveis e o teor de polifenóis indicou a predominância de compostos com características hidrofílicas, quando foram realizados experimentos de extração de fenóis em que o solvente usado foi água. Contudo, torna-se importante citar que inúmeras pesquisas vêm sendo feitas nos últimos tempos sobre materiais que possam atuar como agentes hidrofobizantes.

De acordo com Borba *et al.* (2013), a cera de carnaúba é composta por uma larga cadeia de hidrocarbonetos e ésteres, ácidos e hidroxiácidos. Essas características lhe proporcionam um alto poder de hidrofobização.

Diante do exposto, o trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de cascas de maracujá (naturais e hidrofobizadas com cera de carnaúba) na remoção da turbidez de efluente oleoso sintético.



## 2 | METODOLOGIA

### Obtenção, lavagem e separação granulométrica das cascas de maracujá

As cascas de maracujá foram coletadas em um estabelecimento de venda de frutas da cidade de Potiretama-CE. Elas foram lavadas abundantemente com água e deixadas de molho por um período de 2 h. Depois foram cortadas em pedaços menores e colocadas expostas ao sol por um período de quatro dias consecutivos. Após serem secas, foram trituradas em liquidificador e lavadas novamente com água destilada, até não se obter nenhuma coloração na água de lavagem. Em seguida foram secas em estufa a 65 °C. Decorridos esses processos, os grãos foram separados em peneira do tipo Tyler, em três faixas granulométricas (-14+28; -28+48; -48+100 mesh).

### Processo de hidrofobização

Parte das cascas de maracujá foram hidrofobizadas com cera de carnaúba para verificação da influência da hidrofobização no potencial de adsorção do material. Foi adicionada uma proporção de 20% de cera em relação à massa do adsorvente (5 g) estabelecida para os ensaios de adsorção.

### Preparo do efluente oleoso

Foi preparado um efluente oleoso com óleo diesel S500. No preparo, foi utilizado 20% de diesel em relação ao volume de água. A mistura água/óleo foi submetida inicialmente a agitação em um agitador Hamilton Beach (30 s) e em seguida foi agitada em uma mesa agitadora por um período de 50 min. Posteriormente, a emulsão foi colocada em um funil de decantação por um período de 24 h para separação das fases (óleo em excesso e fase aquosa). A fase aquosa foi utilizada nos experimentos.

### Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura ambiente (30 °C), onde foram pesados 5 g de cascas de maracujá (naturais e hidrofobizadas) e colocadas em contato com 190 ml do efluente produzido sob agitação, em uma mesa agitadora, por um período de 12 h. Ao fim da agitação, as amostras ficaram em repouso por um período de 5 h, com a finalidade de esperar a decantação das cascas. Posteriormente, o fluido sobrenadante foi então coletado para análise da turbidez.

### Avaliação do potencial de adsorção das cascas de maracujá pelo método da turbidez

Os ensaios de turbidez foram realizados no efluente antes e após o contato com as cascas, utilizando um turbidímetro marca AP 2000 W da PoliControl. A turbidez foi medida logo após a coleta das amostras de modo a evitar modificações na temperatura e pH delas, que podem alterar a cor e/ou provocar coagulação das partículas em suspensão. Os

valores obtidos foram expressos em NTU (Nephelometric Turbidity Unity).

### 3 | REFERENCIAL TEÓRICO

Nas atividades de produção e exploração de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida junto ao petróleo. Ela consiste na água de formação e na água de injeção, que é aquela injetada no reservatório para aumento da produção. Geralmente os campos no início da produção geram pequenas quantidades de águas, que aumentam com o decorrer do tempo e atingem valores próximos a 90% quando o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica (RAY; ENGELHARDT, 1992).

A água de produção é composta por uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, além de resíduos de aditivos químicos utilizados no processo de produção (FIGUEREDO *et al.*, 2014). Devido a essa complexidade necessita de tratamento específico.

A adsorção vem sendo largamente estudada para tratamento da água produzida, apresentando resultados satisfatórios. A técnica consiste em um processo de separação, onde ocorre transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido (JUCHEN *et al.*, 2013). Além disso, métodos utilizados para melhorar a eficiência do processo de adsorção também vêm sendo estudados. Como por exemplo, a hidrofobização que contribui para que o adsorvente se torne um material com aversão a água aumentando assim a capacidade de adsorção. Segundo Curbelo (2002) e Borba *et al.* (2013), a cera de carnaúba apresenta resultados positivos na hidrofobização de materiais e contribui para adsorção.

O alto custo dos materiais adsorventes incentiva novos estudos em busca de alternativas mais simples e mais acessíveis, como os resíduos naturais. Logo, pesquisas sobre a eficiência de resíduos agroindustriais como adsorventes no tratamento de águas contaminadas vêm sendo realizadas atualmente.

Maia *et al.* (2021), utilizaram mesocarpo de coco como adsorvente para remover óleo de fluido sintético e, verificaram que o material apresentou um potencial significativo na remoção da turbidez do fluido.

Maracujá é um nome popular dado a várias espécies do gênero *Passiflora*, do qual há 500 espécies distribuídas por regiões de clima tropical e subtropical do globo, sendo o Brasil seu maior produtor com mais de 79 espécies. O maracujá azedo ou amarelo é o mais produzido e comercializado. Seu cultivo está basicamente voltado para a indústria de sucos e polpas, em especial devido ao seu sabor mais ácido e maior rendimento (ZERAIK *et al.*, 2010). De acordo com Córdova *et al.* (2005), a casca de maracujá apresenta em sua composição quantidades de sódio, cálcio e ferro, sendo o sódio o componente majoritário.

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efluente oleoso apresentou turbidez inicial de 774 NTU. A Tabela 1 apresenta os valores de turbidez e o percentual de remoção após os ensaios de adsorção usando cascas de maracujá, onde pode ser observado que ocorreu remoção entre 33,8% e 51,5% após o contato do efluente com as cascas naturais e entre 73,5% e 81,9% após o contato com as cascas hidrofobizadas com cera de carnaúba.

Na figura 1 é possível observar que a maior taxa de remoção (81,9%) ocorreu após contato com cascas hidrofobizadas na maior faixa granulométrica (-14+28). A Figura 2 mostra os valores de turbidez do efluente antes e após contato com as cascas, sendo possível observar uma diminuição desses valores em função da diminuição da granulometria para as cascas naturais do maracujá. Os valores obtidos usando as cascas hidrofobizadas foram mais baixos em comparação com os resultados com cascas naturais, demonstrando uma maior eficiência dos materiais hidrofobizados na adsorção do óleo do efluente sintético.

Adsorvente: Casca de maracujá	Faixa Granulométrica (mesh)	Turbidez (NTU)	Remoção (%)
Natural	(-14+28)	512	33,8
Hidrofobizada	(-14+28)	140	81,9
Natural	(-28+48)	442	42,9
Hidrofobizada	(-28+48)	205	73,5
Natural	(-48+100)	375	51,5
Hidrofobizada	(-48+100)	168	78,3

Tabela 01. Valores de turbidez e percentual de remoção após os ensaios de adsorção com cascas de maracujá naturais e hidrofobizadas.

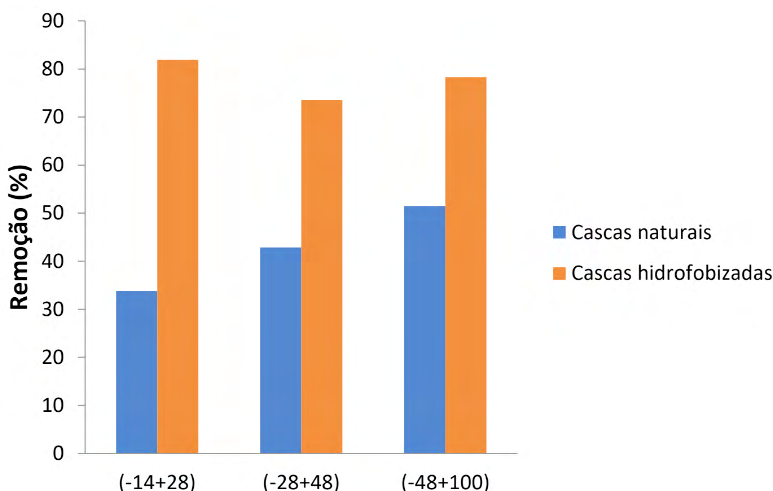


Figura 01. Percentual de remoção de turbidez após contato do efluente com as cascas de maracujá.

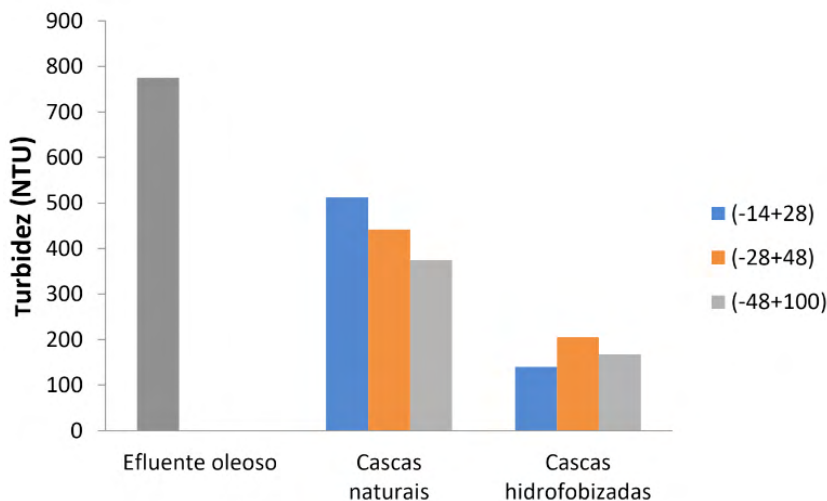


Figura 02. Valores de turbidez do efluente oleoso, antes e após contato com as cascas de maracujá.

## 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os dados obtidos, as cascas de maracujá apresentaram bons resultados na remoção da turbidez do efluente oleoso sintético. O material hidrofobizado com cera de carnaúba mostrou-se mais eficiente que o natural em todas as faixas granulométricas. O percentual mais alto de remoção ocorreu utilizando as cascas hidrofobizadas na maior faixa granulométrica (-14+28). Portanto, os resultados obtidos apontam um bom potencial para o uso de cascas de maracujá como adsorventes de óleo, principalmente estando hidrofobizadas, colaborando para pesquisas que visam à resolução de problemas em relação não só a água produzida, mas também ao destino de resíduos agroindustriais.

## REFERÊNCIAS

BORBA, L. L. S.; OLIVEIRA, M. F. D.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. **Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba.** *Perspectiva*, Erechim. v.37, n.139, p. 37-46, 2013.

CAZARIN, C. B. B.; SILVA, J. K. da; COLOMEU, T. C.; ZOLLNER, R. de L.; MARÓSTICA J. M. R. **Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*).** *Ciência Rural (SciELO)*, v. 44, n. 9, p. 1699-1704, set. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 430, de 2011.

CÓRDOVA, K. R. V.; GAMA, T. M.M.T.B.; WINTER, C. M. G.; NETO, G.K.; FREITAS, J. S. **Características físico-químicas da casca do maracujá amarelo (*Passiflora Edulis Flavicarpa Degener*) obtida por secagem.** B. CEPPA, Curitiba, v. 23, n. 2, 2005.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2002.

CUSIOLI, L.; BEZERRA, C.; QUESADA, H.; BAPTISTA, A.; BERGAMASCO, R. **Utilização da casca de tangerina para adsorção de atrazina e diuron de águas contaminadas**. Enciclopédia Biosfera, v. 15, n. 28, p. 1510-1518, 2018.

FIGUEREDO, K. S. L.; MARTÍNEZHUITLE, C. A.; TEIXEIRA, A. B. R.; PINHO, AL. S.; VIVACQUA, C. A.; SILVA, D. R. **Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potigua Basin – Brazil**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 116: pp.109-114, 2014.

FONSECA, R. B. **Campo & Negócios Online**. Disponível em: <https://revistacampo.enegocios.com.br/maracuja-nordeste-ainda-domina-cultivo/>. Acesso em: 11/03/2021.

JUCHEN, P.T.; GOBI, F. P.; HONORIO, G. C.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T. **Aplicação do palito de erva-mate como adsorvente no processo de adsorção do corante azul de metileno**. Anais do V Simpósio de Engenharia Química, Maringá, PR, 2013.

MAIA, M. M. M.; ALMEIDA, C. S.; FERREIRA, D. A. C.; BRASIL DELGADO, R. C. O.; SILVA, F. W. **M. Estudo do Mesocarpo do Coco como Adsorvente para a Remoção de Óleo** In: IV Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natura e Biocombustíveis, 2021.

PEREIRA, M. V. C; PAULINO, P. D.; BRASIL DELGADO, R. C. O.; SANTIAGO, R. C.; MOTA, A. L. N.; BARBOSA, A, F. F. **Uso da Casca de Banana como Adsorvente para a Remoção da Turbidez de Fluido Oleoso Sintético**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Natal-RN, 2019.

QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. **Materiais poliméricos para tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração**. Polímeros (SciELO), v. 16, n. 3, p. 224-229, 2006.

RAY, J. P; ENGELHARDT, F. R. **Produced Water: Technological Environmental Issues and Solutions**. James P. Ray & F.Rainer Engelhardt Eds., Plenum Press, New York, 616 p, 1992.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons. 1984.

SILVA, D. C. da; WANDERLEY NETO, A. de O.; PERES, A. E. C.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C. **Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babass coconut oil**. Journal Of Materials Research And Technology, v. 9, n. 3, p. 4476-4484, Elsevier BV. 2020.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems**, p.1-134, 2011.

ZERAIK, M.L; PEREIRA, C. A. M.; ZUIN, V. G.; YARIWAKE, J. H. **Maracujá: um alimento funcional?** Revista Brasileira de Farmacognosia (SciELO), v.20, p.459-471, 2010.

## AMMONIA NITROGEN REMOVAL FROM FISH PROCESSING WASTEWATER BY ADSORPTION USING ACTIVATED CARBON

*Data de aceite:* 27/09/2021

*Data de submissão:* 27/08/2021

### **Davi Vieira Gomes**

Universidade do Extremo Sul Catarinense -  
UNESC, Departamento de Engenharia Química  
Criciúma – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/0603865893620183>

### **Maria Alice Prado Cechinel**

Universidade do Extremo Sul Catarinense -  
UNESC, Departamento de Engenharia Química  
Criciúma – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/9100772145356206>  
<https://orcid.org/0000-0003-4589-5058>

**ABSTRACT:** The objective of this work was to evaluate the ammonia nitrogen removal from fish processing wastewater using bovine bone-activated carbon as an adsorbent. The wastewater used in this study was collected at the wastewater treatment plant outlet and contained biochemical oxygen demand (BOQ) equal to 310 mg O/L, chemical oxygen demand (COD) equal to 589 mg O/L, pH of 6.54, and ammoniacal nitrogen of 71.34 mg N/L, this last parameter being well above the value allowed by the legislation. The influence of contact time and the amount of activated carbon in solution were evaluated in batch tests. The activated carbon mass ratio was defined as 4.0 g/L and the optimal contact time was 180 minutes. The pseudo-first-order model presented better adjustments to the experimental data obtained in the kinetic

assays. Although ammonia nitrogen removal was unsatisfactory (only 18 %), there was a significant reduction in the amount of organic matter, with the removal of COD and BOD over 90 %, which may indicate competition between organic and nitrogen compounds for binding sites.

**KEYWORDS:** Adsorption; Fish processing wastewater; Ammonia nitrogen; Activated Carbon.

### **1 | INTRODUCTION**

Fish slaughtering and aquatic food processing industries, which is a prominent activity in the southern state of Santa Catarina-Brazil, generate wastewater composed by the combination of water with blood and pieces of meat resulting from the filleting process and that have a high concentration of organic matter and several nutrients, especially ammonia nitrogen. When in excess, the presence of nitrogen in the aquatic environment can lead to aquatic plants overgrowth, leading to the occurrence of eutrophication of lakes, dams, and estuaries, causing effects such as anaerobic conditions in the body of water, eventual death fish, algal and cyanobacterial toxicities and problems with industrial water supply (VON SPERLING, 1996).

Brazilian law states that the maximum total ammonia nitrogen concentration for wastewater release is 20 mg N/L (BRASIL, 2011). Industrial treatment plants have generally used nitrification and chlorination processes to

obtain the permitted ammonia nitrogen concentration (ZHU *et al.*, 2012). However, it is observed that conventional treatments present in many fish processing industries cannot reach the limits defined by the legislation, requiring additional treatment for the wastewater. In this sense, adsorption, being a well-established technology for water treatment, can be used as a polishing step after conventional treatment of this wastewater. The main objective of this work was to investigate the ammonia nitrogen removal capacity present in wastewater treated by a wastewater treatment plant (WWTP) from a fish processing industry using cow bone-activated carbon as adsorbent.

## 2 | MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Fish processing wastewater and adsorbent

The wastewater used in this work was collected from the outlet of the WWTP in a fish slaughtering industry, located in the city of Urussanga – Santa Catarina – Brazil, and corresponds to the final treated wastewater, which is disposed of in a receiving water body. The wastewater was characterized for Biochemical Oxygen Demand - BOD (Method DIN 38409 (DIN DEUTSCHES INST FUER NORMUNG EV FR) NORMENAUSCHUSS WASSERWESEN, 1982)), Chemical Oxygen Demand - COD (Method 5220 D (APHA, AWWA, 2012)), Total Phosphorus (Method 4500 P C (APHA, AWWA, 2012)), Total Ammonia Nitrogen (Method 4500 NH<sub>3</sub> C (APHA, AWWA, 2012)), pH (Method 4500 H+ B (APHA, AWWA, 2012)), Total Solids (Method 2540 B (APHA, AWWA, 2012)), and Apparent Color (Method 2120 C (APHA, AWWA, 2012)). The bone char activated carbon was supplied by the BONECHAR Carvão Ativado do Brasil, with 30 mesh size, and its characterization can be found elsewhere (CECHINEL; ULSON DE SOUZA; ULSON DE SOUZA, 2014).

### 2.2 Batch adsorption tests

Kinetic assays were performed with 200 mL of fish industry wastewater and 0.4 g of activated carbon, resulting in a ratio of 2.0 g of carbon per liter of wastewater. Samples were kept under stirring (Quimis Q-221-2) at 150 rpm and room temperature ( $25.2 \pm 0.5$  °C) for pre-set time intervals ranging from 10 to 720 minutes. Each Erlenmeyer represents one point of the kinetic curve. After contact time, the samples were vacuum filtered and the total ammonia nitrogen, still present in the liquid phase of each sample, was quantified according to Method 4500 NH<sub>3</sub> C (APHA, AWWA, 2012).

The influence of adsorbent mass on the ammonia nitrogen uptake was determined by varying the concentration of activated carbon in the solution. Thus, 200 mL of the wastewater were placed in contact with the activated carbon at mass/volume ratios ranging from 0.5 to 10 g/L in Erlenmeyer flasks under stirring at room temperature. The contact time between wastewater and adsorbent was determined in the previous experiment. Then, the samples were vacuum filtered, and the total ammonia nitrogen quantitation of the liquid

samples was performed according to Method 4500 NH<sub>3</sub> C (APHA, AWWA, 2012).

## 2.3 Evaluation of wastewater quality after the adsorption process

The wastewater quality after the adsorption process was investigated using the liquid sample obtained in the adsorption tests under the optimal condition of carbon amount and contact time. The sample was characterized according to tests listed in Section 2.1, except for the total solids, as the sample goes through a filtration process compromising the actual value of the analysis.

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Evaluation of wastewater quality after the adsorption process

Table 1 presents the physicochemical characterization results of the wastewater before the adsorption tests and the comparison of the values with the national legislation (BRASIL, 2011).

Parameter	Values	Reference values <sup>1</sup>
BOD (mg O/L)	310.0	Reduction of 60 %
COD (mg O/L)	589.0	UD. <sup>2</sup>
Total Phosphorus (mg P/L)	7.30	UD. <sup>2</sup>
pH	6.54	Between 6.0 and 9.0
Total Solids (mg/L)	690.0	UD. <sup>2</sup>
Total Ammonia Nitrogen (mg N/L)	71.34	≤ 20.0 mg/L
Apparent Color (mg Pt-Co/L)	659.0	UD. <sup>2</sup>
Sample temperature (°C)	25.40	UD. <sup>2</sup>

Table 1. Characterization of the wastewater used in this work.

UD.: undefined. <sup>1</sup>(BRASIL, 2011).

According to the wastewater supplier, the average of the last three BOD and total phosphorus analyzes in the WWTP inlet wastewater was 1800 mg O/L and 22.0 mg P/L, respectively. It is observed that the BOD was reduced by 83 %, meeting the waste disposal legislation in the receiving body. Already the total phosphorus presented value above the maximum allowed (≤ 4 mg P/L) and, in comparison with the raw wastewater, there was a reduction of 67 %. The total solids and COD parameters do not have maximum values allowed by the legislation but are required in the analysis of wastewater environmental monitoring. The apparent color test, although not a required parameter, was performed for comparison after the adsorptive process. The wastewater pH met the value required by law, with a value of 6.54. The ammoniacal nitrogen concentration in the wastewater, which is 71.34 mg N / L, is above the allowed disposal (≤ 20.0 mg/L). In this sense, the tests



presented in this work were performed with outlet WWTP wastewater, aiming at a polishing of the wastewater for disposal.

### 3.2 Adsorption kinetic tests

Regarding the adsorption kinetics, it can be observed in Figure 1 that the time to obtain the kinetic equilibrium was approximately 180 minutes, with an adsorptive capacity of 6.14 mg N/g and a residual ammonia nitrogen concentration of 59 mg N/L. The result is considered promising since high adsorption rates enable the scale-up of the process. However, as the wastewater is a complex matrix, other substances and/or compounds with higher affinity for binding sites compared to nitrogenous compounds may have been adsorbed, reducing the adsorption capacity of the studied compound.

The kinetic adsorption data were fitted to the pseudo-first-order and pseudo-second-order (LAGERGREN, 1898; VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2006) models through non-linear adjustment. From the data obtained by the model (Table 2), it was observed that the adsorption capacity value obtained by the pseudo-first-order model was closer to the experimental value ( $q_{exp} = 6.14$  mg/g). In addition, the pseudo-first-order model obtained the highest correlation coefficient ( $R^2$ ) and the lowest sum of residuals squared ( $S^2R$ ).

For selecting the model that best fits the experimental data, error functions Average relative error deviation (ARED), Error function (SSE), Hybrid fractional error function (HYBRID), Marquardt's percent standard deviation (MPSED), and Sum of the absolute errors (EABS) (SUBRAMANYAM; DAS, 2014) were also considered and the results obtained are shown in Table 2.

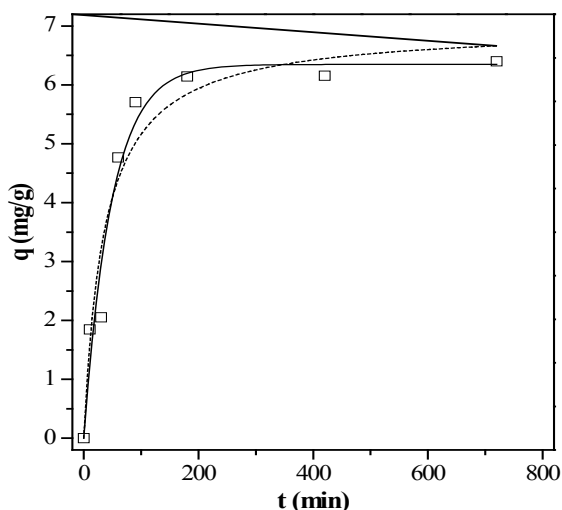


Figure 1. Kinetics of ammonia nitrogen adsorption onto bone char activated carbon:  $\square$  - experimental data; continuous line - pseudo-first-order model; dashed line - pseudo-second-order model.

	<b>Pseudo-first ordem mode</b>	<b>Pseudo-second order model</b>
$q_{eq}$	$6.3 \pm 0.3$ mg/g	$7.0 \pm 0.5$ mg/g
$k_1$	$0.021 \pm 0.003$ 1/min	$0.021 \pm 0.003$ g/mg.min
$R^2$	0.96	0.94
$S^2_R$	1.4	2.3
ARED	0.5	6.7
SSE	0.007	0.600
HYBRID	0.7	9.0
MPSED	0.9	11.0
EABS	0.2	1.9

Table 2. Parameters obtained by pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models and error functions:  $C_{carbon} = 2.0$  g/L;  $C_{initial} = 71.34$  mg N/L;  $T = 25.4 \pm 0.5$  °C, initial pH =  $6.54 \pm 0.01$ .

It can be inferred that for all error functions, the lowest results were obtained for the pseudo-first-order model and, therefore, indicate that this model represents the best fit of the curve.

### 3.3 Influence of the carbon amount

Many factors affect the adsorption process, such as initial solute concentration, temperature, solution pH, and adsorbent concentration. However, since this work was performed with real wastewater, it was decided to maintain the conditions of the medium, and only the effect of coal dosing was evaluated. It can be seen from Figure 2 that the removal of ammonia nitrogen increases proportionally to the increase in coal concentration to reach 4.0 g / L.

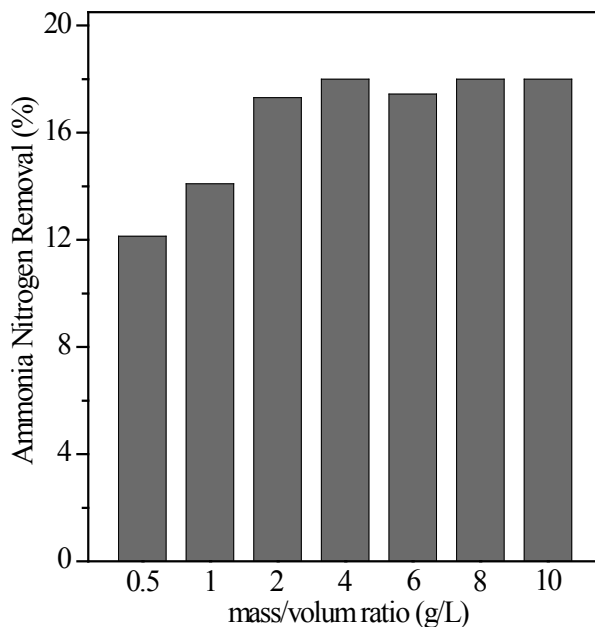


Figure 2. Ammonia nitrogen removal percentage in relation to activated carbon dosage (in g/L). Stirring time = 180 minutes;  $C_{\text{Initial}} = 71.34 \text{ g N/L}$ ;  $T = 25.4 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Initial pH =  $6.54 \pm 0.01$ .

This behavior can be attributed to the larger surface area and the availability of more active sites for sorption. Based on that described by Fadel et al. (FADEL *et al.*, 2015), when the adsorbent concentration is low, the solute not only binds to the material surface, but also enters the carbon pores, which increases the solute gradient concentration and, consequently, increases the mass transfer process.

In addition, since the initial ammonia nitrogen concentration is the same for all mass ratios studied, increasing the amount of carbon decreases the amount of adsorbed nitrogen per unit mass ( $q$ ), even though the removal efficiency remains constant for concentrations greater than 2.0 g/L. Based on these results, the ratio of 4.0 g/L was defined as the ideal activated carbon concentration for ammonia nitrogen removal in this situation. For this ratio, a removal of 18 % was observed ( $q = 3.2 \text{ mg/g}$ ).

### 3.4 Wastewater quality after the adsorption process

Once the optimum conditions were defined, the wastewater quality was analyzed after the adsorption test and the results can be compared through Table 3.

Parameter	WWA	WWB
BOD (mg O/L)	310.0	< 5.0
COD (mg O/L)	589.0	48.0
Total Phosphorus (mg P/L)	7.30	7.1
pH	6.54	7.79
Total Ammonia Nitrogen (mg N/L)	71.34	58.5
Apparent Color (mg Pt-Co/L)	659.0	286.0

Table 3. Characterization of the wastewater after the adsorption process (WWB) compared to the initial wastewater (WWA).

There was a significant decrease in BOD and COD in the wastewater after adsorption (WWB). The sample after treatment also had no odor, unlike the wastewater treated before the adsorption process (WWA). The significant reduction in organic matter, as evidenced by BOD and COD results, may have affected the ammonia nitrogen adsorption capacity, suggesting that organic matter has more affinity for activated carbon. In addition, the literature shows that the coexistence of other ions in solution, as is the case with the present wastewater, can exert a negative influence on the nitrate adsorption process (MEGHADADI, 2018).

Total phosphorus was not significantly altered after the adsorption process, indicating that the solute has no affinity for the adsorbent, which would be justified by the nature of activated carbon-containing phosphate compounds in its composition. The pH showed a small increase in pH to 7.79, possibly due to the conversion of  $\text{NH}_4^+$  to  $\text{NH}_3$ . When dissolving in water, ammonia can act as a base, acquiring hydrogen ions from  $\text{H}_2\text{O}$  to produce ammonium and hydroxide ions by Equation 1, providing alkaline properties in the solution.



However, not all dissolved ammonia reacts with water to form ammonium ions, due to its low ionization constant (READ, 1982), and a substantial fraction of the compound remains in molecular form in solution.

## 4 | CONCLUSIONS

The ammoniacal nitrogen removal using bone char activated carbon proved unsatisfactory, with a reduction of only 18 %. Although the wastewater after adsorption did not reach the values required by the legislation for the ammonia nitrogen parameter, a significant reduction of BOD and COD values was observed, with removal percentages above 90%. The high removal of organic matter indicates a high affinity of these compounds to the binding sites, which may have caused a negative interference in the ammoniacal nitrogen adsorption.

It was possible to fit the kinetic data to the pseudo-first-order model effectively. The optimum adsorption conditions were also established, with the contact time being 180 minutes and the optimum carbon dosage of 4.0 g/L. The results obtained in this work show that the adsorbent is effective to remove organic matter, opening possibilities for further studies

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the Universidade do Extremo Sul Catarinense and the Laboratório Biocontrol for the infrastructure to conduct this study.

## REFERENCES

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22st edition, Washington, DC.** [S. l.: s. n.], 2012.

BRASIL. **Resolução nº 430, 13 de maio de 2011.** [S. l.]: Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2011.

CECHINEL, Maria Alice Prado; ULSON DE SOUZA, Selene Maria Arruda Guelli; ULSON DE SOUZA, Antônio Augusto. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 65, p. 342–349, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.020>

DIN DEUTSCHES INST FUER NORMUNG EV FR) NORMENAUSSCHUSS WASSERWESEN, Berlin (Germany). **German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge: Determination of Leachability by Water (S 4).** Germany: Verl Chemie, 1982. (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluss mit Koenigswasser zur nachfolgenden Bestimmung des saeureloeslichen Anteils von Metallen (S 7)). *E-book*.

FADEL, M. *et al.* Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **HBRC Journal**, [s. l.], p. 0–7, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2014.12.006>

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Handlinger**, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

MEGHADADI, Aminreza. Characterizing the capacity of hyporheic sediments to attenuate groundwater nitrate loads by adsorption. **Water Research**, [s. l.], v. 140, p. 364–376, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.063>. Acesso em: 27 ago. 2021.

READ, A J. Ionization constants of aqueous ammonia from 25 to 250°C and 2000 bar. **Journal of Solution Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 649–664, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00650397>

SUBRAMANYAM, Busetty; DAS, Ashutosh. Linearised and non-linearised isotherm models optimization analysis by error functions and statistical means. **Journal of environmental health science & engineering**, [s. l.], v. 12, p. 92, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-92>

VILAR, Vítor J.P.; BOTELHO, Cidália M.S.; BOAVENTURA, Rui A.R. Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 291–302, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.008>

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. [S. l.]: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias). *E-book*.

ZHU, Kairan *et al.* Studies on removal of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 43, n. Complete, p. 18–25, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.04.005>

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE IVERMECTINA EM CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO COM GRAFENO

*Data de aceite:* 27/09/2021

*Data de submissão:* 05/08/2021

### Eduardo Possebon

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química  
Maringá - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/1892407347069606>

### Marcelo Fernandes Vieira

Universidade Estadual de Maringá,  
Departamento de Engenharia Química  
Maringá - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/5654735215017528>

**RESUMO:** A ivermectina é um Contaminante Emergente de destaque e seu consumo apresentou um crescimento de 557% no Brasil em 2020. Foi estudado um método de remoção do contaminante por adsorção utilizando um carvão ativado funcionalizado com grafeno. A quantidade adsorvida máxima obtida foi de 8,88 mg por grama de carvão e o modelo cinético que melhor descreveu os dados foi o de pseudo-segunda ordem. O tempo de equilíbrio calculado mais longo foi de 785 minutos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ivermectina; adsorção; cinética; grafeno.

### ADSORPTION KINETICS FOR IVERMECTIN IN GRAPHENE-FUNCTIONALIZED ACTIVATED CARBON

**ABSTRACT:** Ivermectin is an Emerging Contaminant that had a 557% growth in its

commercialization in Brazil in 2020. A removal method by adsorption was tested, using a graphene-functionalized activated carbon. The highest quantity adsorbed was 8,88 mg per carbon gram and the kinetic model that best described the collected data was pseudo-second order. The longest calculated time for equilibrium achievement was 785 minutes.

**KEYWORDS:** Ivermectin; adsorption; kinetic; graphene.

## 1 | INTRODUÇÃO

O aumento da população e o crescimento das indústrias químicas e farmacêuticas vêm trazendo inúmeros problemas para a qualidade dos recursos naturais do planeta nas últimas décadas. Um dos recursos mais fortemente afetado é a água, indispensável para a vida humana direta e indiretamente, levando em conta sua ampla utilização para a produção de alimentos e inúmeros itens presentes no dia a dia (Halm-Leimelle e Gomez, 2016). Uma das ameaças à qualidade da água são os contaminantes emergentes (CEs), que se tratam de substâncias de diversos tipos que ainda não são removidos devidamente pelos processos convencionais de tratamento de água e esgoto. Integram essa classe hormônios, antibióticos, plastificantes, anti-inflamatórios, pesticidas, surfactantes, produtos farmacêuticos e produtos de higiene em geral (Starling et al., 2019; Basheer, 2018).

Tais contaminantes provocam impactos

ecológicos diversos afetando peixes, aves e plantas, mesmo quando presentes em baixas concentrações (Du et al., 2015). Existem também estudos sobre os efeitos na saúde humana, indicando um aumento na incidência de alguns tipos de câncer e redução da fertilidade, agravados pela exposição em longo prazo e podendo ser danos irreversíveis (Sosa-Ferreira et al., 2013; Bila e Dezotti, 2007).

No caso dos fármacos, sua presença nos efluentes domésticos se deve não só ao descarte incorreto de medicamentos, mas também à excreção pelo organismo (Starling et al., 2019; Gogoi et al., 2018). Outra importante fonte de contaminantes são os agrotóxicos, sendo o Brasil um dos maiores consumidores de tais produtos (Costa e Netto, 2012). Muitas substâncias amplamente utilizadas em todo o mundo podem causar impactos ambientais devastadores, desde desequilíbrios ecológicos até aumentar o risco de extinção de espécies (Finch et al., 2020). Uma vez eliminada para o ambiente, a substância pode atingir não só as águas superficiais como também as subterrâneas, a ainda sofrer um processo de adsorção no solo (Starling et al., 2019; Gogoi et al., 2018).

Tal problemática impulsiona a busca pelo aperfeiçoamento dos processos de tratamento, e de fato políticas recentes envolvendo órgãos como a United States Environmental Protection Agency vêm analisando quais devem ser os limites máximos para a concentração de alguns compostos em águas afluentes e efluentes (Gaffney et al., 2014; Silva e Collins, 2011). Contudo, no Brasil infelizmente não existem normas regulatórias para muitos contaminantes que não são mencionados nas resoluções nº 430/2011 e nº 357/2005 do CONAMA, que estipulam respectivamente os limites para lançamento de esgoto tratado nos corpos hídricos e os padrões de qualidade da água para o consumo humano.

A ivermectina é um CE que destaca por ser utilizada como medicamento para tratar tanto seres humanos como também bovinos e equinos. Trata-se de um antiparasitário muito eficaz empregado em grande escala na criação do gado em 46 países incluindo o Brasil (Costa e Netto, 2012). No ambiente a substância é tóxica e já há estudos sobre o seu impacto em populações de besouros e escaravelhos que realizam o controle biológico de moscas e constituem alimento para aves e morcegos (Finch et al., 2020).

Em relação ao tratamento em humanos, o Conselho Federal de Farmácia relata um aumento de 557% no consumo do medicamento em 2020 no Brasil, impulsionado pela crença, sem evidências científicas, de que o mesmo possa prevenir ou curar a infecção pelo vírus da COVID-19. Dessa forma, torna-se imperativa a busca por métodos de remoção do contaminante e estudos sobre seus impactos.

Uma das soluções para a remoção de CEs em geral na água é a inclusão de uma etapa de adsorção dentre os processos finais do tratamento, um processo relativamente barato e de fácil aplicação capaz de remover contaminantes em concentrações baixas (Thornton, 2001).

A adsorção é um fenômeno em que moléculas dispersas (gasosas ou em solução)



interagem com a superfície de um sólido, chamado o adsorvente. Isso pode ocorrer por meio de uma interação física (forças de Van der Waals) ou através de uma ligação química, envolvendo nesse caso uma reação. O primeiro caso, chamado de fisissorção, não é específico e ocorre ao longo de toda a superfície, promovendo a formação de multicamadas. Já a quimissorção é altamente específica e localizada, ocorrendo somente nos sítios ativos presentes na superfície (Arias, 2013).

O estudo da cinética da adsorção é de extrema importância pois influencia diretamente nas variáveis de processo aplicáveis e na viabilidade da separação. Há diversos modelos cinéticos para essa operação, cuja aplicabilidade depende da afinidade entre as espécies, da estrutura do sólido e da transferência de massa dentro e fora dos poros (Nascimento et al., 2014). Os modelos utilizados com maior frequência são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Rocha et al., 2012). No primeiro caso, uma análise simples pela equação de Lagengrer é dada pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que  $k_1$  representa a taxa de adsorção em  $\text{min}^{-1}$  e  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) representam a quantidade de contaminante adsorvida no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, por grama de carvão. A integração da Equação 1 pra  $q_t=0$  quando  $t=0$  permite obter a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Por se tratar de uma equação linear, é possível avaliar se um processo segue tal modelo realizando um ajuste linear dos valores de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  e verificando o coeficiente de determinação  $R^2$  (Nascimento et al., 2014).

Já o modelo de pseudo-segunda ordem advém da Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que a taxa  $k_2$ , nesse caso, é expressa em  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . A integração da mesma traz à tona a Equação 4, que por sua vez pode ser linearizada chegando à forma da Equação 5.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Similarmente, é possível avaliar a aplicabilidade do modelo pela plotagem dos dados de  $t/q_t$  versus  $t$ .

Outro modelo cinético é o de Weber e Morris, que postula um mecanismo controlado pela difusão intra-partícula e é dado pela Equação 6 (Nascimento et al., 2014).

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (6)$$

Em que  $K_d$  é coeficiente de difusão intrapartícula e é uma constante relacionada com a resistência do meio à difusão e à camada limite, expressa em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$ . Se a cinética for controlada pela difusão intra-poro, os pontos iniciais do processo farão parte de uma reta que passa pela origem. Caso contrário, o processo deve ser controlado por um difusão intra-filme relacionado com a constante C (Nascimento et al., 2014).

Para ter um bom desempenho, a superfície do adsorvente deve possuir grupos funcionais que possibilitem as interações com o adsorvato. Os processos de ativação e funcionalização são utilizados para prover à superfície esses grupos e aumentar a capacidade adsorvativa do material. É também interessante que o sólido utilizado tenha a maior área superficial possível, o que faz com que a maior parte dos materiais usados como adsorventes possuam uma estrutura porosa bem desenvolvida (Nascimento et al., 2014).

O carvão ativado possui tais características e por isso é largamente empregado na separação de inúmeros compostos. Ao ser submetido a um processo de funcionalização a estrutura eletroquímica da sua superfície é alterada, o que pode trazer melhorias para o processo como um todo (Arrigo et al., 2009; Junior, 2014).

Um dos materiais utilizados atualmente para este fim é o grafeno, que atrai interesse por sua estrutura eletrônica peculiar. Há resultados indicando sua eficácia na remoção de metais pesados e corantes. O óxido de grafeno trata-se justamente do material acrescido quimicamente de grupos funcionais oxigenados, sendo uma grande vantagem a constância de seu comportamento frente a alterações de pH e presença de íons interferentes (Maliyekkal et al., 2013). Estudos com tal material encontram geralmente altas velocidades de adsorção (Wernke et al., 2019).

Diante do exposto, o objetivo do atual trabalho é estudar a cinética de adsorção da ivermectina sobre o carvão ativado funcionalizado com óxido de grafeno diluído em água desenvolvido por Wernke et al. (2019).

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O carvão utilizado fora previamente funcionalizado seguindo a metodologia descrita por Wernke et al. (2019). Nesta, o material é inicialmente pré-oxidado na presença de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em seguida é empregado  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , sendo o solvente utilizado em todo o processo a água destilada. Na oxidação propriamente dita são utilizados  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A ivermectina foi adquirida em farmácia popular na forma de comprimidos e diluída em acetonitrila após moagem em almofariz e pistilo de porcelana. A concentração do contaminante foi aferida em um espectrofotômetro a 254 nm e o carvão foi pesado em balança analítica. Foi realizado um teste inicial com 4 amostras em triplicata contendo 18,00 ml de solução de ivermectina a 68,18 mg/l e massa de carvão igual a 15,00, 25,00,

35,00 e 45,00 mg. Tais amostras foram agitadas a 100 rpm e 25°C por 24 horas para garantia de equilíbrio.

Os ensaios cinéticos foram realizados em agitador com banho maria a 100 rpm e 25°C, seguindo o esquema apresentado na Tabela 1, com amostras em triplicata.

<p>Ensaio 1 (m1C1)            Massa de carvão: 15 mg            Concentração inicial: 95,83 mg/l            Volume da amostra: 15,00 ml</p>	<p>Ensaio 2 (m1C2)            Massa de carvão: 15 mg            Concentração inicial: 31,41            Volume da amostra: 15,00 ml</p>
<p>Ensaio 3 (m2C1)            Massa de carvão: 25 mg            Concentração inicial: 95,83 mg/l            Volume da amostra: 16,51 ml</p>	<p>Ensaio 4 (m2C2)            Massa de carvão: 25 mg            Concentração inicial: 31,78 mg/l            Volume da amostra: 15,00 ml</p>

Tabela 1. Esquemática experimental do estudo cinético de adsorção.

As alíquotas foram filtradas imediatamente após a coleta em papel filtro sobre funil de vidro totalmente seco. Para cada ensaio a concentração foi aferida em tempos diversos entre 2,5 e 220 minutos, além de uma medição após 24h para determinação da quantidade adsorvida  $q_e$  real em cada caso.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teste preliminar de adsorção obteve, para a média das três amostragens, os dados mostrados na Tabela 2.

Massa de carvão (mg)	Concentração final (mg/l)	Massa adsorvida (mg)	Quantidade adsorvida $q_e$ (mg/mg <sub>carvão</sub> )
15,00	61,44	0,1215	0,0081
25,00	56,79	0,2050	0,0082
35,00	51,58	0,2988	0,0085
45,00	46,78	0,3852	0,0086

Tabela 2. Teste de massa e equilíbrio para adsorção a 25°C.

Levando em conta o erro experimental associado ao espectrofotômetro, pode-se admitir que a capacidade de adsorção específica não varia com a massa na faixa analisada. Os dados de concentração em cada tempo de coleta para o Ensaio 1 apresentam-se no gráfico da Figura 1.

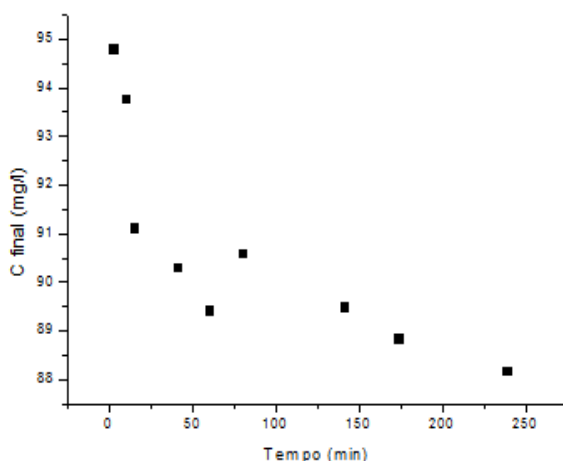


Figura 1. Concentração final em cada tempo para o ensaio com  $m=15,00$  mg e  $C_0=95,83$  mg/l.

A quantidade adsorvida calculada para esse ensaio, baseada no estudo preliminar, era de 8,1 mg/g. O seu valor real aferido após 24h foi de 7,9 mg/g, com desvio-padrão de 0,5 mg/g, estando dessa forma condizente com o esperado. A Figura 2 mostra a plotagem dos dados na forma  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ . Vê-se que o modelo de pseudo-primeira ordem não descreve bem o fenômeno estudado.

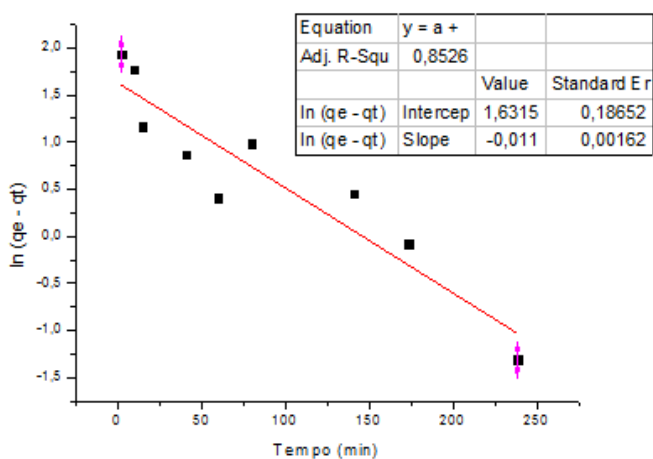


Figura 2. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados do Ensaio 1.

A Figura 3, por outro lado, traz o ajuste linear para  $t/qt$  versus  $t$ , nesse caso com um valor  $R^2$  de 0,979, o que pode ser considerado um bom ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem.

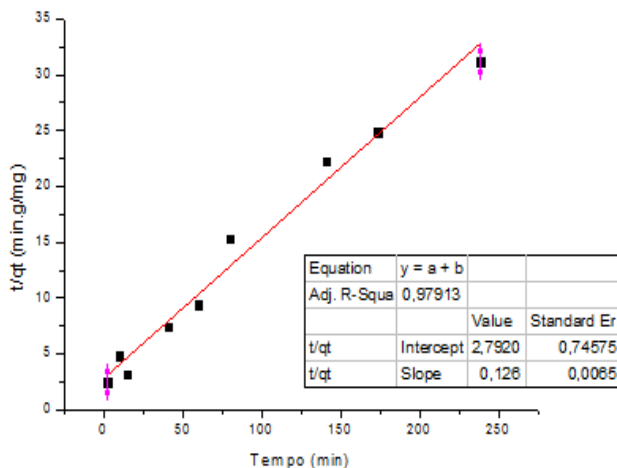


Figura 3. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os dados do Ensaio 1.

A Figura 4 traz o gráfico de  $q_t$  versus  $t^{1/2}$ . Pelo aspecto curvo dos pontos e valor insatisfatório de  $R^2$ , é possível inferir que o modelo não descreve bem o comportamento da adsorção estudada. Pelas hipóteses de Weber e Morris, é possível concluir que o mecanismo de tal fenômeno não é controlado pela difusão intra-partícula.

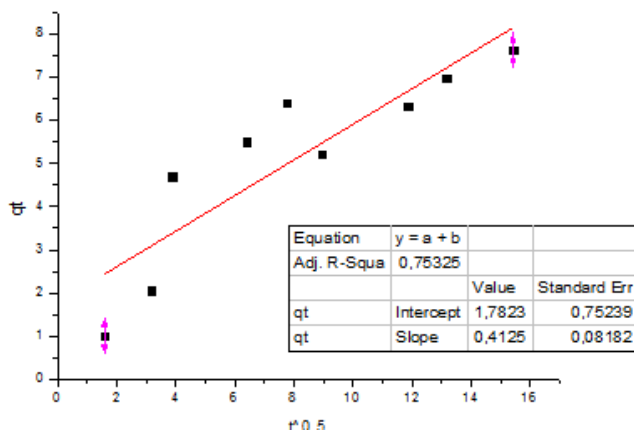


Figura 4. Aplicação do modelo cinético Weber e Morris para os dados do Ensaio 1.

Observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética em estudo. A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) calculada pelos parâmetros do ajuste é igual a 7,94 mg/g, e está dentro da faixa esperada. A constante  $k_2$  calculada pelos mesmos parâmetros é igual a 0,00568  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Admitindo para o cálculo do equilíbrio teórico um tempo em que  $q_t$  equivale a 95% de  $q_e$ , obtém-se pela Equação 3 uma derivada da ordem de  $10^{-4}$ . Utilizando esse valor na Equação 5 é encontrado um tempo de equilíbrio

teórico te igual a 423 minutos.

Para o segundo ensaio, variando a concentração inicial e mantendo a mesma massa de carvão, foram encontrados os dados presentes na Figura 5. A quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente foi 4,6 mg/g, bem abaixo do valor teórico de 8,1 mg/g, estando este fora da faixa do desvio padrão, que foi de 0,8 mg/g. Isso indica que a capacidade adsorptiva é menor em baixas concentrações.

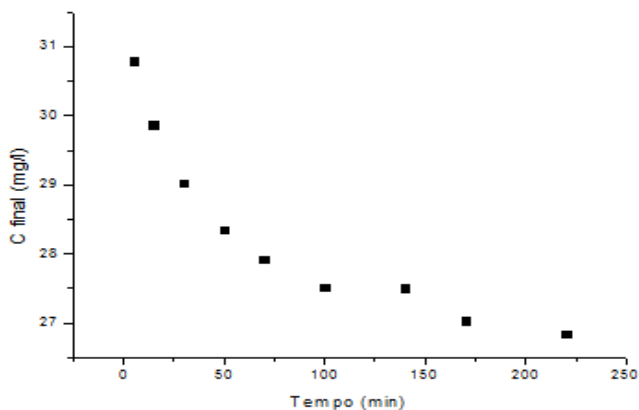


Figura 5. Concentração final em cada tempo para o ensaio com  $m=15,00$  mg e  $C_0=31,41$  mg/l.

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, os ajustes para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Novamente é visto que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve o fenômeno estudado.

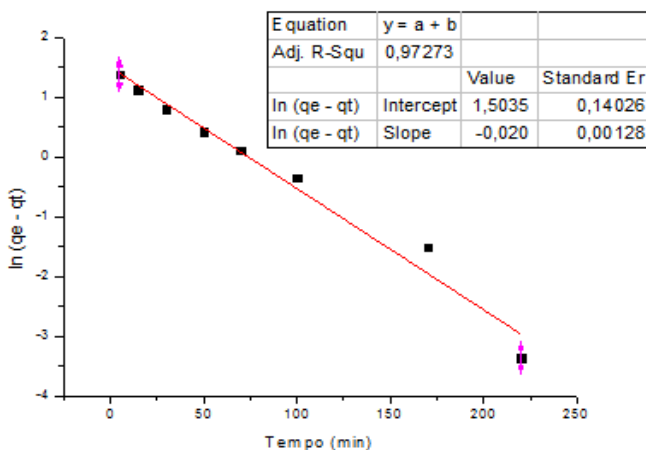


Figura 6. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados do Ensaio 2.

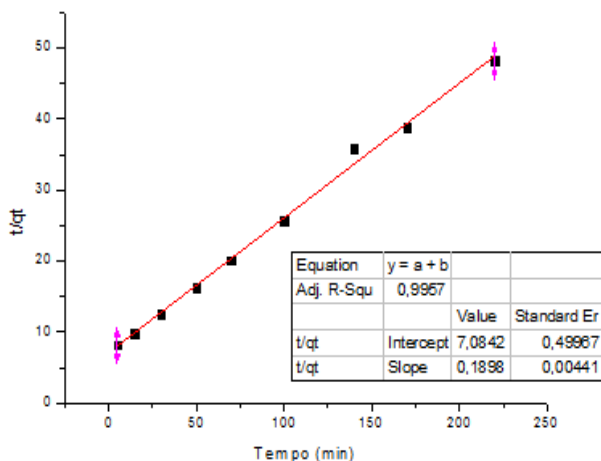


Figura 7. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os dados do Ensaio 2.

O valor de  $q_e$  calculado pelo ajuste é igual a 5,2 mg/g, e está de acordo com o valor experimental encontrado. O valor de  $k_2$  estimado pelos parâmetros é de 0,00509  $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . A diferença em relação ao valor encontrado no Ensaio 1 pode ser explicada pelo desvio do ajuste linear gerado pela propagação dos erros associados às medidas de absorbância. O tempo de equilíbrio calculado pelo modelo é de 717 minutos.

Já a Figura 8 traz o ajuste par o modelo de Weber e Morris, indicando novamente que a cinética estudada não é controlada pela difusão.

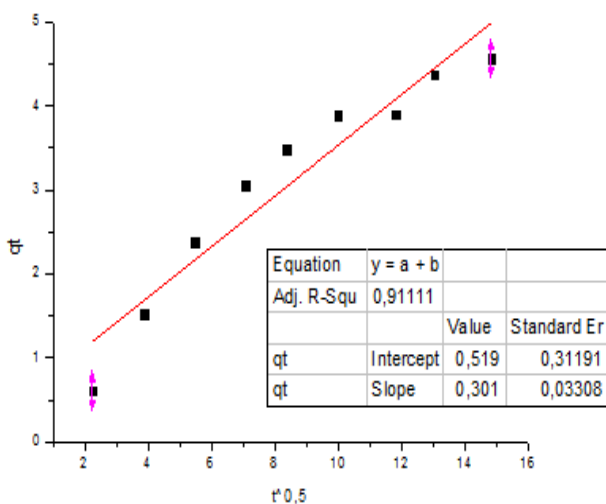


Figura 8. Aplicação do modelo cinético de Weber e Morris para os dados do Ensaio 2.

O terceiro ensaio, realizado a uma massa diferente de carvão, teve como resultado os dados mostrados o gráfico da Figura 11. A concentração após 24 horas foi 82,78 mg/l, levando a um valor de  $q_e$  igual a 8,61 mg/g.

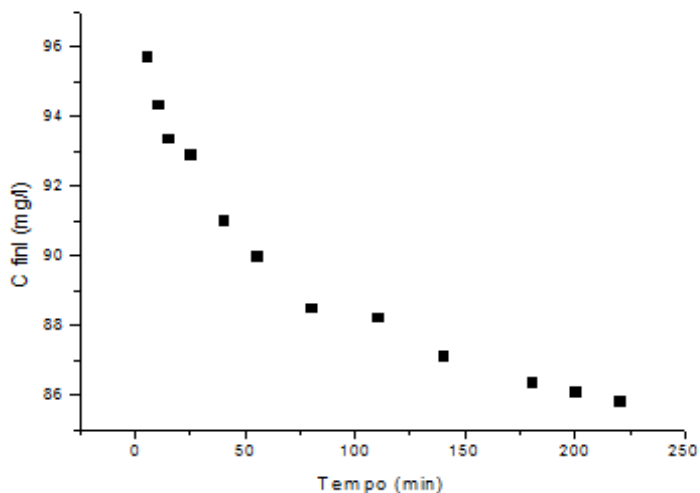


Figura 9. Concentração final em cada tempo para o ensaio com  $m=25,00$  mg e  $C_0=95,83$  mg/l.

As Figuras 10 e 11 apresentam, respectivamente, os ajustes para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

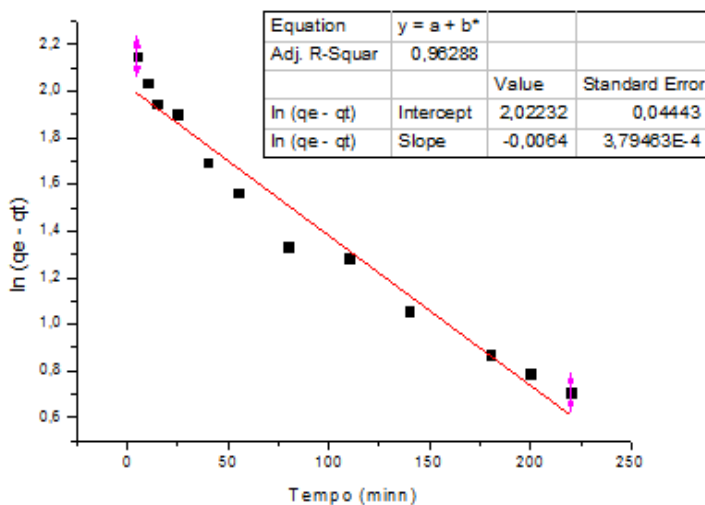


Figura 10. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados do Ensaio 3.



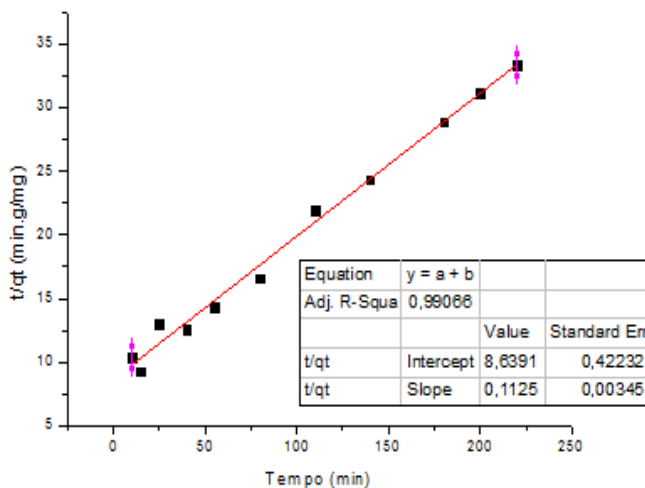


Figura 11. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os dados do Ensaio 3.

Como esperado, o modelo de pseudo-segunda ordem descreve melhor a cinética estudada, como demonstrado pelo aspecto curvo do gráfico na Figura 10 e coeficiente  $R^2$  menor. O valor calculado de  $q_e$  pelos parâmetros do ajuste é igual a 8,88 mg/g, satisfatoriamente próximo do valor real. O valor de  $k_2$  obtido é igual a  $0,00146 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , ligeiramente distante do valor calculado nos dois primeiros ensaios. Uma hipótese provável é que a diferença seja fruto de uma propagação de erros, uma vez que o espectrofotômetro fornece apenas duas decimais de significância. O tempo de equilíbrio calculado é de 694 minutos.

Já a Figura 12 traz a aplicação do modelo de Weber e Morris, cujos dados apresentam aspecto curvo e coeficiente  $R^2$  não tão alto. Como esperado, o modelo não descreve bem os dados estudados.

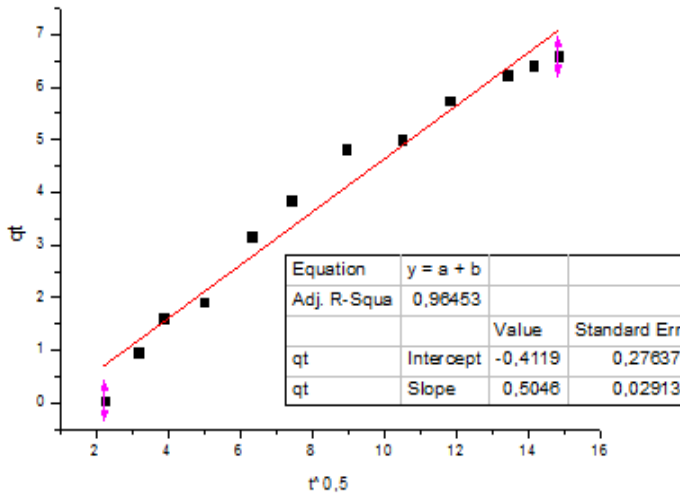


Figura 12. Aplicação do modelo cinético de Weber e Morris para os dados do Ensaio 3.

O Ensaio 4 teve como resultado os valores do gráfico da Figura 13. A quantidade adsorvida após 24 horas foi de 6,99 mg/g.

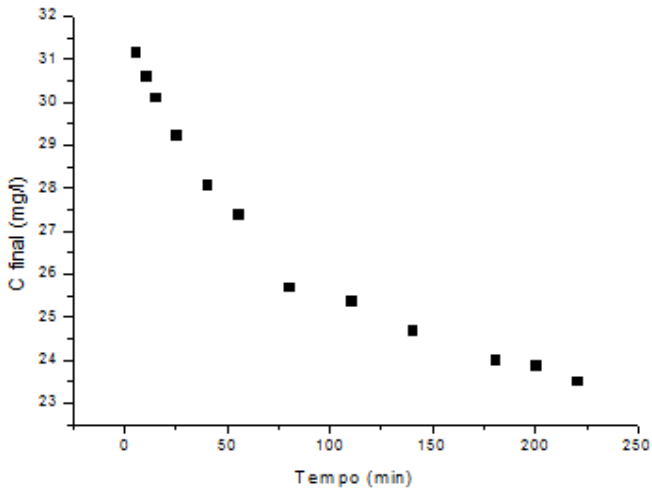


Figura 13. Concentração final em cada tempo para o ensaio com  $m=15,00$  mg e  $C_0=31,78$  mg/l.

As Figuras 14 a 16 mostram os ajustes lineares dos dados para todos os modelos em análise. Novamente, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais exato, fato já verificado inicialmente pelo aspecto curvo dos pontos dos outros gráficos. Através dos parâmetros obtidos, foi possível encontrar um valor de  $q_e$  igual a 6,90 mg/g, muito próximo ao real. O

valor de  $k_2$  calculado é igual a  $0,00166 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , um valor próximo ao encontrado no Ensaio 3. A hipótese de  $k_2$  variar com a área de contato não se aplica nesse caso pois o aumento da massa de carvão deveria trazer um aumento da taxa de reação justamente pela maior disponibilidade de sítios para adsorção. Dessa forma, conclui-se que é mais provável que a diferença encontrada esteja associada aos erros inerentes ao processo. O tempo de equilíbrio calculado nesse caso é igual a 785 minutos.

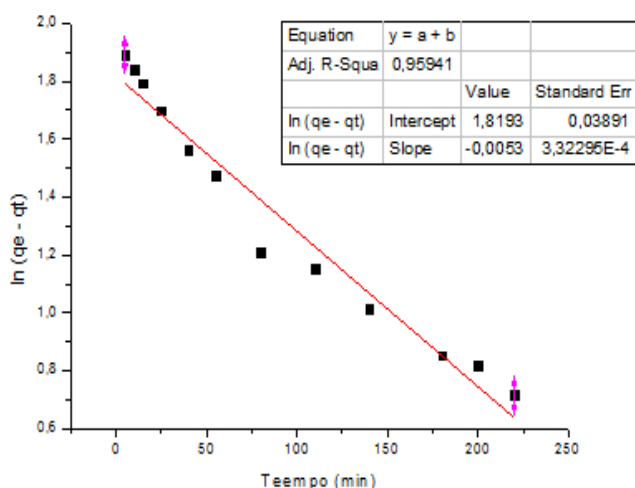


Figura 14. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados do Ensaio 4.

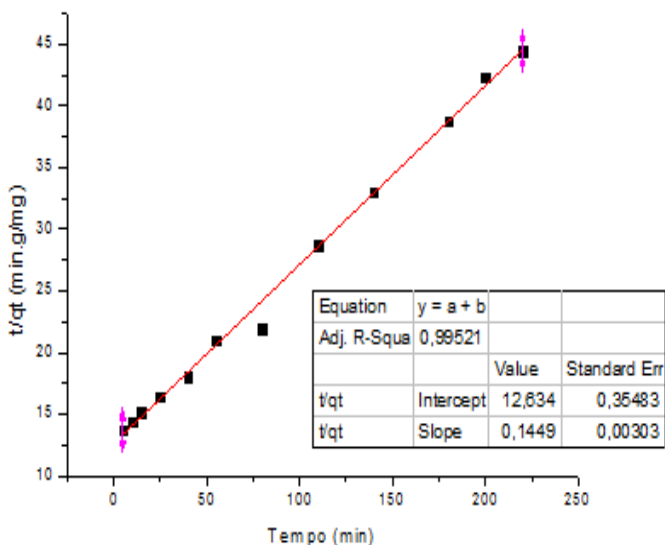


Figura 15. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os dados do Ensaio 4.

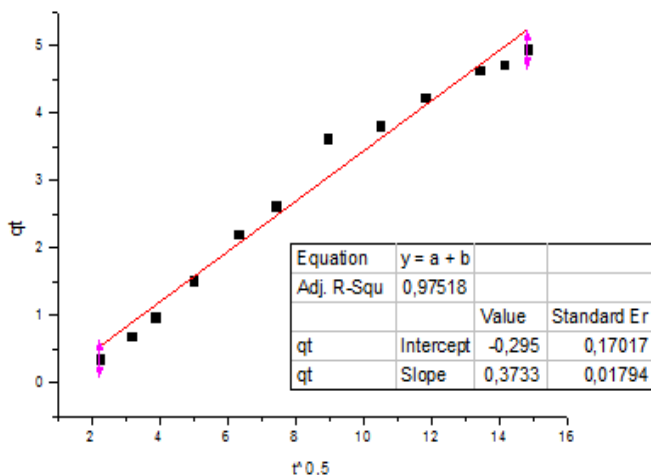


Figura 16. Aplicação do modelo cinético Weber e Morris para os dados do Ensaio 4.

Os resultados encontrados concordam com os apresentados por Pereira et al. (2012), que também obteve melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem com taxas  $k_2$  na mesma ordem de grandeza. A capacidade adsorviva de ivermectina foi satisfatória na faixa de concentrações adotada, com um tempo de equilíbrio relativamente baixo. O ensaio realizado a 95,83 mg/l com 25 mg de carvão apresentou a maior quantidade adsorvida, muito provavelmente devido à maior força motriz para a difusão e maior superfície de contato.

## 4 | CONCLUSÃO

Carvões ativados funcionalizados com óxido de grafeno diluído em água podem ser utilizados a temperatura ambiente para remoção de ivermectina em soluções na faixa de 10-100 mg/l com uma velocidade apreciável.

O fenômeno é descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem com coeficiente de correlação  $R^2$  superior a 0,970 e a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo ajuste está de acordo com a medida experimentalmente. Torna-se necessário o estudo de outros aspectos do processo, como isotermas de adsorção, efeito da rotação e pH, e experimentos em coluna para analisar a aplicabilidade do carvão para remoção da ivermectina no tratamento de água e efluentes.

## REFERÊNCIAS

ARIAS, David Gutierrez. **Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água**. Unicamp. 2013.

ARRIGO, R.; HÄVECKER, M.; WRABETZ, S.; BLUME, R.; LERCH, M.; MCGREGOR, J.; PARROTT, E. P. J.; ZEITLER, J. A.; GLADDEN, L. F.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R.; SU, D. S. **Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination**. 2009. University of Cambridge, United Kingdom.

BASHEER, A. **New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water**. Journal Of Molecular Liquids, [s.l.], v. 261, p.583-593, jul. 2018.

Bila, D. M., Dezotti, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências**. Quim. Nova, 2007, v. 30, p. 651-666.

CONSELHO FEDERAL DE FARMÁCIA. **Busca de fórmulas milagrosas contra a Covid-19 continua impulsionando vendas de medicamentos**. 04/02/2021. Disponível em: <https://cff.org.br/noticia.php?id=6198>.

COSTA, Fabio Macedo da; NETTO, Annibal Duarte Pereira. **Desenvolvimento e aplicação de métodos para a determinação de ivermectina em medicamentos de uso veterinário**. Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 616-622, 2012.

DU, B.; HADDAD, S. P.; LUEK, A.; SCOTT, W. C.; SAARI, G. N.; BURKET, S. R.; BREED, C. S.; KELLY, M.; BROACH, L.; RASMUSSEN, J. B.; CHAMBLISS, C. K.; BROOKS, B. W. **Bioaccumulation of human pharmaceuticals in fish across habitats of a tidally influenced urban bay**. Environmental Toxicology and Chemistry 35:966-974. 2015.

FINCH, D.; SCHOFIELD, H; FLOATE, K. D.; KUBASIEWICZ, L. M.; MATHEWS, F. **Implications of Endectocide Residues on the Survival of Aphodiine Dung Beetles: A Meta-Analysis**. University of Sussex, 2020.

GAFFNEY, V.J.; CARDOSO, V.V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, J.; ALMEIDA, C.M.M. **Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS**. Quim. Nova, 2014, v. 37, p. 138-149.

GOGOI, A. et al. **Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review**. Groundwater For Sustainable Development, [s.l.], v. 6, p.169-180, mar. 2018.

HALM-LEIMELLE; GOMEZ, E. **Farmacêutica no meio ambiente**. Environ Sci. Pollut. Res., 23 (2016) , pp. 4961 – 4963.

JUNIOR, Osorio Moreira Couto. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. Tese de Doutorado: Universidade Estadual de Maringá, 2014.

MALIYEKKAL, S. M.; SREEPRASAD, T. S.; KRISHNAN, D.; KOUSER, S.; MISHRA, A. K.; WAGHMARE, U. V.; PRADEEP, T. **Graphene: a reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides**. Small, v. 9, n. 2, p. 273-283, 2013.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza, 2014.

PEREIRA, L. A.; RATH, S.; FOSTIER, A. H. **Adsorção de ivermectina em solos característicos do Estado de São Paulo**. VI ENQAmb – Encontro Nacional de Química Ambiental. 2012

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** Química Nova, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SILVA, C.G.A., COLLINS, C.H. **Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Quim. Nova, 2011, v. 34, p. 665-676.

SOSA-FERREIRA Z. et al., **Analytical methodologies for the determination of endocrine disrupting compounds in biological and environmental samples.** Biomed. Res. Int. 2013.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil.** Journal of Hazardous Materials, 2018.

THORNTON, I; BUTLER, D.; DOCX, P.; HESSION, M.; MAKROPOULOS, C.; MCMULLEN, M.; NIEUWENHUIJSEN, M.; PITMAN, A.; RAUTIU, R.; SAWYER, R.; SMITH, S.; WHITE D. **Pollutants in urban waste water and sewage sludge.** ICON. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001.

WERNKE, G.; SHIMABUKU-BIADOLA, Q. L.; SANTOS, T. R. T.; SILVA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. **Adsorption of cephalexin in aqueous media by graphene oxide: kinetics, isotherm and thermodynamics.** Springer Nature, 2019.

## APLICAÇÃO DE SURFATANTES NÃO IÔNICOS NO CONTROLE DA TAXA DE DISSOLUÇÃO DE CARBONATOS NA ACIDIFICAÇÃO DE MATRIZ

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 06/09/2021

### Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/4789528535524269>

### Guilherme Mentges Arruda

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/4896975705563570>

### Dennys Correia da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/8567051112814180>

### Luiz Felipe da Hora

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/6556663558375851>

### Jefferson David Coutinho de Araújo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/9673034488797933>

### Marcos Allyson Felipe Rodrigues

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/5453593230706116>

**RESUMO:** No processo de estimulação ácida de reservatórios de petróleo carbonáticos, a alta taxa de reação entre ácido clorídrico e as rochas

traz grandes desafios. Com isso, o retardo dessa reação tem sido objeto de estudo dos pesquisadores para aumentar a profundidade canais formados (*wormholes*) e a eficiência da estimulação, consequentemente. Nesse trabalho, soluções ácidas foram formuladas contendo surfactantes não-iônicos (*Nonylphenol*) de diferentes graus de etoxilação. As soluções foram caracterizadas em relação ao pH, tensão superficial, viscosidade e diâmetro micelar. Um planejamento experimental de composto central foi executado para avaliar o efeito da temperatura, concentração de surfactante e volume de solução na taxa de dissolução do carbonato. Com isso, observou-se que a velocidade de reação foi retardada em até 350 vezes ( $2.356 \pm 0.133 \times 10^{-4}$  gramas de rocha por segundo). Os surfactantes de maior grau de etoxilação demonstraram um melhor desempenho nas condições estudadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acidificação, Matrizes Carbonáticas, Tensoativos, *Nonylphenol*, Velocidade de Reação.

### APPLICATION OF NON-IONIC SURFACTANTS TO CONTROL THE DISSOLUTION RATE OF CARBONATES FOR MATRIX ACIDIZING

**ABSTRACT:** In the process of acid stimulation of carbonate oil reservoirs, the high reaction rate between hydrochloric acid and rocks poses great challenges. Thus, the delay of this reaction has been the object of study by researchers in order to increase the depth of formed channels (*wormholes*) and the stimulation efficiency. In this work, acidic solutions were formulated containing non-ionic surfactants (*Nonylphenol*) of different

degrees of ethoxylation. The solutions were characterized by pH, surface tension, viscosity, and micellar diameter analysis. A design of experiment using central composite design was carried out to evaluate the effect of temperature, surfactant concentration, and volume of solution in the carbonate dissolution rate. Thus, it was observed that the reaction rate was delayed up to 350 times ( $2.356 \pm 0.133 \times 10^{-4}$  grams of rock per second). The surfactant with the highest ethoxylation degree had the best performance in the studied condition.

**KEYWORDS:** Acidizing; Carbonate matrices; Surfactant; Nonylphenol; Reaction rate.

## 1 | INTRODUÇÃO

Grande parte da reserva de petróleo e gás mundial concentra-se em reservatórios carbonáticos (Ayirala et al., 2019; Lee et al., 2020). Trata-se de reservatórios de alta heterogeneidade e estruturas porosas, havendo predominância da presença de descontinuidades geológicas, como fraturas e falhas (Peng et al., 2019; Pham et al., 2020; Mahdaviara et al., 2020). Devido as complexas condições físicas e químicas presentes em suas rochas, a liberação e fluxo de hidrocarbonetos dependem frequentemente de técnicas de estimulação que visem aumentar a produtividade de petróleo nos campos de perfuração (Du et al., 2020; Yan et al., 2019).

Na estimulação de poços de petróleo, a acidificação da matriz é aplicada para remover danos à formação no entorno do poço, restaurando a permeabilidade original do reservatório ou, no caso de reservatórios carbonáticos, melhorando as condições de fluxo próximo ao poço através da sua dissolução (Shi et al., 2020; Wang et al., 2020). A acidificação envolve a injeção de soluções ácidas na formação produtora, geralmente ácidos fluorídrico (HF) e/ou clorídrico (HCl), buscando alterar a permeabilidade por meio de reações químicas (Zhao et al., 2018). O sucesso da acidificação da matriz depende de alguns fatores tais como uma boa avaliação de poços candidatos usando históricos de completação e produção, análise de vazão no poço, composição de formação do reservatório, seleção de solventes, ácidos e composições de ácidos para prevenir ou reduzir incompatibilidades com a formação produtora e efetiva preparação de poço, e supervisão de trabalho (Foley, 1938; Robertson e Chilingarian, 1989; Sheng, 2013).

Na estimulação de poços de petróleo, a acidificação apresenta-se como uma das melhores e mais eficazes tecnologias para aumentar a produtividade de reservatórios, desde que ocorra uma distribuição controlada da injeção de ácido na acidificação de matrizes heterogêneas (Yan et al., 2019; Al-Shammari e Nordquist, 2003). Se a injeção de ácido mostra-se bem sucedida, forma-se um número limitados de canais denominados “buraco de minhoca” (Fedorov et al., 2010; Liu et al., 1997). Essas formações permitem o fluxo com baixa resistência de hidrocarbonetos no poço, aumentando a produtividade (Yoo et al., 2019). Apesar disso, muitas vezes a taxa de reação de dissolução do carbonato apresenta-se muito alta, o que ocasiona o consumo imediato do ácido antes de uma penetração mais profunda na matriz rochosa. Consequentemente, a superfície da rocha é



consumida, diminuindo o número de buracos de minhoca formados (Liu et al., 2019).

De modo a diminuir a taxa de reação entre a solução ácida e a matriz carbonática, sistemas de microemulsão e nanoemulsão são amplamente citados na literatura como alternativas de sistemas ácidos retardados para o controle da acidificação (Penny et al., 2005; Bera et al., 2014; Castro Dantas et al., 2019). Tratam-se de sistemas formados por uma fase aquosa e outra fase oleosa estabilizadas por matéria ativa (tensoativo com ou sem cotensoativo) (Silva et al., 2020) e compostos por estruturas micelares que são capazes de aprisionar o ácido, diminuindo a taxa de reação com as rochas carbonáticas (Fredd et al., 2017). Apesar dessa vantagem, para se obter sistemas de microemulsão e nanoemulsão, muitas vezes utiliza-se uma grande quantidade de matéria ativa, o que, a depender dos componentes, pode elevar muito seu custo, além de tornar a formulação insalubre.

Assim, para mitigar os aspectos negativos e tornar o processo de estimulação ácida mais simples, este trabalho objetiva investigar o comportamento de tensoativos não-iônicos no controle da velocidade de reação entre o ácido clorídrico e rocha carbonática. Devido ao tipo de tensoativo, característica anfifílica e a quantidade de grupos polares presentes na cabeça polar, há uma interferência na sua solubilidade e na sua interação com os íons  $H^+$  presentes no meio (Panthi et al., 2020; Grządka et al., 2020). Com isso, serão avaliados o *Nonyphenol* EO11, EO40 e EO100 como retardadores da reação entre no HCl e a rocha carbonática.

## 2 | METODOLOGIA

Para o desenvolvimento desse trabalho foi utilizado os tensoativos do tipo não-iônico *Nonyphenol* EO11, EO40 e E100, onde o EO corresponde ao grau de etoxilação, número de óxido de eteno, presente na região polar do tensoativo. De forma a retardar a reação entre o HCl e a rocha carbonática nos procedimentos de estimulação por acidificação em reservatórios de petróleo. Soluções ácidas contendo tensoativo foram elaboradas e submetidas à testes reacionais com a rocha carbonática, com a finalidade de determinar o tempo de reação.

As rochas carbonáticas utilizadas nos experimentos, provenientes da formação Jandaíra (Rio Grande do Norte), foram trituradas e submetidas ao peneiramento para que as partículas inferiores à 0,106 mm (150 mesh) fossem usadas na confecção de pastilhas. Os ensaios foram executados usando 0,5 gramas do carbonato em pó, solução ácida com e sem a presença de tensoativo. Os testes foram realizados com temperatura controlada por meio de um banho termostático, mantendo tanto o carbonato quanto a solução ácida na mesma temperatura. Após a pastilha de carbonato e as soluções ácidas atingirem as temperaturas desejadas, transferiu-se uma quantidade conhecida de solução ácida para o recipiente contendo o carbonato para iniciar a reação. O tempo total da reação foi cronometrado,

e considerado finalizado quando não houvesse mais evidência de reação, neste caso, a formação de  $\text{CO}_2$ . A velocidade de reação foi estimada segundo a Equação (1).

$$v = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_t}{\Delta t} \quad (1)$$

Para o estudo da velocidade de reação, foram escolhidas as seguintes variáveis de estudo: concentração de tensoativo, volume de solução ácida aplicada e temperatura do ambiente de reação. Seguindo um delineamento experimental fatorial  $2^3$  com três repetições no sistema central é possível investigar o efeito dessas três variáveis, obtendo como variável resposta a velocidade de reação. A Tabela 1 mostra os níveis de fatores escolhidos para cada parâmetro, o intervalo de temperatura foi determinado de acordo com a variação de temperatura presente em reservatórios de petróleo no Brasil (Santos et al., 2020; Tupinamba Lima et al., 2020).

Variável	Nível		
	-1	0	+1
$C_s$ (%)	2	6	10
$V_{\text{HCl}}$ (mL)	5	7.5	10
T (°C)	30	45	60

Tabela 1: Níveis assumidos pelos parâmetros de influência no sistema de acidificação.

Todas as experiências foram realizadas em duplicada e o efeito de cada fator foi analisado, gerando superfícies de resposta para melhor entendimento dos fenômenos com o auxílio do programa STATISTICA 7.0.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão presentes na Tabela 2 os resultados de eficiência do retardamento da reação, expressos pela velocidade reação ( $v$ ) em função das diferentes condições de concentração do tensoativos, volume de solução e temperatura. A velocidade de reação para a solução ácida sem a presença de tensoativo foi de  $714 \times 10^{-4}$  g/s para todos os casos.

Ensaio	Variáveis			(x10 <sup>-4</sup> ) (g/s)		
	C <sub>s</sub> (%)	V <sub>HCl</sub> (mL)	T (°C)	Nonylphenol 11 EO	Nonylphenol 40 EO	Nonylphenol 100 EO
1	2	5	30	10.710±0.566	14.104±0.084	8.841±0.353
2	10	5	30	9.326±0.540	3.955±0.039	2.356±0.133
3	2	10	30	15.258±1.604	19.313±2.149	11.947±0.060
4	10	10	30	10.353±0.151	6.446±0.299	3.150±0.258
5	2	5	60	10.427±0.046	10.010±0.070	10.527±0.156
6	10	5	60	7.076±0.452	9.955±0.322	4.100±0.068
7	2	10	60	14.286±0.115	16.838±0.320	14.599±0.150
8	10	10	60	11.598±0.759	13.148±0.464	5.208±0.076
9	6	7.5	45	13.157±0.779	10.060±0.317	5.656±0.142
10	6	7.5	45	11.904±0.479	9.434±0.142	5.440±0.154
11	6	7.5	45	13.333±0.399	9.652±0.142	5.387±0.198

Média dos valores ± desvio padrão. C<sub>s</sub>: Concentração de tensoativos em solução ácida; V<sub>HCl</sub>: volume de solução ácida utilizada; T: temperatura; v: velocidade de consumo da rocha carbonática.

Tabela 2: Resultados do planejamento experimental para a velocidade de reação (v).

Ao analisar a Tabela 2, percebe-se que quanto maior o grau de etoxilação, aumento da região polar da molécula de tensoativos, maior será a contribuição em retardar a reação entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio. Esse fenômeno ocorre uma vez que a presença do grupo etóxi, assim como o aumento do seu tamanho, contribui para elevar a viscosidade do líquido, o que irá diminuir a difusividade dos íons H<sup>+</sup>, resultando em uma menor frequência de choques entre esses íons e a rocha, aumentando, desse modo, o tempo da reação. Além disso, quanto mais grupos etoxilados estiverem presentes na cabeça do tensoativo, maior será a quantidade de íons H<sup>+</sup> que serão atraídos e aprisionados ao redor das micelas, que por serem mais pesadas que o H<sup>+</sup> contribuem com a diminuição da difusividade deste íon, ajudando a retardar a reação. A Figura 1 esquematiza o exposto.

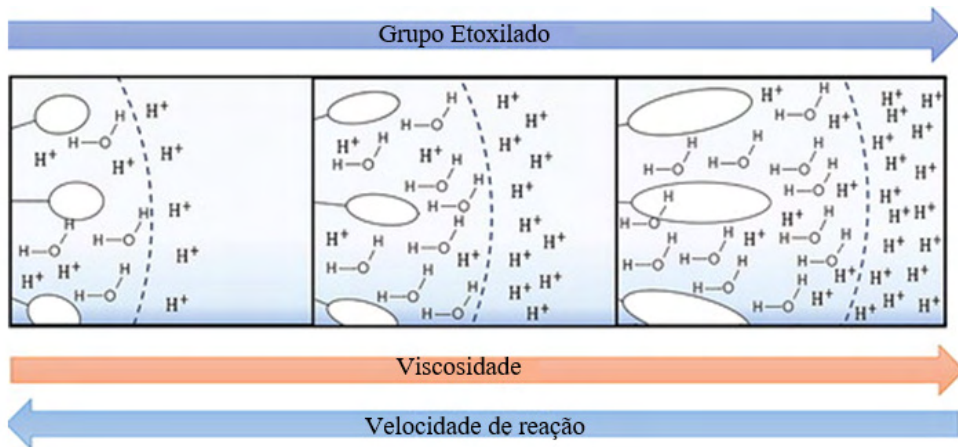


Figura 1 – Esquema do efeito provocado na viscosidade e velocidade de reação na presença dos grupos etoxilados.

O aumento da concentração do tensoativo promove a formação de mais micelas que contribuem para o aumento da viscosidade do fluido, além de contribuir para o aprisionamento de mais  $H^+$ , fenômenos que diminuem a difusividade e, assim, reduzem a velocidade de reação. Quando há um aumento no volume da solução, de 5 ml para 10 ml, percebe-se que o tempo de reação diminui, sendo justificado pelo aumento dos choques de  $H^+$  com a mesma quantidade de rocha. Além disso, a quantidade de  $H^+$ , livres do efeito atrativo das micelas também aumenta. Para exemplificar o exposto, em 5 ml e 10 ml têm, respectivamente,  $1,15 \times 10^{22}$   $H^+$  e  $2,31 \times 10^{22}$  de  $H^+$  em excesso ao número de molécula de tensoativo. A Figura 2 representa esquematicamente tal comportamento.

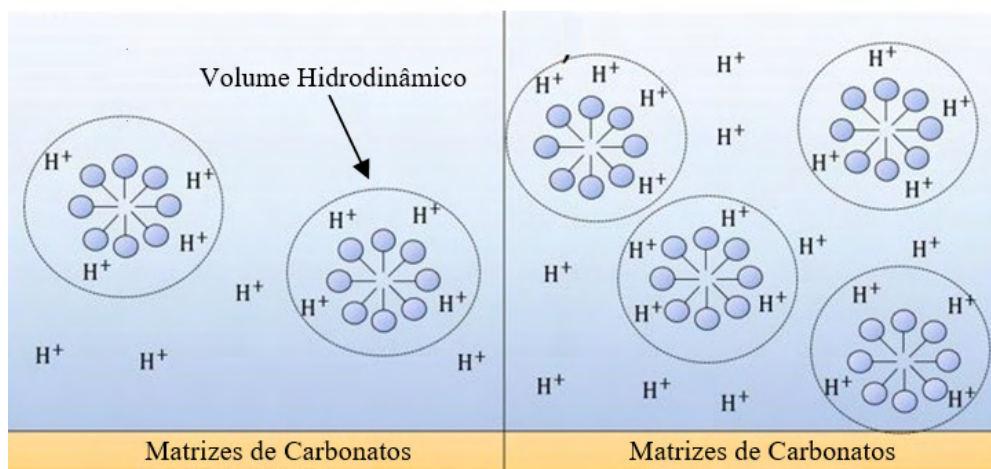


Figura 2 – Representação da quantidade íons  $H^+$  presentes em soluções com diferentes volumes, à esquerda em menor volume, 5 ml, e à direita maior volume, 10 ml.

A variação na temperatura, 30°C para 60°C, provoca uma diminuição da viscosidade, o que contribui para o aumento da difusividade dos agregados micelares e os íons H<sup>+</sup> e, desta maneira, proporciona o aumento das colisões do H<sup>+</sup> com a rocha, o que reduz o tempo de reação. O *Nonylphenol* EO 100 segue este comportamento para todas as condições, sendo mais expressivo em concentração de 10% o que é justificado pela maior redução da viscosidade nesta concentração. O *Nonylphenol* EO 40 apresenta a mesma tendência apenas para a concentração igual a 10%, enquanto a 2%, o tempo de reação é aumentado, o que contraria o efeito da viscosidade. Nesta concentração, além de apresentar uma menor redução da viscosidade, há a formação de uma espuma (CO<sub>2</sub> formado rapidamente a altas temperaturas e estabilizadas pelos tensoativos) relativamente estável, o que não ocorre a 10%, e isso acaba inibindo a aproximação do H<sup>+</sup> a rocha, contribuindo para o aumento do tempo de reação. O *Nonylphenol* EO 11 tem o seu tempo de reação aumentado para todas as condições quando se eleva a temperatura, logo, a redução da viscosidade não é o fator principal, mas sim a espuma formada, que é mais estável para este tensoativo devido ao seu menor BHL (maior capacidade de estabilizar gás em água), e assim, reduzindo a velocidade da reação devido ao gás inibir a aproximação do líquido a rocha (Tupinamba Lima et al., 2020).

Os resultados experimentais foram modelados por regressão linear, obtendo-se um modelo polinomial de primeira ordem (intervalo de confiança de 95%) para cada tensoativo utilizado. Os principais efeitos e interações (até 3 vias) são apresentadas na Tabela 3.

Parâmetros	<i>Nonylphenol</i> 11 EO		<i>Nonylphenol</i> 40 EO		<i>Nonylphenol</i> 100 EO	
	Coef.	p-valor	Coef.	p-valor	Coef.	p-valor
Média	<b>11.584</b>	<b>0.000</b>	<b>11.174</b>	<b>0.000</b>	<b>7.019</b>	<b>0.000</b>
C <sub>s</sub> (%)	<b>-1.540</b>	<b>0.030</b>	<b>-3.345</b>	<b>0.001</b>	<b>-3.887</b>	<b>0.000</b>
V <sub>HCl</sub> (mL)	<b>1.744</b>	<b>0.024</b>	<b>2.215</b>	<b>0.002</b>	<b>1.135</b>	<b>0.001</b>
T (°C)	-0.282	0.413	<b>0.766</b>	<b>0.02</b>	<b>1.017</b>	<b>0.002</b>
[(C <sub>s</sub> )(V <sub>HCl</sub> )]	-0.357	0.324	<b>-0.794</b>	<b>0.019</b>	<b>-0.659</b>	<b>0.005</b>
[(C <sub>s</sub> )(T)]	0.031	0.919	<b>2.409</b>	<b>0.002</b>	-0.066	0.314
[(V <sub>HCl</sub> )(T)]	0.350	0.330	0.290	0.122	0.159	0.086
[(C <sub>s</sub> )(V <sub>HCl</sub> )(T)]	0.523	0.197	-0.114	0.415	-0.081	0.246

Tabela 3: Efeitos estimados de fatores-chave e suas interações na velocidade de reação ( $v$ ). As variáveis em negrito são estatisticamente significativas.

Pode-se observar que as variáveis de concentração (C<sub>s</sub>) e volume (V<sub>HCl</sub>) foram significativas para todos os tensoativos utilizados. Quanto maior o grau de etoxilação, maior será a influência da concentração na diminuição da velocidade de reação, resultado esperado, uma vez que houve o aumento da viscosidade. Enquanto para as temperaturas elevadas, quanto maior o grau de etoxilação, maior a velocidade de reação. Em relação

às interações, apenas o par Volume e Concentração  $[(C_s)(V_{HCl})]$  apresentou significância para os *Nonylphenol* EO 40 e EO 100, enquanto o par Concentração e Temperatura  $[(C_s)(T)]$  apresentou significância apenas para o NP 40, o que mostra que essas interações não devem ser desprezadas na cinética de reação dos sistemas. O *Nonylphenol* 11EO, por sua vez, sofreu influência apenas dos termos independentes, não havendo assim nenhuma ação de interações sobre a respostas da velocidade de reação para esse tensoativo.

As Figuras 3, 4 e 5 mostram as respostas para o *Nonylphenol* EO 11, EO 40 e EO 100, respectivamente.

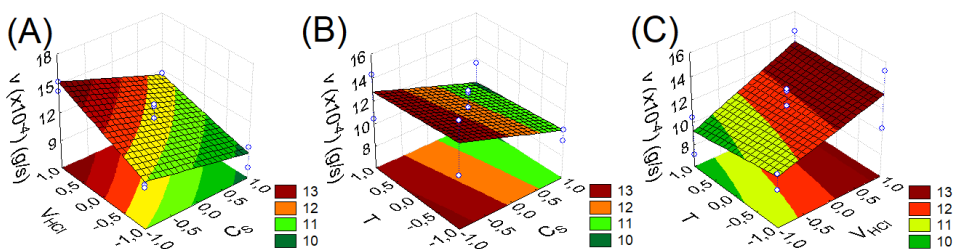


Figura 3. Superfícies de resposta para a velocidade de acidificação ( $v$ ) para o sistema contendo *Nonylphenol* 11 EO. (a)  $C_s$  vs.  $V_{HCl}$ , (b)  $C_s$  vs.  $T$  e (c)  $V_{HCl}$  vs.  $T$ .

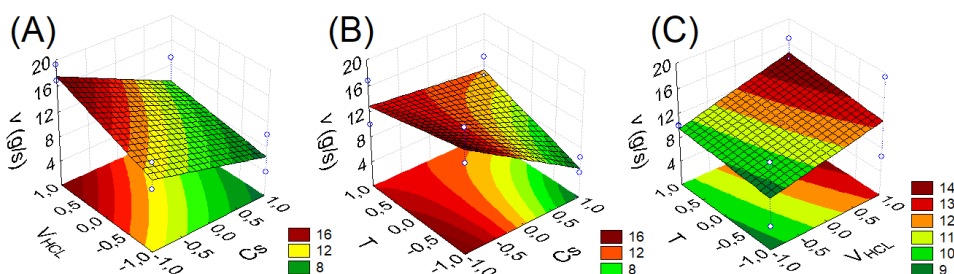


Figura 4. Superfícies de resposta para a velocidade de acidificação ( $v$ ) para o sistema contendo *Nonylphenol* 40 EO. (a)  $C_s$  vs.  $V_{HCl}$ , (b)  $C_s$  vs.  $T$  e (c)  $V_{HCl}$  vs.  $T$ .

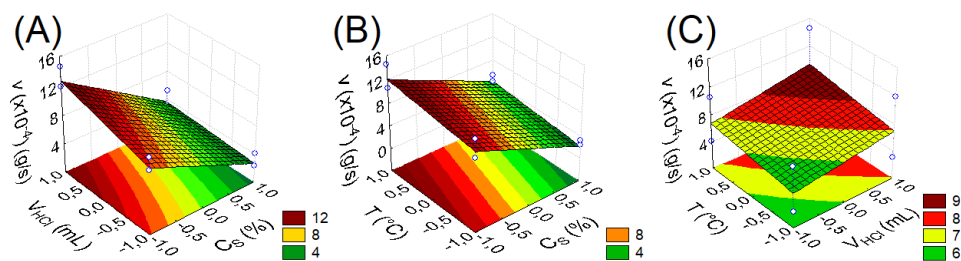


Figura 5. Superfícies de resposta para a velocidade de acidificação ( $v$ ) para o sistema contendo *Nonylphenol* 100 EO. (a)  $C_s$  vs.  $V_{HCl}$ , (b)  $C_s$  vs.  $T$  e (c)  $V_{HCl}$  vs.  $T$ .

Ao analisar a Figura 3, pode-se observar que os maiores retardos de velocidade ocorrem em altas concentrações, baixa quantidade de volume injetado e em altas temperaturas para o *Nonylphenol* 11EO. Esse comportamento é esperado, uma vez que,

a concentração de tensoativos é predominante, devido a maior quantidade de ligações etoxiladas na região polar do tensoativo, favorecendo o aumento da viscosidade do meio e a atração dos íons  $H^+$  pelas micelas presentes, fenômenos esses responsáveis pelo controle das reações entre o HCl e a rocha. O aumento na temperatura proporciona a diminuição da velocidade de reação, visto que, o *Nonylphenol* 11EO se torna mais apolar, favorecendo o ponto de equilíbrio da saturação da interface líquido-gás das bolhas de espumas, o que gera uma barreira protetora na rocha. A diminuição do volume, por sua vez, promove a diminuição da distância entre a espuma formada e a rocha a ser consumida, fazendo com que a reação ocorra de forma mais lenta. Para o *Nonylphenol* 40EO e 100EO, Figuras 4 e 5, respectivamente, as condições operacionais ideais de concentração de tensoativo e volume de solução ácida coincidem com o padrão do NP 11EO, porém obtém melhor desempenho quando a temperatura é baixa. Esse comportamento é esperado, visto que o aumento da temperatura provoca a diminuição da viscosidade das soluções favorecendo a acidificação, ocorrendo mais rápida.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O aumento do grupo etóxi e da concentração do tensoativo contribuiu para o aumento da viscosidade do líquido e da atração da micela pelos íons  $H^+$ , sendo o primeiro fenômeno o mais significativo na diminuição da velocidade da reação entre HCl e a rocha carbonática. A velocidade mais lenta atingiu  $2.356 \pm 0.133 \times 10^{-4}$  g de rocha/s.

As soluções coloidais mantiveram os seus valores de pH e tensão superficial constantes durante o tempo, mostrando que nas mesmas são mantidas a característica acidificante e estabilidade físico-química, podendo ser transportado e armazenado facilmente. Com isso, o *Nonylphenol* é um bom retardador de reação HCl-rocha carbonática, sendo uma alternativa viável para aplicação na estimulação de poços.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), em especial ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT/Instituto de Química/UFRN) e ao Laboratório de Coloides e Membranas (LAMECO/Instituto de Química/UFRN) pelo auxílio material e instrumental para a realização desta pesquisa.

#### REFERÊNCIAS

Al-Shammari, H. A.; Nordquist, D. G. Revised BOP standards and well-control policies, *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, v. 55, p. 49–50, 2003. doi:10.2118/0103-0049-jpt.

Ayirala, S.C.; Boqmi, A.; Alghamdi, A.; AlSofi, A. Dilute surfactants for wettability alteration and enhanced oil recovery in carbonates, *Journal of Molecular Liquids*, v. 285, p. 707–715, 2019. doi:10.1016/j.molliq.2019.04.146.

Bera, A.; Kumar, T.; Ojha, K.; Mandal, A. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery, *Fuel*, v. 121, p. 198–207, 2014. doi:10.1016/j.fuel.2013.12.051.

Castro Dantas, T. N.; de Oliveira, A. C.; de Souza, T.T.C.; dos Santos Lucas, C. R.; Andrade Araújo, E.; Aum, P.T.P. Experimental study of the effects of acid microemulsion flooding to enhancement of oil recovery in carbonate reservoirs, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019. doi:10.1007/s13202-019-00754-x.

da Silva, D.C.; Barbosa de Araújo, C. R.; de O. Freitas, J. C.; Felipe Rodrigues, M. A.; Wanderley Neto, A. O. Formulation of new microemulsion systems containing produced water for removal of filter cake from olefin-based drilling fluid, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 107425, 2020. doi:10.1016/j.petrol.2020.107425.

Du, X.; Li, Q.; Lu, Z.; Li, P.; Xian, Y.; Xu, Y.; Li, D.; Lu, D. Pressure transient analysis for multi-vug composite fractured vuggy carbonate reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 193, p. 107389; 2020. doi:10.1016/j.petrol.2020.107389.

Fedorov, K. M.; Smirnov, A. S.; Kremleva, T.A. Carbonate Acidizing: Conjunction, in: *Society of Petroleum Engineers (SPE)*, 2010. doi:10.2118/136409-ms.

Foley, L. L. Spacing of Oil Wells, *Trans. AIME*, v. 127, p. 15–24, 1938. doi:10.2118/938015-g.

Fredd, C. N.; Hoefner, M. L.; Fogler, H. S. Microemulsion Applications in Carbonate Reservoir Stimulation, in: *Prop. Uses Microemulsions, InTech*, 2017. doi:10.5772/65973.

Grządka, E.; Matusiak, J.; Godek, E. Alginic acid as a stabilizer of zirconia suspensions in the presence of cationic surfactants, *Carbohydrate Polymers*, v. 246, p. 116634, 2020. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116634.

Lee, Y.; Kim, S.; Wang, J.; Sung, W. Relationship between oil production and CO<sub>2</sub> storage during low-salinity carbonate water injection in acid carbonate reservoirs, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 88, p. 215–223, 2020. doi:10.1016/j.jiec.2020.04.016.

Liu, P.; Yan, X.; Yao, J.; Sun, S. Modeling and analysis of the acidizing process in carbonate rocks using a two-phase thermal-hydrologic-chemical coupled model, *Chemical Engineering Science*, v. 207, p. 215–234, 2019. doi:10.1016/j.ces.2019.06.017.

Liu, X.; Ormond, A.; Bartko, K.; Li, Y.; Ortoleva, P. A geochemical reaction-transport simulator for matrix acidizing analysis and design, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 17, p. 181–196, 1997. doi:10.1016/S0920-4105(96)00064-2.

Mahdaviara, M.; Rostami, A.; Keivanimehr, F.; Shahbazi, K. Accurate determination of permeability in carbonate reservoirs using Gaussian Process Regression, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p. 107807, 2020. doi:10.1016/j.petrol.2020.107807.

Panthi, K.; Weerasooriya, U.; Mohanty, K. K. Enhanced recovery of a viscous oil with a novel surfactant, *Fuel*, v. 282, p. 118882, 2020. doi:10.1016/j.fuel.2020.118882.



Peng, Y.; Yiqiang, L. I.; Guangya, Z.; Shanzhi, X.U.; Xiuyu, W. Mechanisms and experimental research of ion-matched waterflooding to enhance oil recovery in carbonate reservoirs: A case of Cretaceous limestone reservoirs in Halfaya Oilfield, Middle East, v. 46, p. 1231–1241, 2019. doi:10.1016/S1876-3804(19)60276-4.

Penny, G. S.; Pursley, J. T.; Holcomb, D. The Application of Microemulsion Additives in Drilling and Stimulation Results in Enhanced Gas Production, in: SPE Prod. Oper. Symp., Society of Petroleum Engineers, 2005. doi:10.2118/94274-MS.

Pham, C.; Chang, C.; Jang, Y.; Kutty, A.; Jeong, J. Effect of faults and rock physical properties on in situ stress within highly heterogeneous carbonate reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 185, p. 106601, 2020. doi:10.1016/j.petrol.2019.106601.

Robertson, J. O.; Chilingarian, G. V. Acidizing Oilwells, *Developments in Petroleum Science*, v. 19, p. 161–190, 1989. doi:10.1016/S0376-7361(08)70504-1.

Santos, R. G.; Loh, W.; Bannwart, A.C.; Trevisan, O. V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 571–590, 2014. doi:10.1590/0104-6632.20140313s00001853.

Sheng, J. J. Introduction to MEOR and Its Field Applications in China, in: *Enhanc. Oil Recover. F. Case Stud.*, Elsevier Inc., p. 543–559, 2013. doi:10.1016/B978-0-12-386545-8.00019-1.

Shi, Y.; Yu, L.; Chen, S.; He, Y.; Yang, X.; Duan, L.; Cai, J. Effects of L-glutamic acid, N, N-diacetic acid as chelating agent on acidification of carbonate reservoirs in acidic environments, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 82, p. 103494, 2020. doi:10.1016/j.jngse.2020.103494.

Tupinamba Lima, M.; Kurt-Zerdeli, S.N.; Brüggemann, D.; Spiering, V. J.; Gradzielski, M.; Schomäcker, R. The dynamics of surface adsorption and foam formation of carbonate modified nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 588, p. 124386, 2020. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.124386.

Wang, J.; Huang, Y.; Zhou, F.; Song, Z.; Liang, X. Study on reservoir damage during acidizing for high-temperature and ultra-deep tight sandstone, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 191, p. 107231, 2020. doi:10.1016/j.petrol.2020.107231.

Yan, Y. li; Xi, Q.; chibuike Una, C.; cheng He, B.; Sheng Wu, C.; Long Dou, L.; A novel acidizing technology in carbonate reservoir: In-Situ formation of CO<sub>2</sub> foamed acid and its self-diversion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 580, p. 123787, 2019. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.123787.

Yoo, H.; Park, J.; Lee, Y.; Lee, J. An experimental investigation into the effect of pore size distribution on the acid-rock reaction in carbonate acidizing, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 180, p. 504–517, 2019. doi:10.1016/j.petrol.2019.05.061.

Zhao, L.; Pan, Y.; Liu, Y.; Meng, X.; Guo, Y.; Liu, P. Research and performance evaluation on an HA integrated acid system for sandstone acidizing, *Natural Gas Industry B*, v. 5, v. 156–161, 2018. doi:10.1016/j.ngib.2018.04.002.

## UM ESTUDO PARA OTIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E REDUÇÃO DA PEGADA DE CARBONO EM PROCESSO DE BRASAGEM

*Data de aceite: 27/09/2021*

*Data de submissão: 23/06/2021*

### **Caline Nunes de Carvalho**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/1937562136747225>

### **Tereza Neuma de Castro Dantas**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/0676872399141537>

### **Afonso Avelino Dantas Neto**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/2174051551046465>

### **Herbert Senzano Lopes**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/9669152092439524>

### **Andréa Oliveira Nunes**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química  
Natal – Rio Grande do Norte  
<http://lattes.cnpq.br/7620659413250570>

**RESUMO:** Um dos problemas mais severos da sociedade atual é a mudança climática causada pela emissão descontrolada de gases do efeito estufa (GEE). Processos industriais representam aproximadamente 30% da emissão global de GEE. Apesar dos esforços para tornar a economia global ecologicamente amigável, uma atenção considerável deve ser dada para identificar os impactos ambientais dos produtos e processos provenientes de todos os setores industriais. Métodos de tratamento térmico são frequentemente utilizados na fabricação de componentes críticos para indústria petroquímica, aeroespacial e automotiva. O forno de hidrogênio é um equipamento que fornece a atmosfera controlada necessária para tratamentos térmicos, produzindo peças de alta integridade. Esta pesquisa apresenta uma proposta para quantificar a pegada de carbono e estratégias para sua redução relacionada à aplicação desses fornos no processo de brasagem. O método sugerido é baseado na alteração do sistema de refrigeração do forno, substituindo o atual fornecimento de água por um ciclo fechado. Para isso, foram propostos dois cenários alternativos usando o software UniSim®, em que um interliga a corrente de água do resfriador ao sistema de chiller já existente na instalação, e o outro mantém as mesmas condições de ciclo fechado, porém alterando o fluido refrigerante utilizado no chiller de R-134a para amônia. Os dados obtidos a partir da simulação foram essenciais para estimar as necessidades energéticas dos cenários. Considerando também as informações técnicas contidas no manual do forno, a pegada de carbono foi determinada com o auxílio do

software SimaPro®. A mudança do sistema de fornecimento de água no forno para um ciclo fechado permitiu significativa redução no consumo de água, eliminando o rejeito mensal de mais de 800 mil litros desse recurso. A utilização da amônia como fluido refrigerante gerou uma redução de 97% da pegada de carbono do sistema, possibilitando consequente a mitigação das mudanças climáticas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Gases do efeito estufa, pegada de carbono, forno contínuo, brasagem, refrigeração industrial.

## A STUDY FOR OPTIMIZATION OF WATER CONSUMPTION AND CARBON FOOTPRINT REDUCTION OF A BRAZING PROCESS

**ABSTRACT:** One of the most severe issues of the current society is the global climate change caused by uncontrolled greenhouse gas (GHG) emissions. Industry processes represent almost 30% of the global GHG emissions. Despite the efforts to green the global economy, considerable attention must be focused to assess and characterize the environmental impact of products and processes from all different industry sectors. Heat treatment methods are often used to manufacture critical parts for petrochemical, aerospace, and automotive industries. The hydrogen furnace is an equipment that provides the controlled atmosphere required for heat treatment, producing high integrity assemblies. This research presents a proposal to quantify the carbon footprint and to define a strategy to reduce it related to the application of hydrogen furnaces for brazing processes. The proposed method is based on modifying the furnace cooling system by replacing the current water supply for a closed loop. For that, two scenarios have been proposed using the UniSim® software: one connecting the water from the furnace to the facility chiller system, and another one keeping the water closed loop but changing the chiller refrigerant from R-134a to ammonia. The data obtained as a result of the simulation were essential to estimate the energy needs of each scenario. Also considering furnace manufacturing manual and datasheet, the carbon footprints were determined using the software SimaPro®. The change on the furnace water supply for a closed loop allowed a significantly decrease of water consumption, eliminated the monthly disposal of 800,000 liters of that resource. The application of ammonia as the refrigerant generated 97% reduction of the overall carbon footprint, leading therefore to a climate change mitigation.

**KEYWORDS:** Greenhouse gas, carbon footprint, continuous furnace, brazing, industrial refrigeration.

## 1 | INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos avançados unidos a materiais metálicos apresentam importantes propriedades demandadas pelas indústrias aeroespacial, petroquímica e automobilística, tais como resistência à corrosão e inércia química provenientes da cerâmica aliadas à tenacidade e complexidade geométrica funcional oriundas ao componente metálico.

A evolução dos processos de união tem permitido a utilização de cerâmicas em conjunto com metais na fabricação de diversos componentes híbridos por meio da brasagem, que mantém intrínsecas as propriedades do metal e da cerâmica além de ser um processo que apresenta uma série de vantagens como simplicidade, grande disponibilidade de

equipamentos e fácil automação industrial (NASCIMENTO; MARTINELLI; BUSCHINELLI, 2003).

A brasagem de peças que exigem alta confiabilidade e interfaces capazes de suportar altas temperaturas de trabalho geralmente é executada sob atmosfera protetora em fornos contínuos ou em fornos a vácuo. A estabilidade da atmosfera é essencial para garantir uniformidade e repetibilidade de resultados além de um alto grau de controle requerido para produzir peças excepcionalmente limpas e livres de oxidação (FEDOROV et al., 2018).

Os fornos contínuos são geralmente compostos de quatro zonas: a de entrada (z1), a de pré-aquecimento (z2), a quente (z3) e a de resfriamento (z4). A função do pré-aquecimento é eliminar qualquer resíduo de carbono através de oxidação dos hidrocarbonetos para evitar interferências na brasagem, que acontece na zona quente. A última zona é responsável pelo rápido resfriamento, para garantir o manuseio seguro das peças tratadas (QUADBECK et al., 2016). Os processos realizados nas zonas z2 e z3 são geralmente suportados por atmosferas de nitrogênio ( $N_2$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ), que também previnem a oxidação do material e maximizam seu resfriamento na zona 4 (FEDOROV et al., 2019).

É comum utilizar sistemas de refrigeração industrial nas etapas de resfriamento dos fornos. A refrigeração industrial é usada em grandes instalações comerciais (shopping centers, supermercados, etc.) assim como indústrias para resfriar o ar, produtos e equipamentos, auxiliando na climatização e controle da temperatura. Em geral, os sistemas de refrigeração são cíclicos e representam em torno de 50% do consumo energético dos imóveis. O design adequado das plantas de refrigeração é considerado uma das maneiras mais efetivas para reduzir o consumo de energia de uma instalação (MARTÍNEZ et al., 2020; YAN; CHENG; CAI, 2019).

A refrigeração pode ser direta, onde o fluido quente troca calor através de contato direto com o refrigerante, ou indireta, onde um fluido intermediário transporta a carga térmica da fonte geradora até o processo de resfriamento. Em instalações de grande porte, opta-se pela refrigeração indireta, que requer uma quantidade menor de fluido refrigerante (FR), menor consumo energético e menores custos de implantação.

Os sistemas de refrigeração em sua maior parte são formados por 3 ciclos fechados que transferem calor entre si: o ciclo do FR, o ciclo da água de condensação (AC) e o ciclo da água de resfriamento (AR), conforme ilustrado na Figura 1.

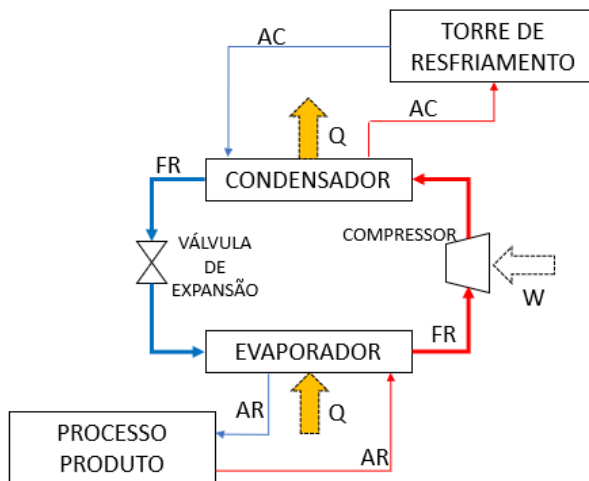


Fig. 1 – Sistema de refrigeração indireto.

Fonte: elaborado pelo autor.

O ciclo do fluido refrigerante ocorre em um equipamento conhecido como chiller. Este equipamento é composto por um evaporador, um compressor, um condensador e uma válvula de expansão. O FR na forma de líquido saturado passa pela válvula de expansão, reduzindo bruscamente sua pressão e transformando-se em uma mistura líquido-vapor. Em seguida, o fluido passa pelo evaporador e lá absorve o calor da água quente a ser resfriada (fluido indireto), vaporizando-se. O vapor segue para o compressor, que fornece trabalho ao sistema através de um motor, aumentando a pressão e a temperatura do vapor. Esse vapor, escoado em seguida para o condensador, onde elimina calor para a AC, passando para a fase líquida. O FR volta então à válvula de expansão, fechando o ciclo (TORRELLA et al., 2010).

A água de resfriamento, também chamada de fluido indireto do sistema, sai fria do chiller após transferir calor para o FR no evaporador. De lá segue para as diferentes áreas e processos da instalação, para resfriar o ar ou qualquer outro produto desejado. A AR por sua vez irá aquecer e ser transportada até o chiller, onde será resfriada novamente, fechando o seu ciclo.

Na unidade condensadora, o FR troca calor com a AC e reduz sua temperatura, liquefazendo-se. A AC, agora aquecida, é então bombeada até a torre de resfriamento. Na torre, a água quente proveniente do chiller vai entrar pela parte superior. O exaustor instalado no topo da torre vai aspirar o ar atmosférico através de venezianas permitindo que o ar ascendente resfrie a água quente que flui em contracorrente do topo para a base da torre. O ar quente deixa a torre através do exaustor e a água fria é bombeada novamente para o condensador do chiller, fechando o ciclo da água de condensação.

O consumo energético dos sistemas industriais de refrigeração assim como os

fluidos utilizados nesses ciclos representam um risco ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito à emissão de gases do efeito estufa (GEE).

Desde a revolução industrial, as concentrações GEE na atmosfera – dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), clorofluorcarbonos (CFC), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e ozônio ( $\text{O}_3$ ) – tem crescido principalmente devido às ações humanas, causando um aumento da temperatura global de 0,2 °C ao ano em média (SAMSET; FUGLESTVEDT; LUND, 2020).

Diferentes agências governamentais, organizações internacionais e instituições de pesquisa começaram a trabalhar juntas para combater as mudanças climáticas a partir da identificação das fontes de emissão de GEE e da implementação de estratégias para mitigar o impacto ao meio ambiente.

A primeira resposta das nações a esse problema foi a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento realizada no Rio de Janeiro em 1992, também conhecida como Eco-92, onde vários países se comprometeram de maneira voluntária a limitar suas concentrações de GEE. Uma vez que essa iniciativa não rendeu muitos resultados, o Protocolo de Kyoto foi proposto em 1997 definindo metas para a redução da emissão desses gases (NORDHAUS, WILLIAM D., 1999).

Foi apenas em 2015 na Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas que objetivos de longo prazo foram definidos a fim de conter o aquecimento global abaixo de 2 °C, preferencialmente em 1,5 °C.

A partir de então, não apenas os países vêm desenvolvendo medidas para garantir o desenvolvimento sustentável, mas os próprios consumidores também passaram a considerar a performance ambiental das empresas ao tomar suas decisões de compra. Dessa maneira, os executivos que tipicamente gerenciavam seu risco ambiental baseados em conformidade regulatória e potencial de acidentes ambientais, passaram a considerar a mudança climática como um risco à continuidade dos negócios (LASH; WELLINGTON, 2007).

Logo, mensurar e analisar as emissões de carbono tornaram-se passos necessários para lidar com o efeito estufa. Foram então desenvolvidos diversos protocolos e procedimentos para quantificar de maneira padronizada as emissões de GEE, convertendo-as em dióxido de carbono equivalente ( $\text{CO}_2\text{eq}$ ). Essa medida é internacionalmente conhecida como pegada de carbono (OLAUSSON, 2020).

O estudo da pegada de carbono de qualquer produto tem por finalidade identificar os processos e atividades com maior potencial de emissão de GEE e possibilitar a definição de técnicas que reduzam essas emissões de gases de uma maneira que eles sejam neutralizados, sem causar alterações climáticas.

O objetivo deste estudo é avaliar o processo de resfriamento realizado em um forno contínuo de atmosfera controlada usado para brasagem de peças cerâmicas e metálicas e propor modelos mais ecologicamente eficientes com uma menor pegada de carbono através da simulação de dois cenários alternativos.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Descrição do estudo de caso

O presente estudo foi realizado em uma empresa que manufatura peças e equipamentos usados em atividades realizadas nas indústrias aeroespacial e petroquímica, localizada no estado do Texas (Estados Unidos). O equipamento foco dessa pesquisa foi o forno contínuo com atmosfera redutora de hidrogênio usado para fazer a brasagem de peças cerâmicas e metálicas.

O funcionamento do forno depende dos seguintes recursos: hidrogênio e nitrogênio, que compõem sua atmosfera (redutora e inerte) controlada, eletricidade para a operação da esteira contínua e para o aquecimento necessário nas zonas quente e de pré-aquecimento e fornecimento contínuo de água, que resfria as peças quentes provenientes da zona quente onde acontece a brasagem até uma temperatura segura para seu manuseio.

O vazão dos gases inerte e redutor assim como de água são parâmetros essenciais para manter a precisão e repetibilidade das peças produzidas. De acordo com as especificações do fabricante, para o funcionamento adequado do forno são necessários entre 2 e 3 ft<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub>, 1 e 2 ft<sup>3</sup>/h de N<sub>2</sub>, com pressão de 20 psi para ambos os gases e 300 galões por hora de água a uma pressão de 60 a 100 psi e temperatura de 10 a 15,5 °C. O consumo energético do forno é 30 kWh. Toda a água utilizada para o resfriamento enjaquetado das peças é rejeitada como efluente, mesmo sem contato direto entre a água e as peças.

### 2.2 Simulação de cenários alternativos

O sistema atual de resfriamento do forno, onde a água fria é fornecida diretamente pela rede de abastecimento da cidade e a água quente é diretamente rejeitada para a rede de esgotos, é representado pelo cenário 1. Ainda como parte do cenário 1 são considerados o chiller e a torre de resfriamento, usada para resfriar a água de condensação e, assim como o forno, ambos já são operacionais na empresa, sendo utilizados apenas para resfriar as instalações (área construída de 36101 m<sup>2</sup>), incluindo escritórios e áreas industriais.

O chiller de 760 toneladas de refrigeração (TR) opera em média a 70% de sua capacidade e tem um consumo energético médio de 290 kW (máximo 394 kW). A potência da bomba da água de condensação é 50 HP e o consumo energético da torre de resfriamento é 40 HP. O fluido de refrigeração que circula no chiller é o R134a.

Foram então simulados os seguintes cenários usando o software UniSim Design® para avaliar sistemas de circulação de água fechados, eliminando o rejeito de água limpa para a rede de esgotos. De acordo com os parâmetros operacionais do forno, a água deixa a jaqueta a 26 °C com a mesma vazão de entrada. Para a simulação, também foram considerados como dados de entrada os demais parâmetros operacionais do forno definidos pelo fabricante, como temperatura, pressão e vazão mássica de água de entrada do forno.

No cenário 2, uma tubulação de água é adicionada para conectar a corrente de água proveniente do forno ao sistema de chiller e do chiller ao forno, incluindo também um tanque e uma bomba centrífuga para garantir a pressão de água desejada na entrada do forno. Esse cenário representa o sistema fechado de circulação da água de resfriamento do forno, garantindo sua reutilização e, conseqüentemente, eliminando seu rejeito como efluente.

O cenário 3 propõe o mesmo *layout* o cenário 2, mas substituindo o fluido de refrigeração R-134a por amônia. Constantes como calor específico e razão de compressão dos refrigerantes fazem parte da base de dados do software.

### 2.3 Determinação da pegada de carbono

A pegada de carbono de cada um dos 3 cenários foi determinada através da metodologia de avaliação do ciclo de vida (ACV) de acordo com as normas ISSO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a, 2009b), que consta de quatro fases: definição do objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impactos ambientais e interpretação.

Para a ACV, foi usado o software SimaPro® versão 9.1 com o auxílio da base de dados Ecolnvent 3.6. O método utilizado para o cálculo da pegada de carbono foi o ReCiPe 2016 midpoint (H), baseado no modelo de 100 anos do Relatório 2013 publicado pelo IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), expressando o impacto em termos de kg de dióxido de carbono equivalente (kg CO<sub>2</sub>eq). Esse método quantifica as contribuições de emissões atmosféricas para cada um dos processos listados no inventário utilizando os fatores de conversão atualizados do IPCC para calcular a pegada de carbono.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Simulação de cenários alternativos

Os fluxogramas dos processos de resfriamento no forno contínuo, de circulação de água de resfriamento, de circulação de fluido refrigerante no chiller e de circulação de água de condensação entre a torre e o chiller estão representados na Figura 2. A ilustração foi obtida a partir da aplicação da simulação de processos com o auxílio do software UniSim Design®. O cenário 1 (fluxo aberto) está representado pela demarcação na cor verde, que são os processos atualmente operacionais na empresa, enquanto os cenários 2 e 3, que são as simulações realizadas no UniSim Design®, são ilustrados pela demarcação laranja.

Onde, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>e e H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>s são as correntes de entrada e saída de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> no forno, H<sub>2</sub>Oef e H<sub>2</sub>Osf são as correntes de entrada e saída de água no forno, H<sub>2</sub>Oet e H<sub>2</sub>Ost são as correntes de água fria de entrada e saída no tanque; H<sub>2</sub>Oe2 é corrente de água quente proveniente das instalações da empresa, H<sub>2</sub>Os2 é a corrente de água fria que retorna para a refrigeração dos ambientes; FR1 é o vapor de fluido refrigerante (FR), que pode ser



R-134a (cenário 2) ou amônia (cenário 3), que deixa o evaporador e entra no compressor, FR2 é a corrente de FR aquecido e pressurizado pelo compressor, FR3 é a corrente de FR que deixa o condensador onde troca calor com a água de condensação, FR4 é a corrente líquida de FR que deixa a válvula de expansão e entra no evaporador para trocar calor com a H2Oe2; ACe e ACs são as correntes de água de condensação quente e fria.

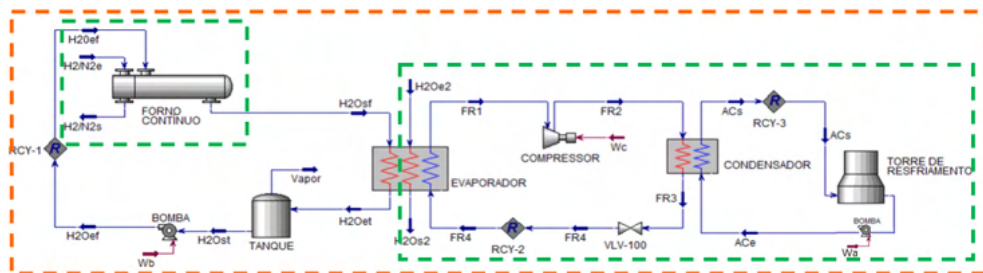


Fig. 2 – Configuração dos cenários 1, 2 e 3.

Em relação ao cenário 1, a água consumida no forno provém da rede de abastecimento de água da cidade e, após circular na jaqueta de resfriamento, é despejada em sua totalidade para a rede de esgotos. Uma vez que o forno opera continuamente (24 horas por dia, 7 dias por semana), existe um desperdício de mais de 817 mil litros por mês, o equivalente ao consumo de água mensal de aproximadamente 250 pessoas (de acordo com média de consumo de água global estimada pela Organização Mundial de Saúde).

O cenário 1 ainda considera o funcionamento do sistema chiller-torre, que atualmente é utilizado para resfriar os ambientes da empresa. Comparando os cenários 2 e 3 ao cenário 1, observa-se uma redução drástica da quantidade de água consumida para resfriar o forno e uma redução total do efluente gerado, uma vez que esse recurso fluirá em um ciclo fechado.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas simulações realizadas com o auxílio do software UniSim Design® para os cenários 2 e 3, demonstrando os parâmetros operacionais de temperatura (T) e pressão (P) do forno, do chiller e da torre, assim como o fluxo horário (Qm) de cada uma das correntes.

Corrente	Cenário 2			Cenário 3		
	T (°C)	P (kPa)	Qm (kg/h)	T (°C)	P (kPa)	Qm (kg/h)
H2/N2s	26	137.8	35.23	26	137.8	35.23
H2/N2e	800	137.9	35.23	800	137.9	35.23
H2Oef	10	414	1133.31	10	414	1133.31
H2Osf	26	413.9	1133.31	26	413.9	1133.31

H2Oet	10	310.3	1133.31	10	310.3	1133.31
H2Ost	10	310.3	1133.31	10	310.3	1133.31
H2Oe2	9.83	101.32	228439	9.83	101.32	228439
H2Os2	5.11	101.22	228439	5.59	101.22	228439
FR1	6.78	202.55	28558.18	6.78	202.55	4766.74
FR2	57.44	810	28558.18	159.78	1084.18	4766.74
FR3	29.72	809.9	28558.18	27.82	1084.08	4766.74
FR4	-9.75	202.65	28558.18	-18.23	202.65	4766.74
ACe	24	101.32	268658.01	24	101.32	268658.01
ACs	29	101.22	268658.01	29	101.22	268658.01

Tabela 1 – Configuração dos cenários 1, 2 e 3.

Levando em consideração o consumo energético, a adição da corrente de água do forno ao processo de resfriamento que ocorre no chiller nos cenários 2 e 3 representa um acréscimo quase imperceptível no sistema chiller-torre uma vez que a corrente de água do forno tem uma vazão mássica de aproximadamente 0,5% da corrente de água usada para resfriamento das instalações. O incremento real se dá devido à adição da bomba centrífuga para permitir a que os parâmetros requeridos para a operação do forno sejam atendidos, além do envio ao chiller da água proveniente do forno e da água de resfriamento partindo do chiller para o forno. Comparando o consumo global do sistema entre os cenários 1 e 2, o segundo cenário apresenta um acréscimo no consumo de energia de aproximadamente 5 kWh.

Ainda considerando o aspecto energético, a substituição do fluido refrigerante R134a por amônia, mantendo a mesma estrutura física do chiller e alterando apenas os parâmetros operacionais, resulta em um aumento de 133 kWh no consumo global de energia.

### 3.2 Determinação da pegada de carbono

O objetivo da ACV nesse estudo é a determinação da pegada de carbono de cada um dos 3 cenários definidos na metodologia. A unidade funcional escolhida para a determinação da pegada de carbono foi 1 hora de funcionamento do sistema (forno, chiller, torre de resfriamento e bombas). O escopo considerado nesse ACV adotou uma abordagem do berço ao portão (cradle-to-gate) e as fronteiras do sistema são as mesmas utilizadas para a simulação no UniSim Design® (Figura 2).

O consumo dos gases hidrogênio e nitrogênio usados para compor a atmosfera do forno não são alterados quando comparados os cenários 1, 2 e 3, por isso a utilização desses recursos não faz parte do cálculo comparativo da pegada de carbono.

O reservatório de água (tanque) adicionado ao ciclo fechado para garantir o fornecimento de água sem interrupções não interfere no cálculo da pegada de carbono, pois

não apresenta mudanças na quantidade de recursos utilizados ou no consumo energético, dado que o impacto ambiental causado pela construção dos equipamentos e materiais que compõem o sistema não foi considerado no cálculo da pegada de carbono.

Dessa forma, para o inventário foram consideradas as quantidades de água e refrigerante utilizados e a energia consumida pelas bombas, chiller e torre de resfriamento (BCT). Esses dados foram obtidos a partir da simulação dos cenários 2 e 3 no UniSim Design® e estão apresentados na Tabela 2.

Entradas	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
Água (kg)	2271,20	1135,60	1135,60
Refrigerante (kg)	28558,18	28558,18	4766,74
Energia Forno (kWh)	30,00	30,00	30,00
Energia BCT (kWh)	357,58	362,80	496,19

Tabela 2 – Inventário ACV.

Com relação à pegada de carbono, a Fig. 3 ilustra a quantidade de kg CO<sub>2</sub>eq para cada um dos cenários, considerando o Potencial de Aquecimento Global definido pelo IPCC para os recursos água e fluidos refrigerantes e do consumo energético do conjunto BCT. Os resultados foram obtidos com o auxílio software SimaPro® versão 9.1, base de dados EcoInvent 3.6, conforme mencionado na metodologia.

A quantidade total de dióxido de carbono equivalente gerado nos cenários 1, 2 e 3 é 484.258 kg, 484.260 kg e 10.294 kg, respectivamente.

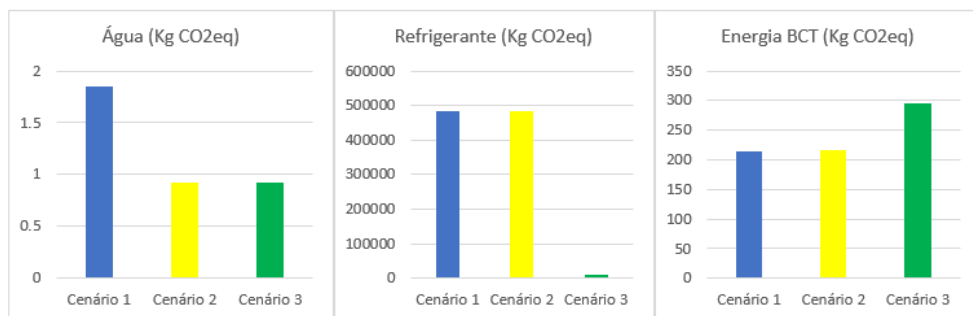


Fig. 3 – Comparação da Pegada de Carbono dos cenários 1, 2 e 3.

Observa-se que nesse sistema o impacto relativo ao fluido refrigerante é significativamente maior se comparado à quantidade de água e à energia total consumida do sistema BCT. Além disso, as quantidades de refrigerante requeridas para operacionalizar o sistema são bastante discrepantes comparando o cenário 3, que utiliza amônia, aos cenários 1 e 2, que utiliza R-134a. Dessa forma, o cenário 3 mostrou-se mais vantajoso,

pois além da menor quantidade de refrigerante necessária, a amônia é uma alternativa natural com baixíssimo Potencial de Aquecimento Global se comparado ao R-134a, mesmo esse sendo um hidrofluorcarbono (HFC) isento de cloro.

## 4 | CONCLUSÕES

Este estudo permitiu a configuração de um sistema de circulação fechado de uma corrente de água utilizada para resfriamento de peças nas indústrias aeroespacial e petroquímica tratadas em fornos contínuos.

Os cenários propostos através da simulação de processos com o auxílio do software UniSim Design® mostraram a possibilidade da eliminação de rejeito mensal de mais de 800 mil litros de água a partir da conexão da corrente de água utilizada no forno contínuo à unidade de resfriamento (chiller – torre de resfriamento) já existente na instalação.

O estudo ambiental foi concluído com o auxílio do software SimaPro® e, como resultado da análise, o cenário 3 mostrou-se mais eficaz em termos de pegada de carbono uma vez que a amônia como fluido refrigerante apresenta um menor Potencial de Aquecimento Global que o R-134a.

Os sistemas propostos nesse estudo não passaram pela fase de implementação. Uma avaliação futura de viabilidade econômica precisa ser realizada para a definição final do cenário a ser utilizado pela empresa. Além disso, um estudo detalhado da segurança operacional também necessita ser feito caso o cenário 3 seja escolhido, pois a amônia é um refrigerante tóxico e inflamável.

No mais, a metodologia aplicada nessa pesquisa pode ser executada para avaliar a eficiência de outros fluidos refrigerantes assim como de outros processos que envolvem a necessidade de refrigeração de correntes visando a redução do impacto ambiental.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14040: Gestão ambiental – avaliação do ciclo de vida – princípios e estrutura**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 14044: Gestão ambiental – avaliação do ciclo de vida – requisitos e orientações**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009b.

FEDOROV, V. et al. **Investigation on the influence of nitrogen in process atmospheres on the corrosion behavior of brazed stainless steel joints**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 373, n. 1, 2018.

FEDOROV, V. et al. **Influence of nitrogen in brazing atmospheres on the hardness of the microstructural constituents of brazed stainless steel joints**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 480, n. 1, 2019.

LASH, J.; WELLINGTON, F. **Competitive advantage on a warming planet.** Harvard Business Review, v. 85, n. 3, p. 94–102, 2007.

MARTÍNEZ, F. J. R. et al. **Energy consumption reduction of a chiller plant by adding evaporative pads to decrease condensation temperature.** Energies, v. 13, n. 9, 2020.

NASCIMENTO, R. M. DO; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A. **Review Article: recent advances in metal-ceramic brazing.** Cerâmica, v. 49, n. 312, p. 178–198, 2003.

NORDHAUS, WILLIAM D., AND J. G. B. **Requiem for Kyoto: an economic analysis of the Kyoto Protocol.** The Energy Journal, 1999.

OLAUSSON, H. **A tool for calculating CO2 emissions in the manufacturing industry Use of GHG protocol.** [s.l.] Halmstad University, 2020.

QUADBECK, P. et al. **Atmosphere monitoring in a continuous sintering belt furnace.** Journal of Materials Processing Technology, v. 231, p. 406–411, 2016.

SAMSET, B. H.; FUGLESTVEDT, J. S.; LUND, M. T. **Delayed emergence of a global temperature response after emission mitigation.** Nature Communications, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2020.

TORRELLA, E. et al. **On-site study of HCFC-22 substitution for HFC non-azeotropic blends (R417A, R422D) on a water chiller of a centralized HVAC system.** Energy and Buildings, v. 42, n. 9, p. 1561–1566, 2010.

YAN, C.; CHENG, Q.; CAI, H. **Life-cycle optimization of a chiller plant with quantified analysis of uncertainty and reliability in commercial buildings.** Applied Sciences (Switzerland), v. 9, n. 8, 2019.

# CAPÍTULO 6

## PROPOSTA DE MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE BISFENOL A EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

*Data de aceite:* 27/09/2021

*Data de submissão:* 15/07/2021

### **Cristiano Gonçalves Alano**

Universidade da Região de Joinville,  
Departamento de Engenharia Química  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/0199109453826687>

### **Paula Roberta Perondi Furtado**

Universidade do Estado de Santa Catarina,  
Centro de Ciências Tecnológicas  
Universidade da Região de Joinville,  
Laboratório de Análises Instrumentais  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/3954036596808259>

### **Marcia Luciane Lange Silveira**

Universidade da Região de Joinville,  
Departamento de Engenharia Química  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/9875566531829538>

### **Jamile Rosa Rampinelli**

Universidade da Região de Joinville,  
Departamento de Engenharia Química  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/1002816189058375>

### **Elisabeth Wisbeck**

Universidade da Região de Joinville, Programa  
de Mestrado em Engenharia de Processos,  
Programa de Mestrado em Sistemas Produtivos  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/1553649569354649>

### **Mariane Bonatti Chaves**

Universidade da Região de Joinville, Programa  
de Mestrado em Sistemas Produtivos  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/2534046524559651>

### **Sandra Aparecida Furlan**

Universidade da Região de Joinville, Programa  
de Mestrado em Engenharia de Processos  
Joinville – Santa Catarina  
<http://lattes.cnpq.br/0832413079467673>

**RESUMO:** A contaminação dos cursos d'água por compostos organossintéticos devido a industrialização merece atenção da comunidade científica, especialmente quando se fala de compostos como o bisfenol-A (BPA), o qual pode causar alterações crônicas no desenvolvimento e na reprodução de organismos aquáticos, bem como mutagenicidade, hepatotoxicidade, efeitos carcinogênicos e desregulação endócrina em humanos. O BPA é um micropoluinte de difícil identificação em corpos hídricos e utilizado, principalmente, na produção de policarbonatos, podendo ser lixiviado em diversas situações. Devido as tecnologias convencionais de tratamento de água e esgoto não serem capazes, por si só, de promoverem a remoção deste micropoluentes é necessário o monitoramento deste no ambiente, a fim de promover o controle dessas contaminações. Assim, esse trabalho apresenta uma proposta de metodologia para coleta e preservação das amostras até o momento da análise, bem como de identificação e quantificação de BPA em amostras aquosas. Propõe-se para a preservação da amostra, a

adição de sulfito de sódio (40 mg/L) e acidificação a pH 2 com ácido clorídrico 6 M. Para a extração/concentração do BPA propõe-se a extração em fase sólida (SPE). A quantificação foi realizada via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. A curva de calibração foi composta de concentrações que variaram de 0,5 a 20 ppm de BPA e resultaram em um  $R^2$  de 0,998. Considerando a menor concentração da curva de calibração e o pré-tratamento da amostra (concentração de 200 vezes a amostra original) tem-se como limite de quantificação para o método proposto o equivalente a  $2,5 \mu\text{g/L}$  ( $0,5 \text{ ppm}/200 = 2,5 \mu\text{g/L}$ ). O grau de recuperação pelo método de adição padrão variou entre 83 % e 116 %. Assim sendo, duas amostras de água de rio do Distrito Industrial de Joinville foram coletadas e analisadas. Observou-se concentrações de  $15,23 \mu\text{g/L}$  e  $19,10 \mu\text{g/L}$  de BPA nas amostras.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bisfenol A (BPA), Cromatografia Gasosa (CG/MS), Extração em fase sólida (SPE), Interferentes endócrinos, Micropoluentes.

## ANALYTICAL METHOD PROPOSAL FOR BISFENOL A QUANTIFICATION IN SURFACE WATERS

**ABSTRACT:** The crescent contamination of watercourses by synthetic organic compounds promoted by the increased industrialization merits the attention of the scientific community, especially when the subject is related to compounds such as bisphenol A (BPA), which can promote chronic changes in the development and reproduction of aquatic organisms; as well as mutagenicity and carcinogenic effects in humans. BPA is a micropollutant that is difficult to identify in watercourses and used in great quantities for the production of polycarbonates; can be leached to the environment depending on the different environmental conditions. Due to the conventional water/wastewater treatment systems are not able to remove this kind of micropollutant from the watercourses it is necessary to monitor it in order to promote the control of these contaminations. According to this, this study aims to present a methodology for preserving the water samples, identification and quantification of BPA in watercourses. For the preservation of the samples were used sodium sulphite (40 mg/L) and hydrochloric acid solution 6 M (acidification at pH 2). For the extraction/concentration of BPA, a solid-phase extraction procedure (SPE) is proposed. The quantification of BPA was performed using gas chromatography coupled to mass spectrometry detection. The calibration curve was composed of a set of standard solutions ranging from 0.5 to 20 ppm of BPA presenting a value of  $R^2$  equal to 0.998. Considering the lowest concentration of the calibration curve and the pre-treatment of the water samples (concentration of 200 times) the limit of quantification for the proposed method is equivalent to  $2.5 \mu\text{g/L}$  ( $0.5 \text{ ppm} / 200 = 2.5 \mu\text{g/L}$ ). The recovery rate using the standard addition method ranged from 83% to 116%. It was collected watercourse samples in the industrial area of Joinville/SC and analysed them. It was observed values from  $15.23 \mu\text{g/L}$  to  $19.10 \mu\text{g/L}$  BPA in the samples.

**KEYWORDS:** Bisphenol A (BPA), Gas Chromatography (GC/MS), Solid-phase Extraction (SPE), Endocrine Disruptors, Micropollutants.

## 1 | INTRODUÇÃO

São nos mares e oceanos que 97% do suprimento total de água está contido e, apenas 0,1% das reservas hídricas destinadas ao consumo humano e industrial são

encontradas em lagos e rios. O restante se encontra preso em geleiras e calotas polares (BAIRD; CANN, 2011). O uso indiscriminado da água pela população e a disposição incorreta de resíduos sólidos e líquidos sobre o solo, rios e lagos, contribuem para a diminuição não só da quantidade, mas também da qualidade da água. A urbanização, industrialização e expansão agrícola são exemplos de fontes poluidoras dos cursos d'água, podendo estas serem classificadas como pontuais e difusas. A descarga de esgoto sanitário ou efluentes industriais são consideradas fonte pontual, já a fonte proveniente do escoamento de áreas urbanas e rurais é considerada uma fonte difusa (TUCCI; HESPANHOL; NETO, 2001; TUNDISI, 2003).

Um outro exemplo de contaminação dos cursos d'água são os compostos organossintéticos utilizados nas indústrias. Dentre eles, especial atenção deve ser dada aos compostos que causam alterações crônicas no desenvolvimento e na reprodução de organismos aquáticos (GHISELLI; JARDIM; 2007; TEPPALA *et al.*, 2012; PRINS *et al.*, 2018; NOMIRI *et al.*, 2019). Vários compostos têm esta capacidade, entre eles, pode-se citar as classes de ftalatos, alquifenóis, parabenos e bisfenóis. A quantidade destes compostos dispersos nos corpos hídricos é pequena e, por esta razão são chamados de micropoluentes, sendo este também o motivo para a dificuldade de identificação destes compostos nos sistemas de tratamento. Sabe-se ainda que as tecnologias convencionais de tratamento de água e de esgoto não são capazes, por si só, de promoverem a remoção ou a degradação destes micropoluentes (PERES, 2011; KABIR; MICHALOWICZ, 2014; RAHMAN; RAHMAN, 2015).

Os *endocrine disruptors* que, em português, embora o termo *disrupt* tenha significado de perturbar, desfazer ou interromper, é traduzido como “interferentes endócrinos”, são micropoluentes de recursos hídricos que assumem cada vez mais importância pela sua toxicidade. Trata-se de substâncias químicas que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais. Esta interferência pode prejudicar os sistemas reprodutivos, promover o desenvolvimento de cânceres e outros efeitos adversos sobre um organismo (BIRKETT; LESTER, 2002; GHISELLI; JARDIM, 2007; MICHALOWICZ, 2014; KABIR; RAHMAN; RAHMAN, 2015; JALAL *et al.* 2018; PRINS *et al.*, 2018; NOMIRI *et al.*, 2019).

Conforme Birkett e Lester (2002) informam, o sistema endócrino sofre efeitos e gera respostas mesmo em baixas concentrações hormonais, pois o receptor hormonal possui elevada afinidade pelo seu hormônio específico produzido no organismo. Todavia, outras substâncias químicas, como os interferentes endócrinos, podem ser capazes de se ligar a um receptor hormonal e gerar, em baixas concentrações, uma resposta atuando como mimetizador, processo denominado de efeito agonista. Mas, estes interferentes podem também se ligar ao receptor e, desta forma, não produzir nenhuma resposta, sendo este o efeito antagonista, impedindo a interação de um hormônio natural e seu receptor.

Um interferente endócrino conhecido é o bisfenol-A 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano



(BPA), um sólido branco e cristalino com massa molar de 228,29 g/mol, ponto de fusão de 156 °C e ponto de ebulição de 220 °C. Seu coeficiente água-octanol de 3,32 demonstra boa solubilidade em gorduras e baixa solubilidade em água (MICHALOWICZ, 2014). A alta demanda para seu uso industrial se deve às propriedades mecânicas deste composto, como baixa absorção de umidade e estabilidade térmica. Entre os polímeros sintéticos produzidos a partir do BPA, a produção de resinas epóxi representam 95% do seu uso, porém também é utilizado em outros produtos como canos de água, revestimento interno em latas de alimentos, garrafas, brinquedos, equipamentos médicos, produtos dentários, dispositivos eletrônicos, papéis térmicos, entre outros (HUANG *et al.*, 2012; JALAL *et al.* 2018).

A diversidade de produtos contendo BPA, juntamente à sua elevada produção, que compreende mais de 5 milhões de toneladas por ano, contribuem para a presença deste composto no ambiente. O seu descarte no meio ambiente, por meio de policarbonatos, por exemplo, gira em torno de aproximadamente 450 toneladas/ano, propiciando a liberação de inúmeros monômeros de BPA nos ecossistemas (MERCEA, 2009; CORRALES *et al.* 2015; EPA, 2017). O BPA é capaz de se ligar em vários receptores biológicos, incluindo os hormônios sexuais. Causa mutagenicidade, hepatotoxicidade e possui efeitos carcinogênicos (WETHERILL *et al.* 2005; ISO *et al.*, 2006; HASSAN *et al.*, 2012, NOMIRI *et al.*, 2019). Alguns dados sugerem ainda elevado risco de obesidade, diabetes, problemas cardiovasculares e câncer de próstata (NEWBOLD; BLANKS; JEFFERSON, 2009; TEPPALA *et al.*, 2012; PRINS *et al.*, 2018).

Assim sendo, a Resolução nº 17/08 da ANVISA (2008), que dispõe sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos para embalagens e equipamentos em contato com os alimentos, determina para o BPA restrição de limite de migração específica (LME) de 0,6 mg/kg. O LME é definido como a quantidade máxima admissível de um componente específico do material em contato com alimentos transferida aos simulantes nas condições de ensaio.

A Resolução nº 41/11 da ANVISA (2011) determina a proibição de fabricação ou importação de mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes que contenham BPA na sua composição, sendo que o descumprimento desta disposição constitui em infração sanitária.

Tais produtos no ambiente liberam monômeros de BPA que podem migrar para efluentes e serem identificados em corpos hídricos destinados ao consumo humano após tratamento. De acordo com a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, águas de rio de classe 2 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário, irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, e de parques, jardins e campos de esporte e lazer, agricultura e atividade de pesca.

Uma resposta recente aos riscos da crise ambiental causada pela contaminação

química da água e dos alimentos é o desenvolvimento de novas tecnologias despoluidoras. Os setores responsáveis pelo fornecimento de água devem garantir o atendimento das normas previstas pela legislação e avaliar os riscos que tais contaminações impõem para o consumo humano, principalmente em países de situação vulnerável que apresentam significantes riscos para a saúde humana, pois não há um parecer aprofundado dos órgãos públicos sobre as possíveis contaminações dos recursos hídricos (NETO; FERREIRA, 2007; KABIR; RAHMAN; RAHMAN, 2015).

Uma vez que o composto bisfenol-A está presente em concentrações muito baixas no meio ambiente, é necessário fazer uma extração para isolar e concentrar os analitos de interesse para posterior análise (BERALDO, 2012). Para a quantificação dos micropoluentes como o BPA em rios, a extração em fase sólida (SPE) é utilizada para isolar e concentrar os compostos de interesse e eliminar os interferentes, sendo este um método de separação líquido-sólido que utiliza de um cartucho com a fase sólida e possibilita a permeação de líquidos, para a eluição dos analitos de interesse (LANÇAS, 2004).

Segundo Souza (2011) quatro etapas definem a extração em fase sólida: (1) Condicionamento, que consiste na ativação do adsorvente com um solvente orgânico apropriado; (2) Adição da amostra, onde um volume de amostra é percolado pelo cartucho com baixo fluxo para que os analitos fiquem retidos no adsorvente; (3) Remoção dos interferentes, conhecido como lavagem, removendo possíveis interferentes retidos juntamente com os analitos. Neste caso, o solvente utilizado deve possuir afinidade apenas com os interferentes; (4) Eluição dos analitos, que visa a extração dos analitos retidos no adsorvente, utilizando o correto solvente para recuperar os compostos.

Com os analitos de interesse já extraídos, escolhe-se a técnica de identificação/quantificação destes, sendo uma delas a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. Este método combina o poder de separação da cromatografia gasosa com a capacidade de identificação da espectrometria de massas de diferentes substâncias em uma amostra, sendo amplamente utilizada na quantificação de compostos orgânicos voláteis em misturas (ALVES, 2014).

Este trabalho foi desenvolvido com base na metodologia proposta por Beraldo (2012), sendo a técnica otimizada e adaptada para as condições do equipamento disponível no laboratório de Análise Instrumental da UNIVILLE.

A proposta deste trabalho é, com base na metodologia proposta por Beraldo (2012), a otimização e adaptação desta às condições do equipamento disponível no laboratório de Análise Instrumental da UNIVILLE para a quantificação do composto interferente endócrino bisfenol-A em amostras de água superficial. Para a quantificação, a técnica de extração em fase sólida (SPE) foi empregada a fim de isolar e concentrar o analito de interesse, eliminando os interferentes, sendo a quantificação realizada por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

## 2 | METODOLOGIA

Para adaptar a metodologia de extração/concentração e identificação/quantificação às condições do equipamento disponível no laboratório de análise instrumental da universidade, alguns parâmetros de extração e operação do equipamento foram alterados. A Tabela 1, apresenta os valores dos parâmetros alterados, e utilizados neste trabalho, e aqueles propostos por Beraldo (2012).

Parâmetros	Beraldo (2012)	Neste trabalho
Eluição com solvente	4 x 2 mL	2 x 4 mL
Fluxo na coluna	1,6 mL/min	1,2 mL/min
Temp. interface CG/MS	290 °C	300 °C
Temp. fonte de íons	250 °C	230 °C

Tabela 1 – Parâmetros utilizados por Beraldo (2012) e os utilizados neste trabalho.

### 2.1 Preparo de materiais (vidrarias), coleta, armazenamento e preparo das amostras

A fim de diminuir a presença de interferentes nas amostras, bem como, para a obtenção de resultados cientificamente válidos, todas as vidrarias foram lavadas com solução Extran® e água corrente, sendo posteriormente lavadas com grande quantidade de água Millipore® e, por fim, submetidas à lavagem com metanol e acetona. As vidrarias comuns foram secas em estufa e vidrarias volumétricas foram secas naturalmente.

Para a coleta das amostras de água de rio, realizadas em 13 de outubro de 2020, utilizou-se garrafa Van Dorn (Figura 1), sendo 1 L do volume coletado transferido para um frasco Ambar previamente limpo, conforme descrito acima, e o restante descartado.



Figura 1 – Garrafa de Van Dorn.

Fonte: Eco Environmental (2020).

Selecionou-se neste estudo, para avaliação da metodologia adaptada em amostras reais, dois pontos de coleta, ambos localizados no Distrito Industrial de Joinville, que possivelmente podem utilizar matérias primas que contenham BPA em seus processamentos, sendo o Ponto 1 – Rio Cachoeira, 26°16'07.4”S 48°51'35.9”W e ponto 2 – Rio Amazonas, 26°14'58.9”S 48°51'39.8”W (Figura 2).

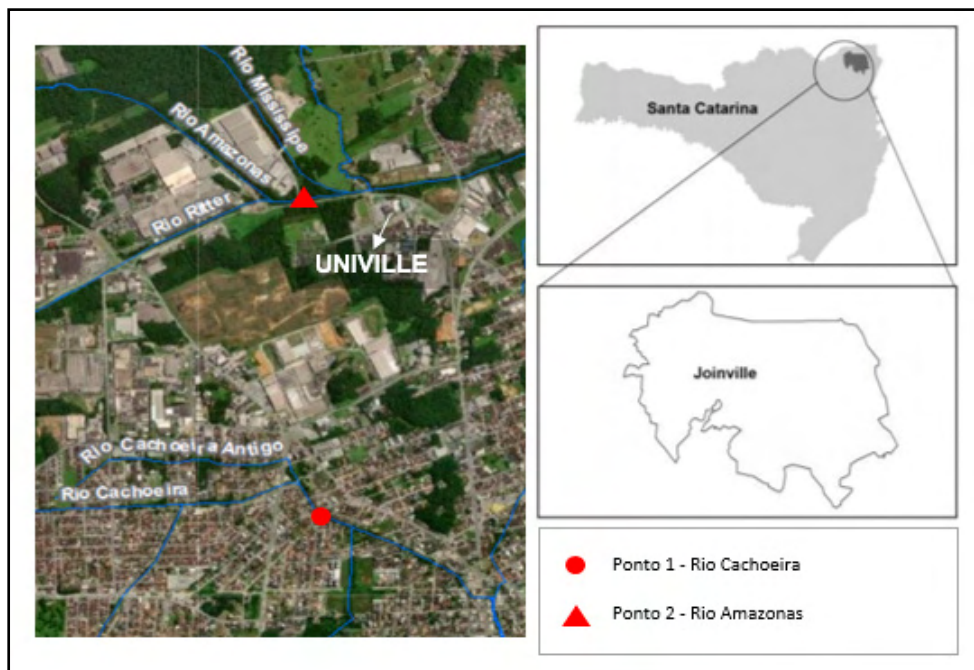


Figura 2 – Pontos de amostragem.

No laboratório, antes das amostras serem refrigeradas a 4 °C, estas foram preservadas com a adição de 40 mg de sulfito de sódio e posteriormente acidificadas com ácido clorídrico 6 M até pH 2. Esta metodologia foi adaptada de EPA (1995) baseado nas propriedades físico-químicas do bisfenol A.

Antes do início do procedimento analítico, as amostras foram filtradas a vácuo com filtro de acetato de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ), para que partículas sólidas em suspensão fossem eliminadas.

## 2.2 Método de extração em fase sólida

O adsorvente (SPE – C18 SampliQ de 500 mg e 6 mL, Agilent Technologies®, Part No.: 5982-1165), foi condicionado com 6 mL de acetato de etila (Honeyweel® Gradiente Chromasolv Código 34848-4L) grau HPLC e 6 mL de água ultrapura (Millipore®). Em seguida, percolou-se 200 mL da amostra já filtrada. Na etapa da lavagem, foi utilizado 1 mL

de água ultrapura (Millipore®). Posteriormente, o adsorvente foi deixado secar à vácuo por 30 min em temperatura ambiente. Para a eluição do analito, foi utilizado 2 x 4 mL de acetato de etila com 1% de NH<sub>4</sub>OH. Por fim, o extrato foi seco em fluxo de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) 99,9% e reconstituído em 1 mL de acetonitrila (Honeyweel® Gradiente Chromasolv Código 34851-4L) grau HPLC. A Figura 3 apresenta o fluxograma da metodologia de extração em fase sólida.

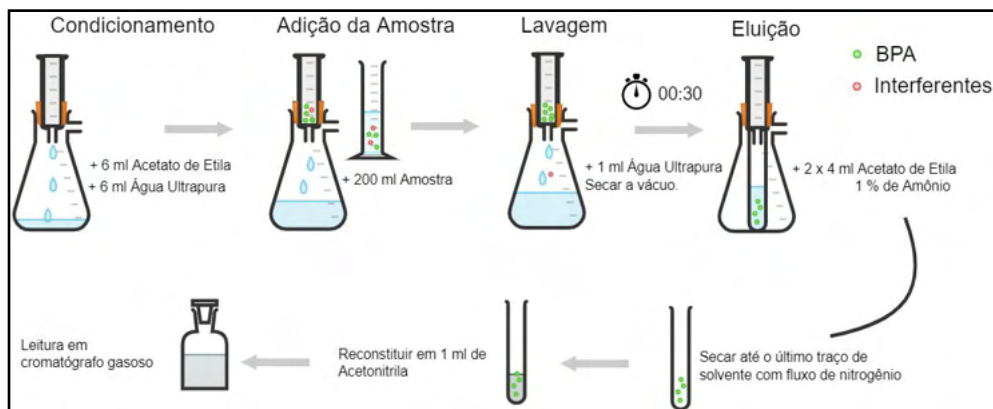


Figura 3 – Metodologia de extração em fase sólida (SPE).

### 2.3 Avaliação da metodologia proposta para extração/concentração da amostra

Para garantir confiabilidade à metodologia adaptada, o método da adição padrão foi realizado utilizando-se soluções de BPA em diferentes concentrações (APÊNDICE A) e posteriormente foi avaliada a porcentagem de recuperação do analito.

### 2.4 Curva analítica

Seis concentrações de solução padrão BPA (99% Sigma-Aldrich® C.A.S No.: 80-05-7) definiram os pontos da curva (0,5, 1, 5, 10, 15 e 20 ppm). As soluções foram preparadas em acetonitrila (Honeyweel® Gradiente Chromasolv Código 34851-4L) grau HPLC a partir de solução mãe de 2000 ppm (APÊNDICE B).

### 2.5 Método analítico de quantificação de B A em CG/MS

Na quantificação do BPA foi empregada a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Cromatógrafo Agilent®, modelo 7869, detector de massa 5975C). Para a separação dos analitos, foi utilizada a coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm da fase dimetilpolisiloxano), com temperatura do injetor de 270 °C, da interface GC/MS em 300 °C e da fonte de íons em 230 °C. A temperatura programada do forno teve início em 80 °C e finalização em 300 °C, com isoterma de 240 °C e tempo de

corrida de 9 min.

Para a determinação de BPA nas amostras, 1  $\mu\text{L}$  do extrato obtido no processo de extração/concentração, e reconstituído em acetonitrila, foi injetado no modo *splitless* com fluxo de 1,2 mL/min na coluna, sendo o hélio o gás de arraste. A energia de ionização dos fragmentos foi de 70 eV e o modo de aquisição SCAN foi utilizado para análises qualitativas (intervalo de varredura entre 70 e 350 m/z). Para análises quantitativas usou-se o modo SIM (*selected ion monitoring*), onde foram monitorados os íons 119, 213 e 228 (m/z), conhecidos a partir da injeção do padrão analítico individualmente.

## 2.6 Avaliação da metodologia proposta para preservação da amostra

A fim de se validar a proposta de preservação das amostras, soluções padrão de BPA foram preparadas (5 e 10 ppm) para controle, e outras, com as mesmas concentrações foram adicionadas de sulfito de sódio (40 mg/L) e acidificadas até pH 2 com ácido clorídrico 6 M. Estas soluções seguiram o mesmo procedimento de extração/concentração e identificação/quantificação descritos nos itens 2.2 e 2.5.

## 2.7 Análises estatísticas

A fim de avaliar a rejeição de valores desviantes para cálculo das médias, o teste Q de Dixon foi empregado. O teste Tukey foi utilizado para diferenças estatisticamente significativas entre as médias dos resultados.

# 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A alteração na etapa de eluição com solvente (etapa final de extração/quantificação) possibilitou o melhor controle de vazão durante a operação do sistema a vácuo. O fluxo da coluna, a temperatura da interface e a temperatura da fonte de íons foram alterados com base nas recomendações do fabricante, o qual estipula um valor limite para a velocidade linear na coluna, e temperatura padrão para a fonte de íons. Tais alterações, conforme Tabela 2, proporcionaram por meio do tempo de retenção, tempo de corrida e limite de quantificação, a otimização do método.

Parâmetros	Beraldo (2012)	Neste trabalho
Tempo de retenção	11,55 min	7,432 min
Tempo de corrida	13,13 min	9 min
Limite de quantificação	5 $\mu\text{g/L}$	2,5 $\mu\text{g/L}$

Tabela 2 – Resultados obtidos por Beraldo (2012) e os obtidos neste trabalho.

A diminuição do tempo de retenção e de corrida, além de otimizarem o tempo de análise, economizam os gastos com consumíveis do equipamento. Essas adaptações não

afetaram a resolução do cromatograma. Para a elaboração da curva, um menor limite de quantificação foi obtido, o que auxilia na quantificação de amostras de menor concentração e maior sensibilidade do método.

### 3.1 Método de extração em fase sólida

A introdução dos solventes e da amostra foi feita de maneira lenta por meio de um sistema a vácuo que permitiu o controle da vazão. O uso da solução básica junto ao solvente de eluição fez-se necessário devido ao valor de log Kow para o BPA ser relativamente alto (4,03), enquanto o valor de log Kow do solvente ser baixo (0,29), assim, a extração sem a adição da solução básica poderia ser comprometida. Em contato com o meio básico, o BPA é desprotonado, o que o faz mais apolar, diminuindo o valor de log Kow (JARDIM, 2010; BERALDO, 2012).

A extração em fase sólida prevê além da eliminação de interferentes presentes na matriz, a concentração e isolamento dos analitos. O fator de concentração obtido com a metodologia proposta neste trabalho foi igual a 200. O entendimento desse fator é muito importante para estimar corretamente a concentração do analito na amostra original, o que possibilita a análise quantitativa do analito a nível traço (sensibilidade do método).

### 3.2 Avaliação da metodologia proposta para extração/concentração da amostra

Para avaliar a eficiência do processo de extração/concentração, utilizou-se a fórmula: porcentagem de recuperação = (concentração quantificada/concentração teórica da amostra) \*100. O grau de recuperação do composto variou entre 83 % e 116 %, o que representa grande confiabilidade do método, por estar dentro das especificações esperadas (80 % a 120 %; ANVISA, 2003; EPA, 2014), mesmo com todo o processo de coleta, preservação e extração em fase sólida, até a análise em CG/MS. Considerando a menor concentração da curva de calibração e o pré-tratamento da amostra (concentração de 200 vezes a amostra original) tem-se como limite de quantificação para o método proposto o equivalente a 2,5 µg/L ( $0,5 \text{ ppm}/200 = 2,5 \text{ µg/L}$ ).

### 3.3 Curva analítica

Do ponto de vista prático, buscou-se com a metodologia proposta a quantificação de BPA no valor mais baixo possível de concentração a fim de possibilitar análises a nível traço do contaminante. Assim, três foram as tentativas de se montar a curva, em que o menor ponto obtido foi de 0,5 ppm e equação da curva  $y = 2557 x^2 - 3176 x + 6146$  (curva analítica, APÊNDICE C). Compreende-se que quanto menor o ponto da curva, mais sensível é o método. As análises das concentrações do padrão de BPA definidas para a construção da curva resultaram em um  $R^2$  de 0,998, o que indica que na faixa de concentração considerada (0,5 a 20 ppm), o método pode ser seguramente utilizado para quantificação de BPA nas amostras. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $R^2$  obtido, mais o modelo é capaz de

descrever as variações do eixo do sinal analítico (y), tornando a estimativa da concentração do analito mais adequada (NETO; PIMENTEL, 1996; EPA, 2014).

### 3.4 Método analítico de quantificação de B A em CG/MS

Sendo o BPA um semivolátil, este foi separado e quantificado utilizando a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (Cromatógrafo Agilent®, modelo 7869, detector de massa 5975C). Através do sistema de injeção no modo *splitless*, utilizado para compostos com baixas concentrações, a amostra foi introduzida a 270 °C em uma coluna capilar, que proporciona melhor resolução e maior sensibilidade. Cada analito, por conta da afinidade, interage de maneira particular com a fase estacionária, o que proporciona seu deslocamento em tempos diferentes, promovendo a separação do analito de interesse. Na interface, a temperatura de 300 °C garante que o analito vaporizado não condense, e conseqüentemente seja detectado.

O espectrômetro de massa, exige que íons da amostra sejam gerados na forma gasosa, como resposta tem-se ao final do processo o espectro de massas característico do composto (Figura 4). Primeiramente, a molécula passa pela fonte de ionização, em que os íons são transferidos para a região do analisador de massas e separados de acordo com a sua massa-carga ( $m/z$ ), posteriormente os íons são direcionados ao detector que registra, os sinais amplificados, em espectros de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

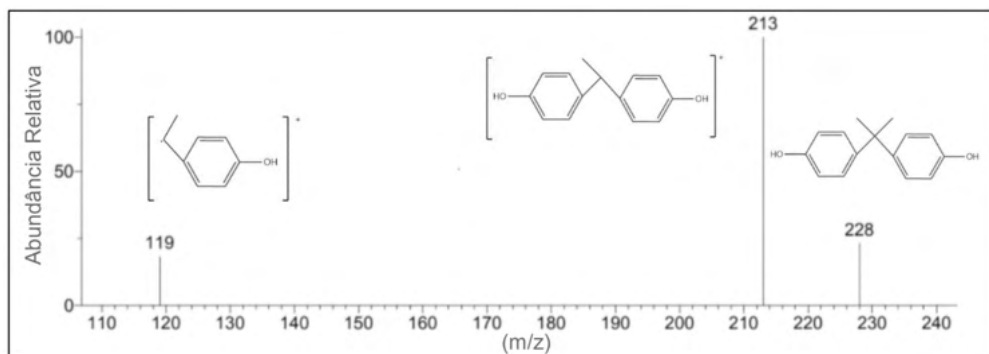


Figura 4 – Espectro de massa para o composto BPA (padrão Sigma-Aldrich®).

A molécula de BPA foi bombardeada na fase gasosa com elétrons de alta energia (70eV), o que resultou na remoção de um elétron da molécula. A energia excedente promoveu a fragmentação do íon molecular, produzindo o espectro de massa apresentado na Figura 4.

O tempo de corrida teve duração de 9 min, sendo o tempo de retenção para o BPA de 7,432 min, tempo suficiente para garantir que o composto saia da coluna e que não se utilize mais consumíveis que o necessário. O modo de aquisição SCAN foi utilizado para



análises qualitativas, que constatou além do BPA, a presença de ftalatos, compostos que não eram de interesse para o presente trabalho. O modo SIM monitorou os íons 119, 213 e 228 (m/z) para quantificação do analito de interesse.

### 3.5 Avaliação da metodologia proposta para preservação da amostra

Com relação a metodologia proposta para a conservação das amostras até o momento da análise, as soluções com concentrações conhecidas adicionadas de sulfito de sódio (40 mg/L) e acidificadas até pH 2 com ácido clorídrico 6 M, definiram que o sulfito de sódio e a acidificação da amostra logo após a coleta, garantiam a preservação do analito de interesse. O sulfito de sódio atua como conservante biológico e a acidificação previne a oxidação da amostra.

### 3.6 Análise das amostras de água coletadas na cidade de Joinville, SC

Os resultados para as amostras de água coletadas nos dois pontos da cidade de Joinville, estão apresentados na Tabela 3, e são referentes as médias de três análises feitas em CG/MS após avaliação estatística por meio do teste Q de Dixon e divisão pelo fator de concentração.

Pontos de Coleta	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ ) $\pm$ erro padrão
Ponto 1 – Rio Cachoeira	15,23 $\pm$ 0,90
Ponto 2 – Rio Amazonas	19,10 $\pm$ 0,02

Tabela 3 – Concentração média de BPA nas amostras.

Como pode ser observado, o BPA foi quantificado nas amostras de ambos os pontos. A presença deste composto, nos corpos d'água, provavelmente deve ser proveniente da industrialização da região e descarga de esgoto sanitário e industrial sem o devido tratamento. De acordo com análise estatística (teste de Tukey, nível de confiança de 95 %, APÊNDICE D), os dois pontos de amostragem não apresentam diferença estatisticamente significativa em relação a concentração de BPA, a Figura 5 apresenta o cromatograma da coleta realizada no Rio Amazonas.

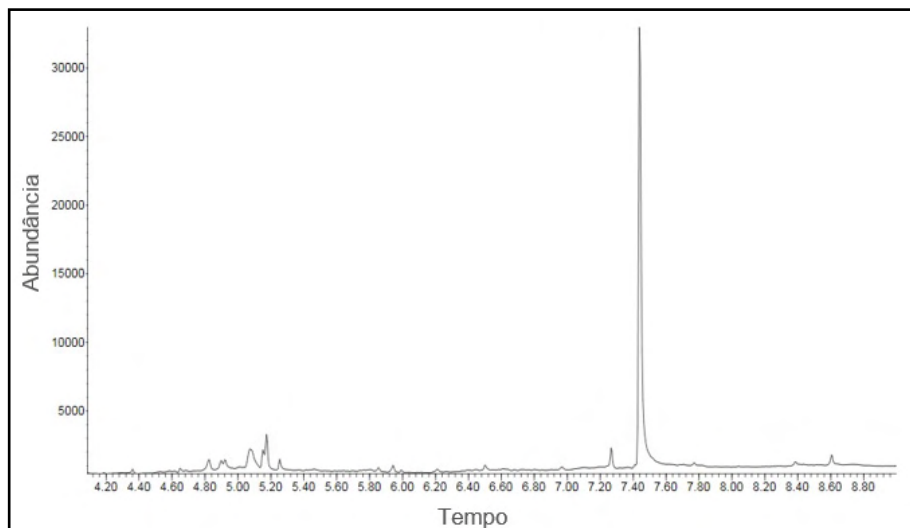


Figura 5 – Cromatograma para amostra de água de rio – ponto de amostragem 2.

De maneira geral, para ambos os pontos de coleta, os cromatogramas no modo SIM, apresentaram o composto estudado com picos bem definidos, sem sobreposição e com tempo de retenção correspondentes ao analito de interesse. O que demonstra a eficiência do método pré-análise para eliminação de interferências oriundas da matriz, concentração e isolamento dos analitos, bem como, da metodologia para identificação e quantificação.

Outros pesquisadores, em outras regiões do Brasil e do mundo tem se dedicado, por diferentes metodologias, em quantificar BPA em águas de rio. Beraldo (2012) relata a ocorrência do BPA em concentrações de  $5,645 \mu\text{g/L}$  a  $295,255 \mu\text{g/L}$ , para amostras coletadas em águas superficiais e em estação de tratamento de água em empresa produtora de aditivos para a indústria de plásticos, na cidade de Americana, São Paulo. Petrie *et al.* (2019) avaliaram amostras de água superficial no Reino Unido e Sheng *et al.* (2018) na China e encontraram concentrações de  $0,117 \mu\text{g/L}$  e  $0,182 \mu\text{g/L}$ , respectivamente. As concentrações quantificadas em águas superficiais por esses autores são inferiores às encontradas neste estudo também para amostras de água de rio.

Froehner *et al.* (2010) encontraram concentração de BPA entre  $0,62 \mu\text{g/L}$  e  $12,61 \mu\text{g/L}$ , em amostras de água de rio coletadas na região metropolitana de Curitiba, Paraná. Leandro (2006), encontrou a maior concentração de BPA ( $18,8 \mu\text{g/L}$ ), em amostras de água bruta coletadas na entrada da estação de tratamento de uma indústria que utiliza essa substância em seu processo na cidade de Araraquara, São Paulo. Concentração muito próxima as quantificadas nas águas superficiais deste estudo, o que demonstra a importância da quantificação e monitoramento de interferentes endócrinos em águas superficiais, que podem servir, após tratamento convencional, ao consumo humano.

O BPA ainda não é regulamentado em águas superficiais e de abastecimento pela

legislação brasileira e internacional. O parlamento europeu por sua vez, em janeiro de 2018, propôs a diminuição do limite de migração específica do BPA para embalagens de 0,6 mg/kg para 0,05 mg/kg, banindo também o uso da substância em garrafas plásticas e embalagens contendo comidas para bebês e crianças menores de três anos. Todavia, no Brasil, o valor mais restritivo estabelecido pela resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, para substâncias orgânicas de águas doces classe 1, é de 0,018  $\mu\text{g/L}$ . Portanto, os resultados obtidos neste trabalho quantificaram concentrações superiores aos valores mais restritivos para substâncias orgânicas, visto que não há limites estabelecidos para o BPA em águas superficiais.

## 4 | CONCLUSÃO

O método otimizado para a quantificação do interferente endócrino BPA em águas superficiais se mostrou eficaz, uma vez que o método de extração em fase sólida obteve o parâmetro de mérito da recuperação dentro das especificações esperadas e a detecção via cromatografia gasosa aplicada a espectrometria de massas foi suficiente para a quantificação das concentrações encontradas nos dois pontos estudados. A técnica proposta mostrou-se amplamente aplicável em amostras aquosas, uma vez que a curva analítica permite a quantificação de concentrações muito baixas.

Em termos de desafios e perspectivas para o controle de interferentes endócrinos como o BPA em corpos hídricos, é inequívoca a necessidade de promover com mais afinco seu monitoramento. Mais do que a ênfase na quantificação destes compostos, a variável ambiental deve estar cada vez mais presente na estratégia das políticas públicas para o desenvolvimento do país, fortalecendo as entidades responsáveis pelo planejamento e regulação destas políticas.

Considerando todo o panorama levantado na revisão, e os resultados obtidos, o método apresenta-se como potencial ferramenta para estudos futuros em mais pontos de amostragem da região, trazendo relevância a um tema muito pouco divulgado.

## REFERÊNCIAS

ALVES, S. I. C. **Validação de um método analítico para a identificação de ácidos gordos voláteis em águas intersticiais de sedimentos marinhos por SPME-GC-MS**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2014.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada - **RDC n° 17**, de 17 de março de 2008. Disponível em: [http://file.abiplast.org.br/download/2017/Res-RDC-17\\_17marco2008.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/2017/Res-RDC-17_17marco2008.pdf) Acesso em: 04 abr . 2020.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução – **RE n° 899**, de 29 de maio de 2003. Disponível em: [http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:WV10kYQ2zk&J:portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE\\_899\\_2003\\_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br](http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:WV10kYQ2zk&J:portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br). Acesso em: 03 nov. 2020.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada - **RDC nº 41**, de 16 de setembro de 2011. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041\\_16\\_09\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html). Acesso em: 04 abr. 2020.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2011.

BERALDO, Daniela Alves de Souza. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de bisfenol A e nonifenol em águas superficiais da cidade de Americana, SP**. Orientadora: Eny Maria Vieira. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes**. 1 ed. Estados Unidos da América: Editora IWA Publishing, 2002.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005**. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acesso em: 04 abr. 2020.

CORRALES, J.; KRISTOFKO, L. A.; STEELE, W. B.; YATES, B. S.; BREED, C. S.; WILLIAMS, E. S.; BROOKS, B. W. Global Assesment of Bisphenol A in the Environment: Review and Analysis of its occurrence and bioaccumulation. Dose-Response: An International Journal, p. 1-9, 2015.

ECHA. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. **BISPHENOL A**. Disponível em: <https://echa.europa.eu/hot-topics/bisphenol-a>. Acesso em: 5 de nov. 2020.

ECO ENVIRONMENTAL. **Van Dorn Sampler**. Disponível em: <https://ecoenvironmental.com.au/product/water-monitoring/van-dorn-sampler-2/>. Acesso em: 04 Nov. 2020.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary columns gas chromatography/mass spectrometry**. Estados Unidos, 1995.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 8270D - Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry**. Estados Unidos, 2014.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk Management for Bisphenol A (BPA)**. Estados Unidos, 2017.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCAO, F.; BESSA, M. R. Inputs of domestic and industrial sewage in upper Iguassu, Brazil identified by emerging compounds. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 215, p. 251–259, 2011.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 695-706, 2007.

HASSAN, Z. K.; ELOBEID, M. A.; VIRK, P.; OMER, S. A.; ELAMIN, M.; DAGHESTANI, M. H.; ALOLAYAN, E. M. Bisphenol A Induces Hepatotoxicity through Oxidative Stress in Rat Model. **Hindawi Publishing Corporation**, v. 2012, Article ID 194829, 6 p., 2012.

HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human impacts. **Environment International**, p. 91–99, 2012.

ISO, T.; WATANABE, T.; IWAMOTO, T.; SHIMAMOTO, A.; FURUICHI, Y. DNA Damage Caused by Bisphenol A and Estradiol through Estrogenic Activity. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v.29, n.2, p. 206-210, 2006.

JALAL, N.; SURENDRANATH, A. R.; PATHAK, J. L.; YU, S.; CHUNG, C. Y. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. **Toxicology Research**, v. 5, p.76–84, 2018.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

KABIR, E. R.; RAHAMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.40, n.1, p. 241-258, 2015.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: Editora Rima, 2004.

LEANDRO, Fernanda Zampieri. **Bisfenol A: validação de método e ocorrência em água superficial e tratada da cidade de Araraquara**. Orientadora: Mary Rosa R. Marchi. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

MERCEA, P. Physicochemical processes involved in migration of bisphenol A from polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.112, n.2, p. 579–593, 2009.

MICHALOWICZ, J. Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.37, n.2, p.738-758, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; CLECIUS, A. A.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Editora Imprensa Universitária UF, 2014.

NETO, M. L. F.; FERREIRA, A. P. Perspectiva da sustentabilidade ambiental diante da contaminação química da água: desafios normativos. **InterfacEHS**, p. 1-15, 2007.

NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em Química Analítica - Parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856-865, outubro 2002.

NEWBOLD, R. R.; BLANKS, E. P.; JEFFERSON, W. N. Environmental Estrogens and Obesity. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v.304. n.1-2, p. 84-89, 2009.

NOMIRI, S.; HOSHYAR, R.; AMBROSINO, C.; TYLER, C. R.; MANSOURI, B. A mini review of bisphenol A (BPA) effects on cancer-related cellular signaling pathways. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, n.9, p. 1-9, 2019.

PERES, Mariana Rodrigues. **Remoção dos interferentes endócrinos 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. Orientador: Ricardo de Lima Isaac. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PETRIE, B.; LOPARDO, L.; PROCTOR, K.; YODAN, J.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Assessment of bisphenol-A in the urban water cycle. **Science of the Total Environment**, p. 900 – 907, 2019.

PRINS, G. S.; HU, W-Y; XIE, L.; SHI, G-B.; HU, D-P.; BIRCH, L.; BOSLAND, M. C. Evaluation of Bisphenol A (BPA) Exposures on Prostate Stem Cell Homeostasis and Prostate Cancer Risk in the NCTR-Soragug-Dawley Rat: Na NIEHS/FDA CLARITY-BPA Consortium Study. **Environmental Health Perspective**, v.126, n.11, p. 1-12, 2018.

SHENG W.; DUAN, W.; SHI, Y.; WANG, S. Sensitive detection of bisphenol A in drinking water and river water using an upconversion nanoparticles-based fluorescence immunoassay in combination with magnetic separation. **Analytical Methods**, v.10, n. 44, 2018.

SOUZA, Renata Rodrigues. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas águas da região do Rio Paraíba do Sul, SP**. Orientadora: Elãine Arantes Jardim Martins. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TEPPALA, S.; MADHAVAN, S.; SHANKAR, A. Bisphenol A and Metabolic Syndrome: Results from NHANES. **International Journal of Endocrinology**, p. 1-5, 2012.

TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I.; NETTO, O. M. C. **Gestão da água no Brasil**. Brasília: Editora Unesco, 2001.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. São Carlos: Editora Rima, 2003.

WETHERILL Yelena B. *et al.* Xenoestrogen action in prostate cancer: pleiotropic effects dependent on androgen receptor status. **Cancer Research**, v.65, n.1, p. 54-65, 2005.

## CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE PRESENTES EM DIFERENTES MATRIZES AQUOSAS: O QUE VOCÊ NÃO VÊ, MAS AFETA E COMPROMETE A QUALIDADE DOS DIFERENTES ECOSISTEMAS E A SAÚDE DE TODOS OS ORGANISMOS VIVOS

*Data de aceite: 27/09/2021*

**Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua**

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia – Minas Gerais – Brasil  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – Campus Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais  
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>  
<https://orcid.org/0000-0003-3587-486X>

**Valdinei de Oliveira Santos**

Escola Estadual Dom Eliseu – Unai – Minas Gerais - Brasil  
<http://lattes.cnpq.br/5877647086852971>

**RESUMO:** O constante e contínuo desenvolvimento científico e tecnológico, sociedade, vem possibilitando a sociedade a ter melhor e maior expectativa de vida em um mundo que está em constante transformação. A ciência trabalha dentro de um paradigma que proporciona solucionar problemas das gerações anteriores, manterem o estilo de vida da atual e pensar em um ambiente ecologicamente seguro e equilibrado para as gerações vindouras. Entretanto, o padrão e estilo de vida da sociedade vigente colocam em risco as futuras gerações, visto que o crescimento da população de forma desorganizada associada a suas crenças, culturas e educação estão corrompendo a saúde do meio ambiente e de todos os seres que nelas habitam inclusive o homem. Neste sentido, os Contaminantes de Interesse Emergente estão presentes em quantidade e diversidade que já

confirmou seu poder de causar impactos a curto, médio e longo prazo aos diferentes ecossistemas e organismos que o habitam. Diante disso, este trabalho tem por objetivo apresentar um panorama atual, a nível mundial, da contaminação das diferentes matrizes aquosas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ecossistemas, matrizes aquosas, meio ambiente e organismos.

CONTAMINANTS OF EMERGING INTEREST PRESENT IN DIFFERENT AQUEOUS MATRICES: WHAT YOU DON'T SEE BUT AFFECTS AND COMPROMISES THE QUALITY OF DIFFERENT ECOSYSTEMS AND THE HEALTH OF ALL LIVING ORGANISMS

**ABSTRACT:** The constant and continuous scientific and technological development, society, has been enabling society to have better and longer life expectancy in a world that is constantly changing. Science works within a paradigm that allows for solving the problems of previous generations, maintaining the current lifestyle and thinking about an ecologically safe and balanced environment for future generations. However, the standard and lifestyle of the current society put future generations at risk, as the disorganized population growth associated with their beliefs, cultures and education are corrupting the health of the environment and all beings that inhabit them including the man. In this sense, the Emerging Interest Contaminants are present in an amount and diversity that has already confirmed their power to cause impacts in the short, medium and long term to the different ecosystems and organisms that inhabit them. Therefore, this work

aims to present a current panorama, worldwide, of the contamination of different aqueous matrices.

**KEYWORDS:** Ecosystems, water matrices, environment and organisms.

## 1 | INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural de grande importância para todos os seres vivos, sendo o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva, componente de células e participando de processos biológicos. Embora 75% da superfície terrestre seja composta por água, a fração que corresponde a água doce é de somente 2,5%, dos quais: (i) 68,9% se encontram na forma de geleiras; (ii) 29,9% águas subterrâneas; (iii) 0,9% em solos e pântanos e (iv) apenas 0,3% na forma de rios e lagos que se encontram disponíveis para o abastecimento público (PANIAGUA, 2021a,b), conforme a Figura 1:

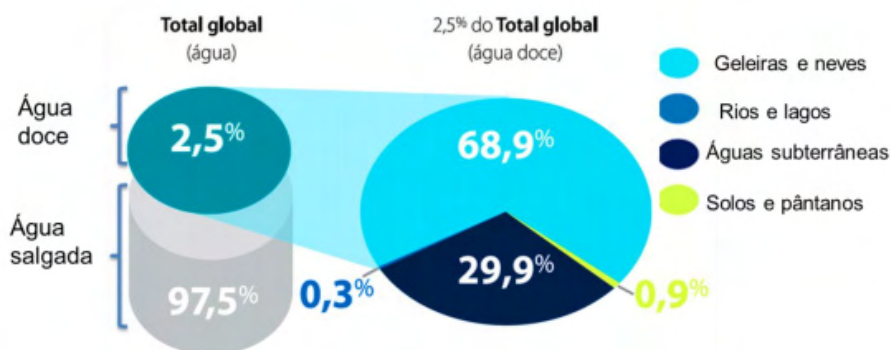


Figura 1: disponibilidade de água no mundo.

Fonte: Acervo dos autores (2021).

Diante deste cenário, questões relacionadas à qualidade das águas têm sido extensivamente discutidas, tendo em vista que se trata de um recurso imprescindível em atividades humanas, tais como: (i) abastecimento público e industrial; (ii) irrigação agrícola; (iii) produção de energia elétrica; (iv) atividades de lazer e recreação e (v) preservação da vida aquática (BOGER et al., 2021; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Em busca de uma maior expectativa de vida, o conhecimento científico proporcionou melhorias na qualidade de vida da população que vem aumentando sem nenhuma política pública de ordem mundial para o controle do tamanho da população. Conseqüentemente, o aumento e a variedade de compostos químicos são introduzidos para uso da sociedade em seus diferentes setores. Como resultado, aumenta-se a quantidade e diversidade de resíduos que são provenientes de diferentes fontes (residencial, comercial e industrial) que entram no ambiente e chegam aos compartimentos aquáticos (K'OREJE et al., 2020; VERAS et al., 2019), contaminando-



os e tornando-os inutilizáveis ou tratáveis a elevado custo sem a garantia de retorno aos biomas aquáticos originários. Assim, a contaminação dos recursos hídricos (Figura 2) é um caso que se agrava diariamente em função da falta de políticas públicas e de reformulações nas legislações vigentes que tratam dos padrões de potabilidade (CLIMENT et al., 2019; CVETNIC et al., 2019).

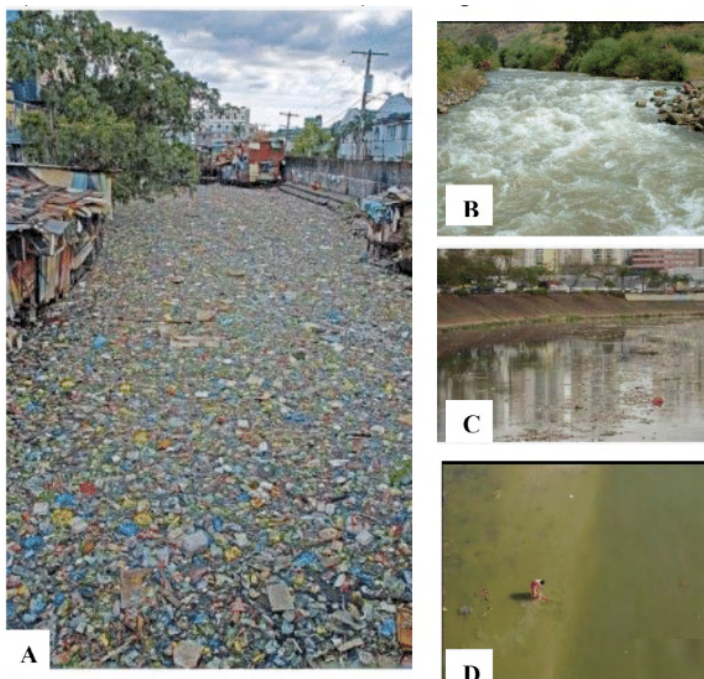


Figura 2: a) rio Cintarum –Indonésia; b) rio Jordão, Cisjordânia; c) rio Tietê, São Paulo-Brasil; d) rio Ganges – Índia.

Fonte: Acervo dos autores (2021).

Pelas imagens da Figura 2, observa-se que tais rios se encontram em locais onde a população vive a margem de uma pobreza extrema ou em localidades onde existem crenças absolutistas, sinalizando para um baixo ou a completa inexistência de grau de instrução e conseqüentemente menor percepção da realidade e dos riscos que estão a sua volta. Logo, os recursos hídricos não são vistos com a devida importância que se deveria ver, transformando-os impróprios para a sobrevivência da biota aquática e para fins potáveis (ÁLVAREZ-RUIZ; PICÓ, 2020; PIVETTA et al., 2020).

Neste cenário se encontram os Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) que passaram a ser identificados a partir de 1970, com a presença de resíduos de fármacos em ambientes aquáticos nos EUA, sendo determinado ácido clofibrico em Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na faixa de 0,8 a 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (GARRISON; POPPE; ALLEN,

1976). Na mesma década foram encontrados hormônios (TABAK; BUNCH, 1970), ácido salicílico, metabólito dos antilipêmicos, clofibrato e etofibrato na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  (HIGNITE; AZARNOFF, 1977). Na década seguinte, a presença de fármacos em águas de rios do Reino Unido foi determinada na concentração de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (RICHARDSON; BOWRON, 1985). Outros estudos feitos no Canadá determinaram ibuprofeno e naproxeno em amostras de ETE (ROGERS et al., 1986).

No final da década de 90, com o advento de técnicas hífenadas como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS), viabilizando atingir limites de detecção em concentrações de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ , têm permitido pesquisas de monitoramento de um maior número de compostos químicos, entre os quais: *i*) fármacos (BOGER et al., 2021; FERNANDES et al., 2020); *ii*) drogas ilícitas (LÓPEZ-GARCÍA et al., 2021; PEGO e tal., 2018); *iii*) pesticidas (ELFIKRIE et al., 2020); *iv*) hormônios (KASONGA et al., 2021; PICO et al., 2019); *v*) microplásticos (CASTRO et al., 2018; PICÓ et al., 2020); *vi*) produtos de higiene pessoal (MENG et al., 2021; PEMBERTHY et al., 2020); retardantes de chama (PIZZOCHERO et al., 2019); metais tóxicos (DALZUCHIO et al., 2017) entre outros. Logo, os CIEs são provenientes de atividades antrópicas com potencial ou real ameaça a saúde humana e/ou ambiente e que não possuem legislação que estabeleça tanto os padrões de potabilidade ou níveis de toxicidade seguro (K'OREJE et al., 2020; MONTAGNER et al., 2017; USGS, 2020). Neste contexto, os CIE chegam aos compartimentos aquáticos por diferentes vias, conforme apresentadas pelo esquema da Figura 3.

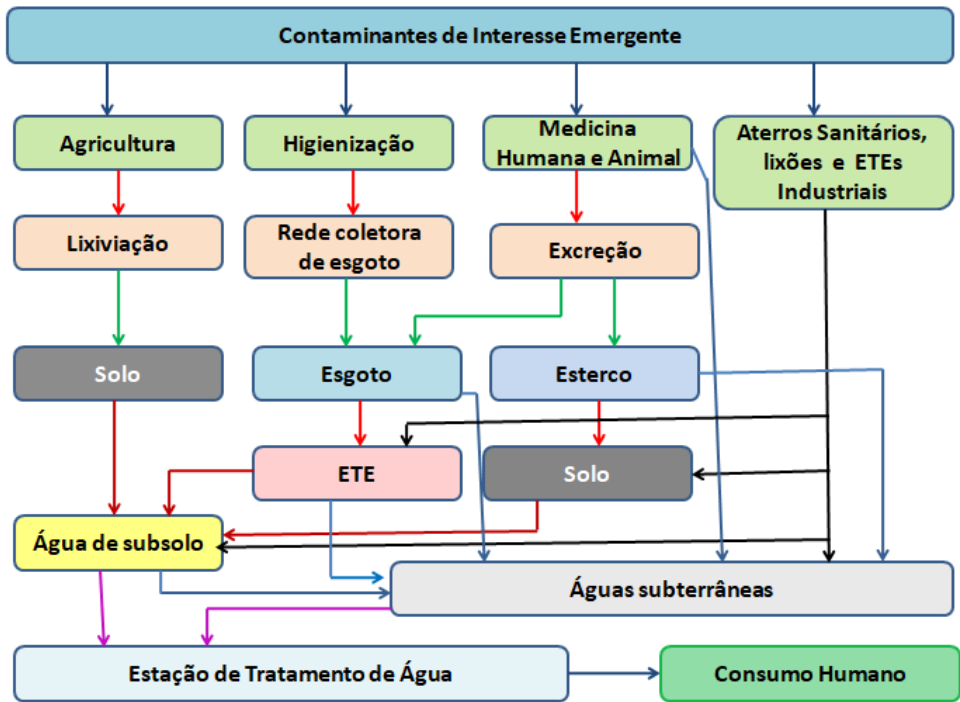


Figura 3: Possíveis rotas de entrada e distribuição dos CIE no ambiente.

Fonte: Os autores (2021).

Os processos convencionais de tratamento de água e esgoto foram projetados para reduzir a carga de poluentes orgânicos, nutrientes e micro-organismos patogênicos, não objetivando, especificadamente, a remoção de CIE presentes nos mesmos (K'OREJE et al., 2020; LÓPEZ-GÁRCIA et al., 2020). Neste contexto, milhares de trabalhos científicos foram publicados ao longo dos anos, identificando CIE em variedade e quantidade em todo o mundo, inclusive em locais praticamente inabitáveis, como a Antártida (GONZÁLEZ-ALONSO et al., 2017). Para fins didáticos, serão apresentados os principais estudos em forma de Tabelas e divididas por continentes.

Classe de CIE	Principais resultados	Cidade/País	Referência
Fármacos	Quantificação dos antibióticos: Azitromicina, Amoxicilina, Norfloxacina, Ciprofloxacina, Doxiciclina, Sulfametoxazola de 0.13 a 4.63 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água de rio dentro do perímetro urbano.	Curitiba/Brasil	[BOGER et al., 2021]
Fármacos	Determinação de diclofenaco, triclosan e ibuprofeno na concentração de 0,10 a 1,54 3,53 $\mu\text{g L}^{-1}$ no golfo de Urabá na Colômbia.	Bogotá/Colômbia	[PEMBERTHY et al., 2020]
Pesticida	Detecção e quantificação de 22 pesticidas e 12 sub-produtos na bacia do rio Cachapoal.	Chile	[CLIMENT et al., 2019]
Pesticida	Quantificação de glifosato (de 0,09 a 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e ácido aminometilfosfonico (de 0,05 a 0,24 $\mu\text{g L}^{-1}$ ). no rio Guaporé.	Maru/Brasil	[FERNANDES-RÚBIO et al., 2019]
Fármacos	Quantificação dos anti-inflamatórios diclofenaco e paracetamol durante seis meses em dois pontos do rio Beberibe: área preservada e área com intensa urbanização. Sendo quantificado 42,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ na área preservada e 193,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em área de intensa urbanizada.	Recife/Brasil	[VERAS et al., 2019]
Fármacos	Determinação de vinte fármacos em águas residuárias, chegando a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de acetaminofeno, azitromicina, ciprofloxacina, norfloxacina (bióticos); losartana e vasartana (anti-hipertensivos) a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ .	Bogotá/Colômbia	[BOTERO-COY et al., 2018]
Pesticidas	Foram detectados 32 pesticidas diferentes, sendo que os que foram encontrados com maior frequência foram: metalocloro, tebuconazola e fipronil (0,09 – 10,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ), bifenil (0,02- 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas de superfície.	Geórgia/Estados Unidos	[GLINSKI et al., 2018]
Pesticidas	Determinação dos pesticidas organoclorados: Endosulfan e lindano de 0,00012 a 0,027 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas de superfície do rio Nuble.	Chile	[MONTORY et al., 2017]
Drogas de abuso	Quantificação de cocaína (COC) e do seu principal metabolito benzoilegonina (BE) em dezesseis rios do estado de São Paulo, sendo de 0,006 a 0,022 $\mu\text{g L}^{-1}$ (COC) e de 0,01 a 0,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BE).	Estado de São Paulo/Brasil	[CAMPESTRINI; JARDIM, 2017]

Tabela 1: Diversidade de CIE encontrado em países do continente Americano.

Fonte: OS autores (2021).

<b>Classe de CIE</b>	<b>Principais resultados observados</b>	<b>Cidade/País</b>	<b>Referência</b>
Fármacos	Determinação e quantificação de fármacos antiretrovirais e antimalárico ( $>100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas de superfície, água residuárias, água de lençóis freáticos e águas para fins potáveis em regiões da África.	África	[K <sup>o</sup> OREJE et al.,2020]
Fármacos	Determinação de Ciprofloxacina ( $332.154 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), seguido de ofloxacina, ampicilina, levofloxacina, sulfametoxazole em canais de águas residuárias.	Rawalpindi Islamabad, Paquistão	[ZAFAR et al., 2020]
Fármacos	Detecção de fármacos da classe de: anti-inflamatórios, antibióticos, não-esteroides, $\beta$ -bloqueadores, regulador lipídico e antiepiléptico em águas marinhas.	África do Sul	[MADIKIZELA et al., 2020]
Pesticidas, Fármacos e Produtos de Higiene Pessoal	Determinação e quantificação de: diazinona ( $1,02 \mu\text{g L}^{-1}$ ), cafeína ( $0,021 \mu\text{g L}^{-1}$ ), diclofenaco ( $1,39 \mu\text{g L}^{-1}$ ), paracetamol ( $3,07 \mu\text{g L}^{-1}$ )	Arábia Saudita	[PICÓ et al., 2020]
Fármacos	Detecção e quantificação dos anti-inflamatórios ibuprofeno e paracetamol ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ); antibióticos (sulfadoxina e sulfametoxazole) e antiretrovirais (lamivudina e nevirapina) em concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em efluente tratado que deságua no rio Ngong.	Nairobi/ Quênia	[K <sup>o</sup> OREJE et al.,2018]

Tabela 2: Diversidade de CIE encontrado em países do continente Africano.

Fonte: Os autores (2021).

<b>Classe de CIE</b>	<b>Principais resultados observados</b>	<b>Cidade/País</b>	<b>Referência</b>
Pesticidas, Fármacos, Retardantes de Chama e outros	Foram detectados: 15 pesticidas, 35 fármacos, dois retardantes de chamas, dois inibidores de corrosão, três metabólitos entre outros em duas áreas urbanas industrializadas na região de Gumi e Daegu, presentes nas ETA e ETE destas regiões.	Gumi e Daegu/ República da Korea	[CHOI et al., 2021]
Pesticida	Determinação de 32 pesticidas nos rios Nadun e Wanquan na cidade de Hainan. Sendo: carbendazima ( $257,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ), imidacloprida ( $139,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e nove outros pesticidas legalizados ( de $0,02$ a $675,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ).	Hainan/China	[TAN et al., 2020]
Pesticida e fármacos	Determinação e quantificação de 35 pesticidas, 17 fármacos e 10 produtos de desinfecção em água potável na cidade de Shangai. Os pesticidas foram encontrados na ordem de $2.58-3.66 \mu\text{g L}^{-1}$ e os antibióticos entre $0,00086-0,048 \mu\text{g L}^{-1}$ .	Shangai/ China	[SUN et al., 2020]
Fármacos	Detecção e quantificação dos antibióticos: eritromicina (de $0,0021- 0,030 \mu\text{g L}^{-1}$ ), ofloxacina (de $0,29 - a 8,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no rio Yangtzé.	Jiangsu/ China	[ZHANG et al., 2020]
Drogas ilícitas e fármacos	Detecção e quantificação de quetamina ( $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$ );marmesina, oxolamina e ansimar ( $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ );	Haikou/China	[HUANG et al., 2020]
Pesticidas	Detecção e quantificação de: propiconazola ( $4,49 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e pimetrozina ( $0,0013 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na bacia do rio Tengli.	Selangor/ Malasia	[ELFIKRIE et al., 2020]

Fármacos e Pesticidas	Determinação de 13 antibióticos e 15 pesticidas, sendo que 13 destes compostos foram quantificados na concentração de 0,065 $\mu\text{g L}^{-1}$ .	Península de Liaodong/ China	[XIE et al., 2019]
Pesticidas	Determinação e quantificação de 31 pesticidas nas águas do rio Hooghly na concentração de 3,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ , excedendo os limites estabelecidos pela Comissão Européia (0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ ).	West Bengal/ Índia	[MONDAL et al., 2018]

Tabela 3: Diversidade de CIE encontrado em países do continente Asiático.

Fonte: Os autores (2021).

Classe de CIE	Principais resultados observados	Cidade/ País	Referência
Drogas de abuso e seus metabólitos	Foram detectadas 20 drogas de abuso e metabólitos em quatro rios da bacia da Espanha, entre os quais: cocaína, metadona, cannabioli, tetrahidrocannabioli entre outros.	Barcelona/ Espanha	[LÓPEZ-GÁRCIA et al., 2021]
Fármacos	Determinação e quantificação de gemfibrozil (0,013 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e cafeína (0,012 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas residuárias utilizadas para a irrigação na agricultura.	Barcelona/ Espanha	[MONTEMURRO et al., 2021]
Fármacos e outros	Detecção de fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal entre outros. Foram monitorados e detectados em sete estações de tratamento de água em diferentes municípios da Ucrânia.	Kiev/ Ucrânia	[HO et al., 2020]
Fármacos	Detecção e quantificação dos antibióticos claritromicina (0,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ ), sulfametoxazole (0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e trimetoprima (0,39 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no período de agosto/2018 a junho/2019 em água potável, águas superficiais e efluente de estação de tratamento de esgoto.	Alemanha	[VOIGT et al., 2020]
Fármacos	Detecção de carbamazepina, sulfapiridina, sulfametoxazole, ketoprofeno e diclofenaco e quantificação de cafeína (1,53 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas de lençóis freáticos.	Sopot/ Polônia	[SZYMCZYCHA et al., 2020]
Fármacos e outros	Detecção de 15 substâncias entre as quais: pesticidas, fármacos, produtos de higiene pessoal, drogas entre outros na faixa de ng - $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas residuárias do município.	Torino/Itália	[SPINA et al., 2020]
Fármacos	Monitoramento de maio/2017 a março/2019 com coletas em efluente de três ETAr, sendo detectado com grande frequência: azitromicina, imidacloprida, claritromicina, diclofenaco e eritromicina.	Basque/ Espanha	[SOLAUN et al., 2020]
Fármacos	Detecção dos antibióticos: claritromicina, moxifloxacina, ofloxacina, azitromicina, ciprofloxacina e trimetoprima no rio Leça. Detecção de fármacos psiquiátricos: carbamazepina, citalopram, fluoxetina, sertralina, trazodona e venlafaxina no rio Leça e Doço. Sendo quantificado azitromicina (0,0029 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas do rio Leça e 0,043 $\mu\text{g g}^{-1}$ em seus sedimentos.	Porto/ Portugal	[FERNANDES et al., 2020]
Fármacos	Determinação e quantificação de venlafaxina (0,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ ), benzoilecgonina (0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ ), lorazepam (0,096 $\mu\text{g L}^{-1}$ ), citalopram (0,093 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas na costa ao Norte da Espanha.	Espanha	[FERNÁNDEZ-RÚBIO et al., 2019]

Fármacos e pesticidas	Detecção e quantificação do pesticida isoproturona ( $0,092 \mu\text{g L}^{-1}$ ), atrzina ( $0,042 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e simazina ( $0,026 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e vários fármacos ( $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ ) nos rios Ave, Leça, Antuã, e Cértima.	Porto/ Portugal	[BARBOSA et al., 2018]
	Determinação e quantificação de N- Formil – 4 – aminoantipirina (4FAA) de 0,00003 para $0,058 \mu\text{g L}^{-1}$ . Determinação de N- Acetil-4- aminoantipirina (4AAA), hidroclorotiazida, mepivacaina, venlafaxina em águas residuárias para reuso na agricultura.	Almeria/ Espanha	[MARTÍNEZ-PIERNAS et al., 2018]
Fármacos	Determinação e quantificação de oxitetraciclina, florfenicol e flumequina em amostras de água marinha, sendo quantificado de 0,1 a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .	Madrid/ Espanha	[GONZÁLEZ-GAYA et al., 2018]
Fármacos e outros	Detecção e quantificação de ibuprofeno ( $1,75 \mu\text{g L}^{-1}$ ), duas fragrâncias sintéticas ( $6,54$ e $2,75 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e surfactantes sintéticos ( $37,4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em águas da bacia do rio Guadalete.	Espanha	[CORADA-FERNÁNDEZ et al., 2017]
Pesticidas	Foram avaliados 56 pesticidas, dos quais 42 foram detectados e quantificados em águas de superfície entre 2010 e 2011 no rio Mondego.	Porto/ Portugal	[CRUZEIRO et al., 2016]
Pesticidas	Determinação e quantificação de bifenilas policloradas ( $0,00054$ até $0,075 \mu\text{g L}^{-1}$ ), pesticidas organoclorados ( $0,66$ até $10,02 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no rio Tíber.	Napoli/Itália	[MONTUORI et al., 2016]

Tabela 4: Diversidade de CIE encontrado em países do continente Europeu.

Fonte: Os autores (2021).

## 2 | CONCLUSÕES

Os CIEs já se encontram nas mais diversas regiões do mundo e em diferentes matrizes aquosas, o que confirma a enorme mobilidade dos CIEs por meio dos recursos hídricos. Diante disso, se faz necessário a organização de uma agenda ambiental voltada exclusivamente para discutir políticas públicas em âmbito nacional e internacional, no qual tenha como prioridade o estabelecimento de Valores Máximos Permitidos a serem detectados nas diferentes matrizes aquosas. Além disso, se faz necessário a instauração de protocolos que proíbam a comercialização e aplicação de diversos princípios ativos que já foram ou estão em fase de proibição em alguns continentes.

## REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ-RUIZ, R.; PICÓ, Y. Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 25, p. e00082, 2020.

BARBOSA, M. O. et al. Spatial and seasonal occurrence of micropollutants in four Portuguese Rivers and a case study for fluorescence excitation-emission matrices. **Science of the Total Environment**, v. 644, p.1128-1140, 2018.

BOGER, B. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban Rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p.123448, 2021.

BOTERO-COY, A. M. et al. An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. **Science Total Environmental**, v. 642, p. 842-853, 2018.

CAMPESTRINI, I.; JARDIM, W. F. Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science of the Total Environment**, v.576, p. 374-380, 2017.

CASTRO, R. O.; SILVA, M. L.; A. F. V. Review on microplastic studies in Brazilian aquatic ecosystems. **Ocean and Coastal Management**, v. 165, p. 385-400, 2018.

CHOI, Y. et al. Identification, quantification, and prioritization of new emerging pollutants in domestic and industrial effluents, Korea: Application of LC-HRMS based suspect and non-target screening. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p.123706, 2021.

CLIMENT, M. J. et al. Residues of pesticides and some metabolites in dissolved and particulate phase in surface stream water of Cachapoal River basin central Chile. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 90-101, 2019.

CORADA-FERNÁNDEZ, C. et al. Effects of extreme rainfall events on the distribution of selected emerging contaminants in surface and groundwater: The Guadalete River basin (SW, Spain). **Science of the Total Environment**, v.605-606, p. 770-783, 2017.

CRUZEIRO, C. et al. Environmental assessment of pesticides in the Mondego River Estuary (Portugal). **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, p. 240-246, 2016.

CVETNIC, M. et al. Key structural features promoting radical driven degradation of emerging contaminants in water. **Environment International**, v. 124, p. 38-48, 2019.

DALZOCHIO, T. et al. Water quality parameters, biomarkers and metal bioaccumulation in native fish captured in the Ilha River, southern Brazil. **Chemosphere**, v. 189, p. 609-618, 2017.

ELFIKRIE, N. et al. Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tenggi River Basin, Malaysia. **Science of the Total Environment**, v. 712, p. 136540, 2020.

FERNANDES, M. J. et al. Antibiotics and antidepressants occurrence in surface Waters and sediments collected in the north of Portugal. **Chemosphere**, v. 239,p.124729, 2020.

FERNÁNDEZ-RUBIO, J. et al. Psychoactive pharmaceuticals and illicit drugs in coastal waters of North-Western Spain: Environmental exposure and risk assessment. **Chemosphere**, v. 224, p. 379-389, 2019.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. Analysis of organic compounds in domestic wastewater. In: KEITH, C. H. (Ed.). Identification and analysis of organic pollutants in water. Michigan: **Ann Arbor Science**, p. 517-566, 1976.

GLINSKI, D. A. et al. Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in na agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496-507, 2018.



- GONZÁLEZ-ALONSO, S. et al. Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 241-254, 2017.
- GONZÁLEZ-GAYA, B. et al. An optimized sample treatment method for the determination of antibiotics in seawater, marine sediments and biological samples using LC-TOF/MS. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 994-1004, 2018.
- HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, p. 337-341, 1977.
- HO, K. T. et al. Contaminants, mutagenicity and toxicity in the surface Waters of Kyiv, Ukraine. **Marine Pollution Bulletin**, v. 155, p. 111153, 2020.
- HUANG, Y. H. et al. Emerging contaminants in municipal wastewaters and their relevance for the surface water contamination in the tropical coastal city Haikou, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 235, p. 106611, 2020.
- KASONGA, T. K. et al. Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. **Journal of Environmental Management**, v.277, p. 111485, 2021.
- K'OREJE, K. O. et al. Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds receiving Rivers in the Nzoia Basin, Kenya. **Science of the Total Environment**, v. 637-638, p. 336-348, 2018.
- K'OREJE, K. O. et al. Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead. **Journal of Environmental Management**, v.254, p. 109752, 2020.
- LÓPEZ-GARCÍA, E. et al. Drugs of abuse and their metabolites in river sediments: Analysis, occurrence in four Spanish river basins and environmental risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123312, 2021.
- MADIKIZELA, L. M. et al. Pharmaceuticals and their metabolites in the marine environment: sources, analytical methods and occurrence. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 28, p. e00104, 2020.
- MARTÍNEZ-PIERNAS, A. B. et al. Validation and application of a multiresidue method based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for evaluating the plant uptake of 74 microcontaminants in crops irrigated with treated municipal wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 1534, p. 10-21, 2018.
- MENG, Y. et al. A review on analytical methods for pharmaceutical and personal care products and their transformation products. **Journal of Environmental Science**, v. 101, p. 260-281, 2021.
- MONDAL, R. et al. GC-MS/MS determination and ecological risk assessment of pesticides in aquatic system: A case study in Hooghly River basin in West Bengal India. **Chemosphere**, v. 206, p. 217-230, 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTEMURRO, N.; JOEDICKE, J.; PÉREZ, S. Development and application of a QuEChERS method with liquid chromatography-quadrupole time of flight-mass spectrometry for the determination of 50 wastewater-borne pollutants in earthworms exposed through treated wastewater. **Chemosphere**, v. 263, p. 128222, 2021.

MONTORY, M. et al. First report on organochlorine pesticides in water in a highly productive agro-industrial basin of the Central Valley, Chile. **Chemosphere**, v.174, p. 148-156, 2017.

MONTUORI, P. et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1001-1016, 2016.

PEGO, A. M. F. et al. Cocaine toxicological findings in cases of violent death in São Paulo city – Brazil. **Journal of Forensic and Legal Medicine**, v. 60, p. 3-8, 2018.

PEMBERTHY, D. M. et al. Monitoring pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia. **Heliyon**, v. 6, e.04215, 2020.

PICÓ, Y. et al. Pharmaceuticals, pesticides, personal care products and microplastics contamination assessment of Al-Hassa irrigation network (Saudi Arabia) and its shallow lakes. **Science of the Total Environment**, v.701, p. 135021, 2020.

PICO, Y. et al. Contaminants of emerging concern in freshwater fish from four Spanish Rivers. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 1186-1198, 2019.

PIVETTA, R. C. et al. Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. **Science of the Total Environment**, v.727, p.138661, 2020.

PIZZOCHERO, A. C. et al. Occurrence of legacy and emerging organic pollutants in whitemouth croakers from Southeastern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 682, p. 719-728, 2019.

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRZYNYSKI, G. M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. **Canadian Journal Water Pollution Research**, v. 21, p. 187-204, 1986.

SOLAUN, O. et al. Contaminantes of Emerging Concern in the Basque coast (N Spain): occurrence and risk assessment for a better monitoring and management decisions. **Science of the Total Environmental**, v.XX, P. XX- XX, 2020.

SPINA, F. et al. Ecofriendly laccases treatment to challenge micropollutants issue in municipal wastewaters. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113579, 2020.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.

SUN, S. et al. Characteristics of organic pollutants in source water and purification evaluations in drinking water treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 733, p. 139277, 2020.

SZYMCZYCHA, B. et al. Submarine groundwater discharge as a source of pharmaceutical and caffeine residues in coastal ecosystem: Bay of Puck, southern Baltic Sea case study. **Science of the Total Environment**, v. 713, p. 136522, 2020.

TABAK, H. H.; BUNH, R. L. Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolismo of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. **Developments in Industrial Microbiology**, v. 11, p. 367-376, 1970.

TAN, H. et al. Pesticide residues in agricultural topsoil from the Hainan tropical riverside basin: Determination, distribution, and relationships with planting patterns and surface water. **Science of the Total Environment**, v. 722, p.137856, 2020.

United States Geological Survey (USGS), 2020 disponível em: <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html> Acesso em 17/12/2020.

VERAS, T. B. et al. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river – PE, Brazil. **Chemosphere**, v.222, p. 961-969, 2019.

VOIGT, A. M. et al. The investigation of antibiotics residues, antibiotic resistance genes and antibiotic-resistant organisms in a drinking water reservoir system in Germany. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v.224, p. 113449, 2020.

XIE, H. et al. Occurrence, distribution and ecological risks of antibiotics and pesticides in coastal Waters around Liaodong Peninsula, China. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 946-951, 2019.

ZAFAR, R. et al. Occurrence and quantification of prevalent antibiotics in wastewater samples from Rawalpindi and Islamabad, Pakistan. **Science of the Total Environment**, 2020.

ZHANG, G. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes and their correlations in lower Yangtze River, China. **Environmental Pollution**, v.257, p. 113365, 2020.

# CAPÍTULO 8

## CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TECNOLÓGICA DE FARINHA DE INHAME OBTIDA POR ATOMIZAÇÃO

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 27/09/2021

**Edison Paulo De Ros Triboli**

Centro Universitário do Instituto Mauá de  
Tecnologia – CEUN-IMT  
Departamento de Engenharia Química e  
Engenharia de Alimentos  
São Caetano do Sul – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/2925772617738181>

**Letícia Giuliani Yashiki**

<http://lattes.cnpq.br/9813143481305062>

**RESUMO:** O inhame é um tubérculo rico em amido, sendo uma boa fonte de energia, no entanto, é pouco utilizado pelo público. A secagem por atomização permite a obtenção de farinha de alta qualidade, contudo a literatura sobre características tecnológicas desse material é escassa. Na caracterização físico-química, foram realizados ensaios para determinação da composição centesimal e teor de potássio; determinação dos valores de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ; caracterização morfológica por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e determinação dos índices de fluidez de Hausner e de Carr, que caracterizaram o produto como pó coesivo, de difícil escoamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Inhame. Farinha de inhame. Atomização.

### TECHNOLOGICAL AND PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SPRAY DRIED YAM FLOUR

**ABSTRACT:** The yam is a tuber rich in starch, being a good source of energy, however it is little used by the public. Spray drying allows to obtain high quality flour, but the literature on technological characteristics of this material is scarce. The physicochemical characterization of yam flour included the centesimal composition and potassium content; determination of  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  color values; morphological characterization through Scanning Electron Microscopy (SEM) and determination of the flowability indices of Hausner and Carr, which categorized the product as cohesive powder, with difficult flow.

**KEYWORDS:** Yam. Yam flour. Spray drying.

### 1 | INTRODUÇÃO

O inhame (*Dioscorea* spp) é um tubérculo consumido em vários países. No Brasil é cultivado principalmente por agricultores familiares e incorporado em suas dietas (SIQUEIRA, 2011; SIQUEIRA *et al.*, 2014). Além disso, possui alto teor de amido, sendo parte dele o amido lentamente digerido, ideal para o preparo de alimentos funcionais para a redução de gordura e para dietas hipoglicêmicas (CHEN *et al.*, 2017). O inhame também é rico em potássio, o qual está associado ao controle da pressão alta (SANTOS E LIMA, 2009).

A secagem por atomização permite a produção de um produto de alta qualidade, em

que o tamanho e forma da partícula, densidade, umidade e outras propriedades podem ser controladas, sem precisar passar por mais etapas de processamento. A caracterização físico-química e tecnológica da farinha de inhame é fundamental para seu uso na culinária e como matéria-prima industrial, sendo essas informações escassas na literatura. Dessa forma, esse estudo tem como objetivo a caracterização físico-química e tecnológica de farinha de inhame, obtida por secagem por atomização e sua comparação com farinha presente no mercado.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Nessa seção é descrita a forma de preparo da farinha de inhame e a abordagem adotada para sua caracterização físico-química e tecnológica. Foram realizadas análises da composição centesimal, com foco especial para o teor de potássio, cor pelo sistema  $L^* a^* b^*$ , análise morfológica e de fluidez do sistema particulado.

### 2.1 Preparação da farinha e secagem

Inhame foi adquirido em mercado local. Em seguida foram descascados, lavados em água corrente e triturados em um moinho de facas com água na proporção de 1:1 em massa. A secagem foi realizada em atomizador de disco rotativo semi-industrial modelo SD-05 (Tecnape, Sertãozinho, SP), com velocidade angular do disco de 30000 rpm, velocidade tangencial de  $17,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  e temperatura do ar de entrada de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.2 Determinação da composição centesimal

A umidade foi determinada por gravimetria; as cinzas, por resíduo após incineração; a quantidade de proteína, pelo método de Kjeldahl modificado, de acordo com métodos do Instituto Adolf Lutz (2005). Gordura foi feita com o método *Bligh Dyer*. Os ensaios foram realizados em triplicata para a farinha de inhame produzida por atomização. O teor de carboidratos foi obtido por subtração dos teores de umidade, de cinzas, de proteínas e de gorduras.

### 2.3 Determinação do teor de potássio

Foi realizada pela detecção dos íons potássio por fotometria de emissão de chama em fotômetro marca Micronal, modelo B462 no comprimento de onda de 766,5 nm.

### 2.4 Determinação dos valores de cor $L^*$ , $a^*$ e $b^*$

Os atributos de cor foram determinados por reflectância utilizando o colorímetro modelo ColorQuest XE (Hunter Lab Inc, Reston, VA, USA) com iluminante D65 e ângulo de  $10^\circ$ . O ensaio foi realizado tanto para a farinha de inhame produzida por atomização quanto para a farinha da marca Nyame (Longevid, Guaratiba, RJ) em quadruplicata. A diferença entre os parâmetros foi calculada por meio das equações 1, 2 e 3 e a diferença

de cor total  $\Delta E^*$  com a equação 4.

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão} \quad (1)$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão} \quad (2)$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão} \quad (3)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (4)$$

## 2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas da farinha de inhame por atomização e a farinha da marca Nyame foram observadas num microscópio eletrônico de varredura do modelo JEOL – JCM 6000 e as imagens foram obtidas com potencial acelerado de 5 kV.

## 2.6 Determinação da densidade aerada e densidade compactada

Foram determinadas pelo método proposto por Oliva e Triboli (2016). Os ensaios foram realizados em quintuplicadas. A densidade aerada ( $\rho_a$ ) é determinada pela razão entre a massa de farinha e o volume inicial ( $V_i$ ) e a densidade compactada ( $\rho_c$ ) pela razão entre a massa de farinha e o volume compactado ( $V_c$ ). Os índices de Hausner ( $I_H$ ) e de Carr ( $I_C$ ) são calculados com auxílio das equações 5 e 6.

$$I_H = \frac{\rho_c}{\rho_a} = \frac{V_i}{V_c} \quad (5)$$

$$I_C = 100 \times \frac{(\rho_c - \rho_a)}{\rho_c} = 100 \times \frac{(V_i - V_c)}{V_i} \quad (6)$$

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são mostrados e discutidos os resultados das análises.

### 3.1 Composição centesimal e teor de potássio

Na Tabela 1 observa-se que a maior parte da farinha é composta por carboidratos, com quantidades de mesma ordem de grandeza de proteína, umidade e cinzas, e uma porcentagem pequena de gordura. O teor de potássio foi de  $(3,10 \pm 0,07)$  %. De acordo com a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (UNICAMP, 2006), 100 g de inhame *in natura* contém 567,7 mg de potássio, que corresponde a 2,12 % em base seca, valor próximo ao encontrado para a farinha.

Parâmetro	Inhame <i>in natura</i> (%)	Farinha de inhame (%)
Umidade	73,3*	6,04 ± 0,07
Proteínas	2,1*	7,1 ± 0,2
Cinzas	1,2*	6,45 ± 0,04
Gordura	0,2*	0,353 ± 0,008
Carboidratos	23,2*	80,09 ± 0,02

\* Valores da Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (UNICAMP, 2006).

Tabela 1 — Composição centesimal da farinha de inhame obtida por atomização.

### 3.2 Valores de cor $L^*$ , $a^*$ e $b^*$

Os atributos de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) tanto para a farinha de inhame produzida por atomização quanto a da marca Nyame estão mostrados na Tabela 2.

Parâmetro	Farinha por atomização	Farinha Nyame	$\Delta$
$L^*$	93,9 ± 0,3	87,1 ± 0,5	6,78
$a^*$	-0,86 ± 0,04	1,65 ± 0,04	-2,52
$b^*$	7,1 ± 0,3	10,08 ± 0,07	-3,70

Tabela 2 — Valores de  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  para farinha de inhame obtida por atomização e farinha de inhame da marca Nyame.

Como a diferença  $\Delta L^*$  é positiva, a farinha de inhame por atomização é mais clara que a encontrada no mercado. A diferença total de cor ( $\Delta E^*$ ) foi de 8,12; indicando que a diferença entre as cores das farinhas é claramente perceptível ao olho humano, pois é superior a 5 (MOKRZYCKI e TATOL, 2011).

### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As partículas de farinha de inhame obtida por atomização possuem aspecto esférico e uniforme, o que era esperado devido ao processo de atomização, no qual a vaporização da água ocorre durante a dispersão da suspensão de inhame em forma de gotas. As partículas de farinha de inhame da marca Nyame têm formato irregular com diferentes tamanhos, devido a moagem que sucede o processo de secagem na obtenção da farinha, de acordo com informações obtidas com o fabricante do produto. O tamanho da partícula média da farinha obtida por atomização é de  $(10,5 \pm 4,5)$   $\mu\text{m}$  e o da farinha obtida no mercado é de  $(4,5 \pm 1,8)$   $\mu\text{m}$  (ver Figura 1).

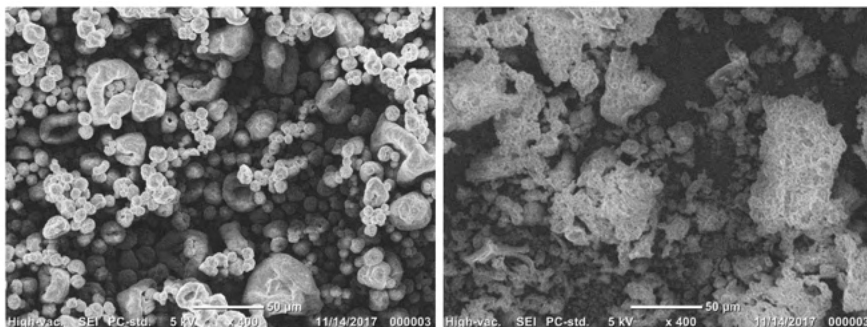


Figura 1 — Microscopia Eletrônica de Varredura para farinha de inhame obtida por atomização (esquerda) e farinha de inhame da marca Nyame (direita).

### 3.4 Índices de fluidez de Hausner e Car

Na Tabela 3 se observa que ambas densidades foram menores para a farinha de inhame por atomização quando comparadas à de mercado, o que pode ser atribuído aos diferentes processos de obtenção. No entanto, os valores, tanto para o índice de Hausner quanto de Carr, são os mesmos para ambas farinhas, de forma que, mesmo sendo obtidas por processos distintos, apresentam as mesmas propriedades de fluidez.

Produto	$\rho_a$ ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	$\rho_c$ ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	$I_{\text{Hausner}}$	$I_{\text{Carr}}$ (%)
Farinha obtida por atomização	$0,464 \pm 0,002$	$0,675 \pm 0,009$	$1,46 \pm 0,02$	$31 \pm 1$
Farinha Nyame	$0,599 \pm 0,007$	$0,867 \pm 0,005$	$1,45 \pm 0,03$	$31 \pm 1$

Tabela 3 – Densidades aerada e compactada e índices de Hausner e de Carr para a farinha de inhame obtida por atomização e a da marca Nyame.

## 4 | CONCLUSÕES

Na caracterização físico-química, observou-se que a farinha é composta em sua maior parte por carboidratos, principalmente amido, o que pode ser um atrativo para a indústria química. O teor de potássio encontrado foi de 3,10 %, confirmando a riqueza desse elemento nesse vegetal. A farinha de inhame obtida por atomização também apresentou partículas de formato esférico e uniforme. Os índices de fluidez de Hausner e Carr indicam que ambas farinhas se comportam como pós coesivos, de difícil escoamento.



## REFERÊNCIAS

CHEN, X.; LI, X.; HUANG, H.; WANG, T.; QU, Z.; MIAO, J.; GAO, W. Effects of drying processes on starch-related physicochemical properties, bioactive components and antioxidant properties of yam flours. **Food Chem.**, 224, 224-232, 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos**. 4. ed. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2005.

MOKRZYCKI, W.; TATOL, M. Color difference Delta E - A survey. **Machine Graphics and Vision**, v. 20, n. 4, p. 383-411, Apr. 2011.

OLIVA, M.P.; TRIBOLI, E.P.D.R. **Desenvolvimento de dispositivo auxiliar para a determinação de densidade aparente de pós com garrafa de refrigerante**. Instituto Mauá de Tecnologia; 2016. Seminário de Iniciação Científica.

SANTOS, A.C., LIMA, C.A. () Hipertensão de difícil controle: impacto do estilo de vida. **Rev. Bras. Hipertens.**, 16, S5-S6, 2009.

SIQUEIRA, M.V.B.M. Yam: a neglected and underutilized crop in Brazil. **Hortic. Bras.**, 29, 16-20, 2011.

SIQUEIRA, M.V.B.M.; NASCIMENTO, W.F.; SILVA, L.R.G.; FERREIRA, A.B.; SILVA, E.F.; MING, L.C.; VEASY, E.A. Distribution, management and diversity of yam local varieties in Brazil: a study on *Dioscorea alata* L. **Braz. J. Biol.**, 74, 52-61, 2014.

UNICAMP. **Tabela brasileira de composição de alimentos**. 4. ed. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011.

## PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA E ÓLEO DE SOJA

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 06/08/2021

### Rafael Melo dos Santos Costa

Universidade Federal do Sul e Sudeste do  
Pará, Instituto de Geociências e Engenharias,  
Faculdade de Engenharia de Minas e Meio  
Ambiente  
Marabá - Pará  
<http://lattes.cnpq.br/5393265821026062>

### Juan Medeiros Sousa

Universidade Federal do Sul e Sudeste do  
Pará, Instituto de Geociências e Engenharias,  
Faculdade de Engenharia de Minas e Meio  
Ambiente  
Marabá - Pará

### Dyenny Ellen Lima Lhamas

Universidade Federal do Sul e Sudeste do  
Pará, Instituto de Geociências e Engenharias,  
Faculdade de Engenharia de Minas e Meio  
Ambiente  
Marabá - Pará  
<http://lattes.cnpq.br/5104950274555259>

**RESUMO:** Os biocombustíveis apresentam os parâmetros mais renováveis dos combustíveis a combustão hoje, em busca de torná-lo ainda mais renovável neste artigo estudou-se a transesterificação etílica dos óleos de soja e fritura utilizando catalisadores básicos como KOH e NaOH. As reações aconteceram com tempo de 30 min em 40°C numa razão de 1 mol de óleo para 8 de etanol com catalisador a 1%

m/m. As análises realizadas para os óleos e biodiesel foram de índice de acidez e densidade visando uma comparação a norma da ANP. Os experimentos mostraram uma dificuldade de separação utilizando o etanol, ainda assim a maioria dos experimentos enquadraram-se nos requisitos da ANP assim como também confirmaram valores de outras referências.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel; Etanol; óleo de soja e óleo de fritura.

### BIODIESEL PRODUCTION USING FRYING OIL AND SOY OIL

**ABSTRACT:** Biofuels display the most renewables parameters of combustion fuels nowadays. In order to make them even more renewable, it was studied in this present article the ethyl transesterification of soya oil and frying oil, making use of basic catalyzers such as KOH and NaOH. The reactions occurred within 30 minutes in a temperature of 40°C, in a ratio of 1 mol of oil per 8 mol of ethyl, while the catalyzer was in a 1% m/m. Analyses of acidity and density level were done for the oils and the biodiesel, aiming to be compared with the ANP norm. The experiments showed a separating difficulty when using ethanol, though most of the experiments succeeded in filling the ANP requirements, as well as confirming the values of other references.

**KEYWORDS:** Biodiesel; Ethanol; soya oil and frying oil.

## 1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem cada vez mais se percebido que é preciso uma mudança no cenário de combustíveis pois, a maioria deles é derivada do petróleo. A queima desses combustíveis fósseis possui uma consequência direta às mudanças climáticas onde há a emissão de metano e dióxido de carbono intensificando o efeito estufa (Shay, 1993). Neste sentido é importante incentivar e direcionar o mercado e a população geral a buscar novos meios de energia limpa.

O biodiesel hoje é cotado para substituir em definitivo o uso dos combustíveis fósseis, já se tem um grande aparato de desenvolvimento e pesquisa que o tornam sustentável e economicamente interessante. Entretanto, existe ainda uma dificuldade na implementação deste combustível aos consumidores gerais. No caso do Brasil, apenas 13% é obrigatoriamente uma adição do biodiesel ao diesel comum (Brasil, 2018).

Este combustível é considerado limpo pois, mesmo emitindo cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de dióxido de carbono emitido pelo diesel convencional, esses gases são absorvidos novamente para as áreas agricultáveis fechando assim o ciclo do carbono nos grãos que são extraídos os óleos vegetais, matérias primas do biodiesel (Peterson, 1998). Entretanto, há problemas na renovabilidade do biodiesel que diz respeito aos seus outros compostos de fabricação.

A reação de transesterificação é a que produz o biodiesel, neste processo, uma gordura ou óleo reagem com álcool na presença de um catalisador ácido ou básico gerando ésteres e glicerina. O álcool utilizado até o momento pela maioria dos pesquisadores é o metanol, sendo este derivado de recursos fósseis, portanto, o biodiesel produzido não pode ser denominado como completamente renovável (Verma, 2016). Em testes utilizando biodieseis a partir de óleos vegetais novos e de fritura percebeu-se que houve 78% redução nos gases do efeito estufa quando oriundos de metanol, enquanto que para o etanol essa redução foi próxima a 100% (Basto e Pinguelli, 2004).

O tipo de catalisador tem grande importância financeira e qualitativa na reação de transesterificação, atualmente a catálise básica é a mais utilizada industrialmente, onde o KOH e NaOH são os reagentes mais empregados (Sharma, Singh e Upadhyay, 2008).

Outro aspecto que tem bastante impacto na viabilidade do biodiesel é a matéria prima, cujo custo total é de 60 a 75% de toda produção final (Krawczyk, 1996). Normalmente são usados óleos comestíveis, cerca de 70% de todo biodiesel formado no Brasil é feito utilizando óleo de soja (Reciclasampa, 2019). Muitos estudos se atentam a estudar matérias primas mais economicamente renováveis, entre estas está o óleo de fritura. Resíduos de óleo de cozinha são uma escolha econômica para a produção do biodiesel, devido à sua disponibilidade e baixo custo, contudo este tipo de alternativa tem muitos compostos indesejáveis, como polímeros, ácidos graxos livres e muitos outros produtos químicos que são formados durante a fritura, que são uma grande preocupação durante a reação de

transesterificação e sem o devido tratamento retornam um biodiesel de baixa qualidade (Kulkarni, 2006).

Neste contexto, o trabalho tem como objetivo a produção de biodiesel utilizando óleo de fritura e o óleo de soja, através da rota etílica e catálise básica, uma vez que o etanol é um combustível renovável e, reações catalisadas por bases como KOH e NaOH ocorrem mais rapidamente do que na presença de catalisadores ácidos.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

### • **Matéria-Prima**

Neste experimento foram utilizados os óleos de soja e de fritura. Este primeiro é um óleo refinado comum da marca Liza, o segundo é residual proveniente de pastelarias da cidade de Marabá-PA.

O óleo de soja quando adquirido já estava pronto para ser analisado e posteriormente utilizado na reação. O óleo de fritura passou por um processo de decantação, seguido de filtração simples para a retirada de partículas sólidas.

### • **Produção do Biodiesel**

Neste estudo a catálise básica foi aplicada alternando KOH e NaOH com 1% m/m entre os ensaios, a razão óleo/álcool na reação foi definida como 1:8. Para todos os experimentos utilizou-se 100 g da matéria-prima. Nos cálculos estequiométricos foram utilizados como massa molar 873,32 g/mol (Fraga, Penha e M.C.M, 2014) e 874,80 g/mol (Felizardo *et al*, 2006) para os óleos de soja e fritura respectivamente. A programação dos experimentos está indicada na Tabela 1.

Ensaio	Óleo	Catalisador
1	Soja	KOH
2	Soja	NaOH
3	Fritura	KOH
4	Fritura	NaOH

Tabela 1. Experimentos.

Na Figura 1 o aparato experimental consistia em um balão (4) de 500 mL com 3 saídas. Acoplado a saída central um condensador (1) Allihn (Uniglas) com 2 juntas onde havia a entrada e saída de um banho termostático (2) (Quimis, Diadema-SP, Brasil) fixado em 10°C para evitar evaporação do álcool. Uma das saídas laterais (5) do balão

era destinada ao transporte dos reagentes, permanecendo fechada durante a reação, enquanto a outra saída era acoplado um termômetro que mantinha a temperatura de 40°C junto à chapa aquecedora de agitação magnética (3) (Biomixer, Modelo 78HW1) onde o balão estava inserido num banho maria num tempo de 30 min.

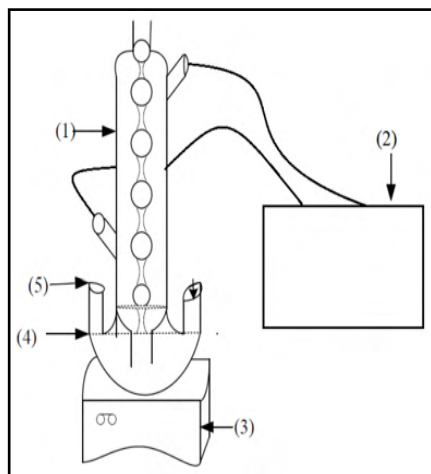


Figura 1. Aparato Experimental.

Fonte: Castro, 2019.

- **Análises dos Óleos e Biodiesel**

Para comparação de dados com normas e outros estudos, foram realizadas as análises de índice de acidez, ácidos graxos livres e densidade em triplicata para os óleos e o biodiesel.

Na determinação do índice de acidez dos óleos de soja e fritura utilizou-se o método AOCS Cd 3d-63 e para a densidade a norma AOCS Cc 10c-95 (1997).

As análises do biodiesel seguiram os métodos estabelecidos pelas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

- **Análise dos Óleos**

Na Tabela 2 estão indicados os valores médios de acidez e densidade para ambos óleos trabalhados neste estudo.

Óleo	Acidez (mg KOH/g)	Densidade kg/m <sup>3</sup>
Soja	0,140	917,9
Fritura	1,886	918,1

Tabela 2. Dados Físico-químicos dos Óleos.

Os resultados para a densidade do óleo de soja se assemelham muito à encontrada na literatura como nos trabalhos de Richard (2009) encontrando valores como 919,0 kg/m<sup>3</sup>. Para a densidade do óleo de fritura é comum divergências com outros estudos por esta gordura ser degradada de formas diferentes onde foi coletada. Na pesquisa de Sanli, Canakci e Alptekin (2011) investigando características físicas do óleo de fritura em 30 estabelecimentos, foi encontrado uma variância de densidade de 918,0 a 927,0 kg/m<sup>3</sup>.

Para a acidez, o óleo de soja obteve um valor menor do que o normalmente relatado em outros artigos, como mostra o estudo de Santos *et al* (2017) onde são encontrados valores de 0,4 a 0,8 mg KOH em 10 tipos de óleos comerciais.

O óleo de fritura obteve uma acidez baixa quando comparado a valores como 17,85 analisados por Sanli, Canakci e Alptekin (2011) em um dos restaurantes coletados, porém ainda é um valor aceitável pois a média da acidez para outros óleos usados fica próxima de 1 no mesmo estudo mencionado. Sabe-se que este óleo residual analisado provavelmente era subsequente de um outro óleo de soja, por ser a gordura vegetal com preço mais baixo. Em ciclos de fritura de 1 a 101, o óleo de soja varia seu índice de acidez de 0,47 a 5,14 mg KOH pois há a degradação da composição química do óleo com a alteração oxidativa dos seus compostos (Park e Kim, 2016).

#### • Análise do Biodiesel

Os valores médios de acidez e densidade para os 4 experimentos estão na Tabela 3. Os resultados de densidade indicam que apenas os testes provindos de óleo de soja adequaram-se à norma da ANP (2014) onde a margem aceitável de densidade encontra-se entre 850,0 e 900,0 kg/m<sup>3</sup>. Candeia (2008) e Rospide *et al.*, (2020) obtiveram densidades por volta de 875,0 kg/m<sup>3</sup> com os mesmos parâmetros reacionais deste estudo.

Quanto ao óleo residual, também se distanciam os valores de densidade da literatura como no caso do experimento 3 que mesmo com todos os parâmetros idênticos ao de Allawzi e Kandah (2008) ainda foi mais alto do que a densidade de 870,0 kg/m<sup>3</sup> encontrada pela referência. Coelho *et al* (2020b) e Encinar *et al* (2007) obtiveram resultados para a densidade de 903,0 e 871,0 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente, variando apenas a temperatura para 60°C, indicando que a qualidade da matéria prima pode interferir nos parâmetros físico-químicos.

Ensaio	Biodiesel	Acidez (mg KOH/g)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )
1	Soja	0,551	891,7
2	Soja	0,559	896,3
3	Fritura	0,553	903,2
4	Fritura	0,832	901,4

Tabela 3. Dados Físico-químicos dos Experimentos.

Na Tabela 3 podemos observar que os índices de acidez para os ensaios 1, 2 e 3 enquadraram-se nos padrões da ANP (2014) que considera uma acidez razoável apenas biocombustíveis com limite máximo de 0,5 mg KOH/g de biodiesel. O experimento 4 utilizando óleo de fritura e NaOH apresentou uma acidez acima da norma da ANP.

Uma possível explicação para o aumento da acidez dos biocombustíveis é que não ocorreu a separação da glicerina de nenhum dos biodieseis, a utilização de etanol dificulta essa separação (França *et al.*, 2009). Os teores de ácido graxo livre e água têm efeitos significativos na transesterificação de glicerídeos com álcoois usando catalisadores alcalinos ou ácidos, eles também interferem com a separação de ésteres de ácidos graxos e glicerol (Ma e Hanna, 1999).

Importante também notar que no experimento 4 houve o resultado de acidez mais elevada. Esse valor pode ser explicado por diversos fatores, o primeiro é quanto a natureza já ácida do óleo residual utilizado, como neste experimento não foi feita nenhuma purificação do óleo nem do biodiesel formado, a acidez do combustível também ficou mais elevada. O segundo parâmetro que explica esta acidez é o uso do NaOH que torna o biodiesel mais suscetível a saponificação (Reyero *et al.*, 2015), neste mesmo estudo os experimentos utilizando NaOH tornaram-se sabão nas primeiras tentativas, sendo feitos novamente com a preocupação dos compostos serem mais anidro.

## 4 | CONCLUSÃO

Com a obtenção dos biocombustíveis, observou-se que aqueles antecidos por óleo de soja enquadraram-se nos parâmetros de acidez e densidade da ANP (2014). No caso do óleo residual, apenas a acidez do ensaio 3 estava nos requisitos. Apesar da dificuldade na utilização do etanol na reação de transesterificação etílica básica, pelo fato de inseparabilidade das fases de ésteres e glicerol, os resultados obtidos foram promissores. Nos experimentos utilizando o NaOH constatou-se a facilidade para transformar a reação numa saponificação, sendo assim tanto o catalisador quanto o álcool devem ser anidros.

Assim, verifica-se que é possível a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura

residual e óleo de soja, apesar da dificuldade de adequação de alguns parâmetros, os quais podem ser contornados com o emprego do processo de purificação dos ésteres etílicos.

## REFERÊNCIAS

**AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY**. Official method – AOCS, Cd 3-63 and Tentative, 3ª ed., Chicago, 1999.

ALLAWZI, M.; KANDAH, M. I. Parametric study of biodiesel production from used soybean oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 8, p. 760–767, 2008.

BASTO, L.; PINGUELLI, L. 04/01664 Brazilian waste potential: energy, environmental, social and economic benefits. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 45, n. 3, p. 225, 2004.

BRAGA, V. N. et al. TRANSESTERIFICAÇÃO POR VIA ETANÓLICA DO ÓLEO DE PALMA. **IV Semana Acadêmica de Engenharia Mecânica**, v. 87, n. 91–101, 2018.

BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução n.16, 2018.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45, de 25 de agosto 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

CANDEIA, R. A. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. p. 150, 2008.

CASTRO, F. DE S. Produção de biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Fritura Residual. 2019.

COELHO, F. DE L. L. *et al.* Estudo do processo de produção do Biodiesel obtido a partir de óleo de fritura residual e sebo bovino utilizando a transesterificação etílica básica. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28836–28843, 2020.

COELHO, F. DE L. L. *et al.* Produção de biodiesel de óleo de fritura residual em um módulo didático de biodiesel. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p. 28844–28851, 2020.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 5, p. 513–522, 2007.

FELIZARDO, P. *et al.* Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n. 5, p. 487–494, 2006.

FRAGA, I.M.; PENHA, B. F. . J.; M.C.M. Estudo comparativo de três diferentes equações empregadas no cálculo da massa molecular de óleos e gorduras. **Congresso Brasileiro de Química**, p. 10–11, 2014.

KRAWCZYK, T., 1996. Biodiesel Alternative fuel makes inroads but hurdles remain. **INFORM 7**, 801±829.



KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901–2913, 2006.

ÓLEO DE COZINHA USADO PODE VIRAR BIOCOMBUSTÍVEL. **Reciclasampa**, 2019. Disponível em: < <https://www.reciclasampa.com.br/artigo/oleo-de-cozinha-usado-pode-virar-biocombustivel> >. Acesso em: 01/05/2021.

PARK, J. M.; KIM, J. M. Monitoring of used frying oils and frying times for frying chicken nuggets using peroxide value and acid value. **Korean Journal for Food Science of Animal Resources**, v. 36, n. 5, p. 612–616, 2016.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Carbon cycle for rapeseed oil biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91–101, 1998.

REYERO, I. *et al.* Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 147–155, 2015.

RICHARD, D. O. **Fats & Oils: Formulating and Processing for Applications**. [s.l.] CRC Press, 2009.

ROSPIDE J; COSTA L.L.R; MOROMIZATO L.O. SYNTHESIS OF BIODIESEL FROM SOYBEAN OIL THROUGH ALKALINE TRANSESTERIFICATION. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 1, p. 4303–4308, 2020.

SANLI, H.; CANAKCI, M.; ALPTEKIN, E. Characterization of Waste Frying Oils Obtained from Different Facilities. **Proceedings of the World Renewable Energy Congress – Sweden, 8–13 May, 2011, Linköping, Sweden**, v. 57, p. 479–485, 2011.

SANTOS, G. M. DOS *et al.* Determinação Do Índice De Acidez Em Óleos De Soja Comercializados Em Supermercados Varejistas. **Revista Ciência Saúde**, v. 2, n. 2, p. 11–14, 2017.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227–242, 1993.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319–333, 2016.

## PRODUÇÃO DO BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE RÁPIDA DA BIOMASSA

*Data de aceite:* 27/09/2021

*Data de submissão:* 09/07/2021

### **Janáina Santos Matos**

Universidade Federal da Bahia  
Salvador – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/7122335812683210>

### **Leila Maria Aguilera Campos**

Universidade Salvador  
Salvador – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/0402361716510097>

### **Maria Luiza Andrade da Silva**

Universidade Federal da Bahia  
Salvador – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/1800701779754857>

**RESUMO:** Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica sobre a pirólise rápida da biomassa visando a produção de bio-óleo. Foram avaliados como o tipo de biomassa, o tamanho de suas partículas, a temperatura e os catalisadores influenciam na qualidade do bio-óleo produzido. Para a produção de bio-óleo é indicado o uso de biomassas ricas em celulose e hemicelulose, com tamanho de partículas entre 0,6 mm e 1,25 mm. A temperatura operacional também é um fator importante, visto que a decomposição dos principais constituintes da biomassa difere entre si, em função da temperatura. Temperaturas entre 400 e 550 °C favorecem a formação de bio-óleo, enquanto temperaturas acima de 600 °C reduzem o seu rendimento, aumentando a formação do gás de síntese. Além disso, o uso de catalisadores,

tais como zeólitas e óxidos metálicos, limita a formação de produtos oxigenados e ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo e favorecem a formação de hidrocarbonetos, aumentando a sua qualidade. O aperfeiçoamento das propriedades do bio-óleo viabiliza o seu uso como combustível, tornando-o uma alternativa promissora, sustentável e economicamente viável, em relação aos combustíveis de origem fóssil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Pirólise rápida, bio-óleo, biocombustíveis, biomassa.

### PRODUCTION OF BIO-OIL FROM THE FAST PYROLYSIS OF BIOMASS

**ABSTRACT:** This work consists of a literature review on the rapid pyrolysis of biomass aiming at the production of bio-oil. It was evaluated how the type of biomass, the size of its particles, the temperature and the catalysts influence the quality of the bio-oil produced. For the production of bio-oil, the use of biomasses rich in cellulose and hemicellulose is recommended, with particle sizes between 0.6 mm and 1.25 mm. The operating temperature is also an important factor, as the decomposition of the main biomass constituents differs from each other as a function of temperature. Temperatures between 400 and 550 °C favor the formation of bio-oil, while temperatures above 600 °C reduce its yield, increasing the formation of synthesis gas. Furthermore, the use of catalysts, such as zeolites and metal oxides, limits the formation of oxygenated products and carboxylic acids, present in bio-oil, and favors the formation of hydrocarbons, increasing their quality. The improvement of the properties of bio-oil enables

its use as fuel, making it a promising, sustainable and economically viable alternative to fossil fuels.

**KEYWORDS:** Fast pyrolysis, bio-oil, biofuels, biomass.

## 1 | INTRODUÇÃO

O crescimento populacional desenfreado tem impulsionado o aumento da demanda energética mundial. A principal matriz energética mundial é o petróleo, cujo uso indiscriminado, assim como o de seus derivados, tem se mostrado danoso ao meio ambiente e à saúde do ser humano. Os combustíveis fósseis são os principais responsáveis pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa, contribuindo com 65% de suas emissões, dos quais o carvão é responsável por 45%, o petróleo, por 35% e o gás natural, por 20% (HOOK & TANG, 2013). Até o momento, não há tecnologia capaz de eliminar volumes crescentes desses gases na atmosfera, o que torna necessário o desenvolvimento de combustíveis sustentáveis a partir de recursos renováveis (ABAS *et al.*, 2015).

Os biocombustíveis apresentam vantagens, quando comparados aos combustíveis derivados do petróleo, pela facilidade de obtenção a partir de biomassa, além de serem sustentáveis e biodegradáveis. Na tentativa de produzir combustíveis com propriedades semelhantes à dos combustíveis fósseis, a biomassa é aquecida em altas temperaturas, em ambiente isento de oxigênio, no processo conhecido como pirólise. Em se tratando da pirólise da biomassa vegetal, a depender das condições adotadas no processo, podem ser obtidos três produtos distintos, a saber, o biocarvão (sólido), o bio-óleo (líquido) e o gás de síntese (vapores incondensáveis) (ELKHALIFA *et al.*, 2019).

Diante desse cenário, o presente trabalho tem como objetivo fazer um estudo sobre a produção de bio-óleo a partir da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica, analisando os principais parâmetros que influenciam nesse processo.

## 2 | BIO-ÓLEO E SUAS PROPRIEDADES

O bio-óleo é um combustível líquido, proveniente da condensação de vapores originários da pirólise rápida de biomassa, cuja comercialização é atrativa ao mercado, não apenas por ser obtido a partir de uma fonte renovável (biomassa) mas, principalmente, pelo potencial de aplicação em veículos já existentes (LENG *et al.*, 2018). Além disso, esse biocombustível pode ser usado em turbinas e caldeiras, para geração de energia e calor, bem como para a produção de diversos produtos químicos de alto valor agregado (KUMAR *et al.*, 2020).

O bio-óleo é composto por cerca de 35 a 55% de oxigênio, na forma de compostos altamente reativos, tais como ácidos carboxílicos e aldeídos, concedendo-lhe um pH ácido e uma certa instabilidade, visto que tais espécies podem reagir entre si, levando a problemas de estocagem. A acidez do bio-óleo o torna corrosivo e, por conseguinte, seu

uso não é recomendável para turbinas e motores a combustão (KUMAR *et al.*, 2020).

A Tabela 1 apresenta as propriedades do bio-óleo e do óleo combustível pesado (derivado do petróleo). Pode-se observar que o bio-óleo apresenta um teor de umidade mais elevado do que o óleo combustível pesado, interferindo em propriedades como ignição e aquecimento. A presença de água em quantidades elevadas ocasiona a diminuição da temperatura adiabática da chama (temperatura na qual, à pressão constante, ocorre a combustão, sem perda de energia na forma de calor) e da temperatura de combustão, que se reflete na redução das taxas de reação, além de provocar um atraso na ignição, levando à redução da taxa de vaporização do bio-óleo. Além disso, HHV (do inglês *Higher Heating Value*) do bio-óleo é muito mais baixo, devido a sua menor proporção de carbono e hidrogênio, indicando um baixo potencial de geração de calor após a combustão (KUMAR *et al.*, 2020).

Propriedades físicas	Valor	
	Bio-óleo	Óleo combustível pesado
pH	2,5	
Gravidade específica	1,2	0,94
Teor de umidade	15-30	0,1
Carbono (% em massa)	54-58	85
Hidrogênio (% em massa)	5,5-7,0	11
Oxigênio (% em massa)	35-55	1,0
Nitrogênio (% em massa)	0-0,2	0,3
Cinzas (% em massa)	0-0,2	0,1
HHV* (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidade a 500 °C (cP)	40-100	180
Teor de sólidos (% em massa)	0,2-1,0	1
Resíduos de destilação (% massa)	Acima de 50	1

\*HHV: Maior Valor de Aquecimento (do inglês *Higher Heating Value*).

Tabela 1. Comparação das propriedades do bio-óleo e do óleo combustível pesado.

Fonte: Adaptado de Kumar *et al.*, 2020.

Para tornar seu uso viável, o bio-óleo precisa ser submetido a diversas reações, tais como a hidrodesoxigenação (HDO) e hidrogenação-esterificação (OHE). Na presença de catalisadores heterogêneos, essas reações tem o intuito de reduzir o teor de oxigênio presente no bio-óleo, saturar olefinas e converter aromáticos em cicloalcanos, viabilizando seu uso (MOSTAFAZADEH *et al.*, 2018; PRAJITNO *et al.*, 2016). A qualidade do bio-óleo também pode ser melhorada através dos diferentes métodos de pré-tratamentos

da biomassa, de modo a desestruturar o complexo lignocelulósico. Dentre os processos empregados, destacam-se os físicos, térmicos, químicos, biológicos, podendo ainda utilizar pré-tratamentos combinados (KAN *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2020).

Os principais processos para a obtenção de bio-óleo são as rotas bioquímica e termoquímica. A rota termoquímica engloba processos fermentativos, digestão anaeróbica e compostagem, e a rota termoquímica reúne combustão, carbonização, liquefação, oxidação supercrítica e pirólise. Dentre as rotas termoquímicas existentes, a pirólise rápida é a mais utilizada na conversão da biomassa em bio-óleo (BALOCH *et al.*, 2018).

### 3 | PIRÓLISE RÁPIDA

O termo pirólise diz respeito à degradação térmica de materiais carbonáceos, em ambiente isento de oxigênio, em temperaturas que variam entre 300 °C e 600 °C (ANCA-COUCÉ, 2016). A pirólise tem a capacidade de converter macromoléculas presentes em diferentes tipos de biomassa em produtos de alto valor agregado, como combustíveis (bio-óleo e gás de síntese) e químicos, que usualmente são obtidos a partir do petróleo (SHEN *et al.*, 2015). Ao longo dos anos, diferentes matérias-primas tais como pneus e plásticos foram empregadas no processo de pirólise para a produção de bio-óleo (MIANDAD *et al.*, 2017; ODEJOBI *et al.*, 2020). No entanto, a biomassa se mostra como melhor opção por ser um recurso renovável e abundante (MURUGAN *et al.*, 2015; WANG & LUO, 2016).

Os processos de pirólise são classificados em função da taxa e do tempo de aquecimento, bem como da temperatura final, conforme apresentado na Tabela 2.

Tipo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (°C)	Produtos
Rápida	< 2 s	Muito alta	500	Bio-óleo
Flash	< 1 s	Alta	<650	Bio-óleo, químicos e gás
Ultrarrápida	0,5 s	Muito alta	1000	Químicos e gás
Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo
Hidropirólise	< 10 s	Alta	<500	Bio-óleo
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão
Convencional	5 – 30 min	Baixa	600	carvão, bio-óleo e gás

Tabela 2. Tipos de pirólise.

Fonte: Adaptado de Zaman *et al.*, 2017.

As pirólises rápida e convencional (ou lenta) diferem, principalmente, na taxa e no tempo de aquecimento. Na pirólise convencional são aplicadas baixas taxas de aquecimento, geralmente entre 0,1 e 1 °C/s, tempo de residência na faixa de 5 a 30 minutos, e temperaturas

em torno de 600 °C para a produção de biocombustíveis sólidos (biocarvão), líquidos e gasosos em pequenas quantidades (ELKHALIFA *et al.*, 2019).

A pirólise rápida caracteriza-se pela obtenção de biocombustíveis em condições de tempo de residência menor do que 2 segundos, taxas de aquecimento superiores a 100 °C/s e temperaturas em torno de 500 °C, em atmosfera isenta de oxigênio. Ao mesmo tempo em que são alcançados rendimentos entre 50 a 75% de bio-óleo bruto, o referido processo tem como produtos secundários, gases não condensáveis e carvão (JALALIFAR *et al.*, 2020).

Diversos compostos químicos podem ser obtidos a partir da pirólise rápida, através de reações de decomposição da biomassa, que são classificadas em primárias e secundárias. As reações primárias originam produtos diretamente da pirólise rápida, já as secundárias, utilizam como reagentes, os produtos em fase gasosa obtidos nas reações primárias (SUPRIYANTO *et al.*, 2020). O principal produto da pirólise rápida da biomassa é o bio-óleo, sendo, portanto, formado por moléculas oriundas da decomposição térmica de componentes presentes na biomassa, tais como hemicelulose, celulose e lignina (OSORIO, 2017). Segundo Alvarez-Chavez *et al.* (2019), a maximização da qualidade do bio-óleo deve levar em consideração um elevado poder calorífico e baixos teores de enxofre e oxigênio. Para isto, devem ser avaliados os principais parâmetros operacionais da pirólise rápida, tais como o tamanho da partícula e o tipo da biomassa utilizada, a temperatura do processo e a presença de catalisadores.

## 4 | PRINCIPAIS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA PIRÓLISE RÁPIDA

### 4.1 Tipo de Biomassa e Tamanho das Partículas

A biomassa consiste numa fonte de energia renovável, geralmente baseada em materiais orgânicos derivados de organismos vivos (KUMAR *et al.*, 2020). Ela pode ser aproveitada tanto para a produção de energia, através da combustão indireta para produzir calor, como na conversão em biocombustíveis e compostos de alto valor agregado, através de rotas termoquímicas ou bioquímicas (DHYANI & BHASKAR, 2017). O termo biomassa, aplicado à pirólise, abrange desde resíduos industriais e florestais até resíduos domésticos, a exemplo das cascas e sementes de frutos descartados pelas indústrias alimentícias, resíduos sólidos orgânicos obtidos a partir do lodo de esgoto, resíduos florestais provenientes de plantas como galhos e folhas secas, entre outros (BAR-ON *et al.*, 2018; KAN *et al.*, 2020).

A biomassa lignocelulósica apresenta uma estrutura complexa, composta principalmente por celulose (40-50%), hemicelulose (20-40%) e lignina (16-33%), além de extrativos, compostos por taninos, ácidos graxos e resinas (0-15%) e quantidades traços de sais inorgânicos, cujos teores variam em função do tipo de biomassa, conforme apresentado na Tabela 3 (BHOI *et al.*, 2020; ISAHAK *et al.*, 2012).

<b>Biomassa</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>
Madeira	25–30	35–50	20–30
Palha de trigo	15–20	33–40	20–25
Bagaço de cana	23–32	19–24	32–48
Casca de avelã	42,9	28,8	30,4
Casca de azeitona	48,4	24	23,6
Espiga de milho	15	50,5	31
Resíduo de chá	40	30,20	19,9
Casca de noz	52,3	25,6	22,7
Casca de amêndoa	20,4	50,7	28,9
Resíduos de banana	14	13,2	14,8
Palhas de arroz	18	32,1	24

Tabela 3. Teores de celulose, hemicelulose e lignina em diferentes biomassas.

Fonte: Adaptado de Zaman *et al.*, 2017.

O tipo de biomassa pode influenciar diretamente nos produtos obtidos através da pirólise rápida, uma vez que a decomposição térmica de cada constituinte da biomassa pode levar à formação de diferentes produtos. Por exemplo, biomassas com elevados teores de celulose e hemicelulose, como espiga de milho e casca de amêndoas contribuem para a formação de bio-óleo, enquanto que biomassas ricas em lignina, como a casca de noz e casca de azeitona, favorecem a formação de carvão (KAN *et al.*, 2020).

O tamanho das partículas da biomassa é um outro parâmetro que interfere na transferência de massa e calor, na cinética de reação e transição de fase, no processo de pirólise rápida (BHOI *et al.*, 2020). Partículas menores se decompõem com mais facilidade e em menor tempo, em consequência do aumento das taxas de transferência de massa e calor, o que não se verifica para as partículas maiores, que demandam mais tempo para absorção de calor e posterior decomposição, favorecendo a formação de carvão. De modo geral, a partícula da biomassa deve ser suficientemente pequena para permitir que seu aquecimento seja uniforme, que no caso da produção de bio-óleo, o tamanho ideal se encontra entre 0,6 mm e 1,25 mm (BHOI *et al.*, 2020). Segundo Dai *et al.* (2020), partículas cujos tamanhos sejam inferiores a 0,5 mm não apresentam resistência interna à transferência de calor.

Salehi *et al.* (2011) estudaram os efeitos do tamanho das partículas, do tempo de residência e da temperatura na qualidade do bio-óleo produzido a partir da pirólise da serragem. Eles observaram que, com o aumento do tamanho das partículas, houve uma redução no rendimento do biocombustível, o que foi justificado pela baixa taxa de aquecimento. Também usando serragem, Suriapparao *et al.* (2017) estudaram os efeitos do tamanho das partículas da biomassa na pirólise rápida. Os autores observaram que o rendimento de compostos fenólicos e hidrocarbonetos lineares diminuiu, enquanto que

a produção de gases como CO e CO<sub>2</sub> aumentou, conforme o tamanho das partículas aumentava. No mesmo estudo foi relatado que o maior rendimento de aromáticos foi obtido com partículas de tamanho médio (362,5 e 512,5 µm).

Desta forma, além do tamanho das partículas e do tipo de biomassa, alguns parâmetros associados às condições do processo, como a temperatura e uso de catalisadores, também irão exercer influência na qualidade e no rendimento do bio-óleo obtido pela pirólise rápida (KUMAR *et al.*, 2020).

## 4.2 Temperatura

A temperatura influencia na distribuição dos produtos obtidos pela pirólise rápida (bio-óleo, biocarvão e gás de síntese), bem como na composição do bio-óleo, uma vez que os principais constituintes da biomassa se degradam em diferentes faixas de temperatura. A decomposição da hemicelulose, por exemplo, ocorre em temperaturas entre 200 °C e 350 °C, enquanto a maior perda de massa da celulose e lignina ocorre em, aproximadamente, 330-370 °C e 370-400 °C, respectivamente (KAN *et al.*, 2020; KUMAR, *et al.*, 2020).

Através dos resultados obtidos de análises térmicas diferenciais e termogravimétricas, é possível constatar que a perda de massa da biomassa, em função da temperatura, é dividida em três etapas: (i) evaporação da umidade; (ii) decomposição da biomassa e (iii) degradação lenta de compostos orgânicos e inorgânicos, originando o carvão (LI *et al.*, 2013; KUMAR, *et al.*, 2020). A segunda etapa é definida como zona pirolítica ativa, cujo a temperatura inerente a esse processo é considerada como a temperatura ideal para a pirólise (KUMAR, *et al.*, 2020).

Normalmente, o rendimento máximo do bio-óleo é obtido em temperaturas entre 400 °C e 550 °C. Acima de 600 °C, o bio-óleo e carvão são convertidos em produtos gasosos, devido a predominâncias de reações secundárias de craqueamento (LI *et al.*, 2007). Hanif *et al.* (2016) relataram que a temperatura de pirólise influencia no rendimento de bio-óleo, biocarvão e gás de síntese. Eles conduziram a pirólise de uma mistura de resíduo de algodão, esterco de vaca e microalgas, em uma faixa de temperatura entre 400 °C e 600 °C. Os rendimentos máximos de biocarvão (91 % em massa), bio-óleo (48 % em massa) e gás de síntese (22 % em massa) foram obtidos nas temperaturas de 400 °C, 551 °C e 600 °C, respectivamente.

Sukiran *et al.* (2016) estudaram a produção de bio-óleo a partir da biomassa resultante do processamento do óleo de palma (folhas, troncos e cachos vazios), e investigaram a influência da temperatura na distribuição de produtos na pirólise rápida. O processo foi conduzido em uma faixa de temperatura entre 400 °C e 600 °C. Os autores observaram a produção majoritária do biocarvão (cerca de 44,6% em massa) ao conduzir os experimentos a 400 °C. Com a elevação da temperatura para 500 °C, foi observado um aumento no rendimento de bio-óleo (47,7 % em massa). À 600 °C, a produção de biocarvão decresceu significativamente, de 44,6 % para 18,7 %.



Gomez *et al.* (2017) examinaram o efeito de diferentes temperaturas (450, 480, 510 e 550 °C) na pirólise rápida da biomassa, utilizando cascas de colza, a fim de avaliar seu efeito sobre a distribuição de produtos obtidos. O maior rendimento de bio-óleo obtido (acima de 41,39 % em massa) foi na temperatura de 450 °C. À 480 °C, embora o rendimento tenha sido mais baixo (39,65 % em massa), o bio-óleo obtido apresentou menor teor de umidade e maior HHV.

Desta forma, é possível observar que a temperatura reacional influencia na obtenção do bio-óleo, sendo que temperaturas baixas a moderadas favorecem a sua formação, enquanto temperaturas elevadas proporcionam baixo rendimento desse biocombustível, favorecendo a produção do gás de síntese. De acordo com BHOI *et al.*, (2020), a temperatura operacional e o tipo de biomassa definem o rendimento do bio-óleo, enquanto os catalisadores definem as suas propriedades, tais como o teor de hidrocarbonetos, a acidez e a viscosidade.

### 4.3 Catalisador

Um dos maiores desafios da pirólise rápida da biomassa é limitar a formação de produtos oxigenados e ácidos carboxílicos, presentes no bio-óleo, a fim de aumentar a qualidade desse biocombustível. O uso de catalisadores é uma forma de melhorar as propriedades do bio-óleo e favorecer a formação de hidrocarbonetos, viabilizando o seu uso como combustível (BHOI, *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2020).

Os catalisadores envolvidos na pirólise estão susceptíveis a desafios quanto à sua aplicação. Numerosas reações se processam de forma sequencial ou simultânea, durante a conversão da biomassa em bio-óleo. Sharifzadeh *et al.* (2019) enumeraram alguns desses desafios, dentre os quais levam-se em consideração a composição do bio-óleo. O catalisador deve ser capaz de converter seletivamente um numeroso contingente de espécies químicas resultando na geração de baixos níveis de subprodutos que possam depreciar a qualidade do biocombustível produzido. O mesmo também deve ser adaptável a mudanças transcorridas durante a decomposição da biomassa, sendo sua performance sujeita às condições do processo (temperatura, tipo de reator, pH do meio). Além disso, os catalisadores promissores para pirólise devem exibir características tais como boa estabilidade, alta seletividade a produtos desejáveis, baixo consumo de hidrogênio (reações de hidrogenoxigenação e hidrogenação), além de baixo custo. Segundo Zheng *et al.* (2016), a natureza, força e densidade dos sítios (ácidos ou básicos), seletividade de forma e tamanho dos poros também devem ser levados em consideração no momento da escolha e síntese de catalisadores para pirólise rápida.

O uso de catalisadores na pirólise pode ser feito através de estratégias *in-situ* e *ex-situ*. Na catálise *in-situ*, o catalisador é misturado à biomassa, enquanto na *ex-situ*, o catalisador é adicionado à biomassa a jusante, de modo que os vapores produzidos durante a pirólise passem através do leito do catalisador (KUMAR *et al.*, 2020). Segundo

Arabiourrutia *et al.* (2020), o método *ex-situ* é mais vantajoso, uma vez que apresenta capacidade de otimização da temperatura de forma independente das condições adotadas no processo de pirólise, tem a possibilidade de implementação de pré-tratamentos para a biomassa, minimiza a desativação por depósito de carbonáceos e permite a fácil recuperação e regeneração do catalisador.

Normalmente, os catalisadores utilizados na pirólise rápida da biomassa são baseados em óxidos metálicos, zeólitas e metais suportados em zeólitas. Thangalazhy *et al.* (2018) utilizaram o óxido de cálcio como catalisador na pirólise rápida de resíduos de processamento de frutas, e observaram um aumento de cerca de 15% no rendimento de bio-óleo, e de 23% do poder calorífico do biocombustível produzido. Stefanidis *et al.* (2016) utilizaram MgO como catalisador e verificaram que houve uma eficiência na redução do conteúdo de oxigenados presentes no bio-óleo, cujo desempenho foi equiparado ao das zeólitas sintéticas, como a ZSM-5.

Kurnia *et al.* (2018) utilizaram as zeólitas HFerrierite, H-Mordenite, H-ZSM-5, H-Beta and H-USY na pirólise rápida da biomassa e relataram que a estrutura, tamanho dos poros e acidez da zeólita impactam na distribuição dos produtos, formação de coque e na desoxigenação do bio-óleo. Os autores observaram que a zeólita H-ZSM-5 forneceu um maior rendimento de bio-óleo, ao mesmo tempo que a maior seletividade para hidrocarbonetos monoaromáticos foi alcançada com a zeólita H-Beta. Ren *et al.* (2021) investigaram o efeito do tipo de zeólita na composição do bio-óleo obtido pela pirólise rápida, e constataram que o uso da zeólita HZSM-5 proporcionou um maior rendimento em aromáticos monocíclicos, enquanto a DS-HZSM-5 apresentou maior rendimento em relação aos aromáticos policíclicos.

Os catalisadores bimetálicos também exibem atividade na pirólise rápida da biomassa, melhorando as propriedades do bio-óleo produzido, tais como umidade, viscosidade, acidez e conteúdo de oxigenados (OH *et al.*, 2020). É comum encontrar trabalhos empregando catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas, a exemplo de Xu *et al.* (2019), que utilizaram o catalisador bimetálico Zn-Fe associado à zeólita HZSM-5. Eles observaram a redução na produção de oxigenados, tais como fenóis, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, indicando que o catalisador bimetálico usado tem potencial de desoxigenação. Kumar *et al.* (2019) examinaram os efeitos de catalisadores mono e bimetálicos (Cu e Ni) suportados em zeólita (ZSM-5) na produção de hidrocarbonetos durante o aprimoramento do bio-óleo na pirólise *ex-situ*, utilizando pinhal como biomassa. Ao utilizar os catalisadores suportados, foi observado um menor percentual de oxigenados no bio-óleo produzido e o uso do CuNi/Zeólita levou a um maior percentual de hidrocarbonetos no biocombustível.

## 5 | CONCLUSÃO

O presente trabalho analisou os principais parâmetros que influenciam na pirólise rápida da biomassa, para a produção de bio-óleo. A composição da biomassa é um fator determinante na qualidade do bio-óleo obtido, uma vez que as biomassas ricas em hemicelulose e celulose, com tamanho de partículas entre 0,6 mm e 1,25 mm, tendem a elevar o rendimento de bio-óleo. A temperatura operacional também é um fator importante, visto que a decomposição das frações de celulose, hemicelulose e lignina diferem entre si, em função da temperatura. Dessa forma, a temperatura influencia na distribuição dos produtos obtidos (bio-óleo, biocarvão e gás de síntese) e, normalmente, o rendimento máximo do bio-óleo é obtido em temperaturas entre 400 °C e 550 °C. Por outro lado, os catalisadores baseados em zeólitas e óxidos definem as propriedades do bio-óleo, tais como o teor de hidrocarbonetos, a acidez e a viscosidade. Além disso, limitam a formação de produtos oxigenados e ácidos carboxílicos, viabilizando seu uso como combustível.

## REFERÊNCIAS

ABAS, N., KALAIR, A., KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, v. 69, p. 31–49, 2015.

ALVAREZ-CHAVEZ, B., GODBOUT, S., PALACIOS-RIOS, J., LE ROUX, É., RAGHAVAN, V. Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review. **Biomass and Bioenergy**, v. 128, p. 1-15, 2019.

ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41–79, 2016.

ARABIOURRUTIA, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ALVAREZ, J.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Waste tyre valorization by catalytic pyrolysis – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.129, p.1-24,2020.

ATES, F., ISIKDAG, M. Evaluation of the role of the Pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GUMS. **Energy Fuels**, v.22, p.1936–1943,2008.

BALOGH, H., NIZAMUDDIN, S., SIDDIQUI, M., RIAZ, S., JATOI, A., DUMBRE, D., GRIFFIN, G. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n.4, p. 5101–5118,2018.

BAR-ON, Y. M., PHILLIPS, R., MILO, R. The biomass distribution on Earth. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 25, p. 6506–6511,2018.

BHOI, P.R.; OUEDRAOGO, A.S.; SOLOIU, V; QUIRINO, R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 121, p.1-13,2020.

DHYANI, V., BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716 ,2018.

ELKHALIFA, S., AL-ANSARI, T., MACKEY, H. R., & MCKAY, G. Food waste to biochars through pyrolysis: A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 144, p. 310–320,2019.

GOMEZ, N., BANKS, S., NOWAKOWSKI, D., ROSAS, J., CARA, J., SÁNCHEZ, M., BRIDGWATER, A. Effect of temperature on product performance of a high ash biomass during fast pyrolysis and its bio-oil storage evaluation. **Fuel Processing Technology**, v.172, p.97-105,2017.

HANIF, M., CAPAREDA, S., IQBAL, H., ARAZO, R., BAIG, M. Effects of Pyrolysis Temperature on Product Yields and Energy Recovery from Co-Feeding of Cotton Gin Trash, Cow Manure, and Microalgae: A Simulation Study. **PLOS ONE**, v. 11, n.4, p.1-11,2016.

HOOK, M., TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change: a review. **Energy Policy**, v.52, p.797-809,2013.

ISAHAK, W., HISHAM, M., YARMO, M., HIN, T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.8, p. 5910-5923,2012.

JALALIFAR, S.; ABBASSI, R.; GARANYA, V.; SALEHI, F.; PAPARI, S.; HAWBOLDT, K.; STREZOV, V. CFD analysis of fast pyrolysis process in a pilot-scale auger reactor. **Fuel**, v.273,2020.

KAN, T., STREZOV, V., EVANS, T., HE, J. KUMAR, R., LU, Q. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.134, p.1-24,2020.

KUMAR, B., BHARDWAJ, N., AGRAWAL, K., CHATURVEDI, V., VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, v.199, p.1-19,2020.

KUMAR, R., STREZOV, V., KAN, T., WELDEKIDAN, H., HE, J., JAHAN, S. Investigating the effect of mono and bimetallic/zeolite catalysts on hydrocarbon production during bio-oil upgrading from ex-situ pyrolysis of biomass. **Energy & Fuels**, v.34, n.1, p. 389–400,2019.

KUMAR, R., STREZOV, V., WELDEKIDANA, H., HEA, J., SINGH, S., KAN, T., DASTJERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.123, p.1-31,2020.

KURNIA, I., KARNJANAKOM, S., BAYU, A., YOSHIDA, A., RIZKIANA, J., PRAKOSO, T., GUAN, G. In - situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of lignin over high aluminum zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 167, p. 730–737, 2017.

LENG, L., LI, H., YUAN, X., ZHOU, W., HUANG, H. Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: A review. **Energy**, v.161, p. 214–232, 2018.

LI, F., YAN, R., XIAO, B., WANG, X., YANG, H. Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. **Energy Fuels**, v.21, p.2398–2407,2007.

LI, L., ROWBOTHAM, J., GREENWELL, C., DYER, P. In New and future developments in catalysis: catalytic biomass conversion. An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: versatile techniques for biomass conversion. Amsterdam: Elsevier,2013, p. 173-208.

MIANDAD, R., BARAKAT, M., ABURIAZAIZA, A., REHAN, M., ISMAIL, I., NIZAMI, A. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 239–252,2017.

MOSTAFAZADEH, A., SOLOMATNIKOVA, O., DROGUI, P., TYAGI, R. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. **Biomass Conversion and Biorefiner**, v. 8, n.3, p. 739–773,2018.

MURUGAN, S., GU, S. Research and development activities in pyrolysis – Contributions from Indian scientific community – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.46, p.282–295,2015.

ODEJOBI, O., SANDA, O., ABEGUNRIN, I. O., OLADUNNI, A., SONIBARE, J. Production of pyrolysis oil from used tyres and the effects of pyrolysis oil-gasoline blends on the performance of a gasoline-powered electric generator. **Scientific African**, v.10, p.1-1,2020.

OH, S., LEE, J. H., CHOI, I., CHOI, J. Enhancement of bio-oil hydrodeoxygenation activity over Ni-based bimetallic catalysts supported on SBA-15. **Renewable Energy**, v.149, p.1-10,2019.

OSORIO, J., CHEJNE, F. Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor at Pilot Plant from Sugarcane Bagasse by Catalytic Fast Pyrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, v.10, n.1, p. 1-9, 2017.

PRAJITNO, H., INSYANI, R., PARK, J., RYU, C., KIM, J. Non-catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil in supercritical ethanol and combustion behavior of the upgraded oil. **Applied Energy**, v. 172, p.12–22, 2016.

REN, X.; CAI, H.; ZHANG, Q.; ZHANG, D.; LIN, X. Evaluation of zeolite catalysts on product distribution during sweet sorghum bagasse catalytic pyrolysis. **Energy**, v.214, p.1-10,2021.

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Bio-oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. **Energy Fuels**, v. 25, n.9, p.4145–4154,2011.

SHARIFZADEH, M., SADEQZADEH, M., GUO, M., BORHANI, T., MURTHY KONDA, N., GARCIA, M., SHAH, N. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 71, p. 1–80, 2019.

SHEN, D., JIN, W., HU, J., XIAO, R., LUO, K. An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.51, p.761–774,2015.

STEFANIDIS, S., KARAKOULIA, S., KALOGIANNIS, K. G., ILIOPOULOU, E., DELIMITIS, A., YIANNOULAKIS, H., TRIANTAFYLIDIS, K. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.196, p. 155–173,2016.

SUKIRAN, M., LOH, S., BAKAR, N. Production of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Oil Palm Biomass using Fluidised Bed Reactor. **Journal of Energy Technologies and Policy**, v.6, n.9, p.53-62,2016.

SUN, T., ZAI FENG, L., ZHANG, Z., WANG, Z., YANG, S., YANG, Y., WANG, X., LIU, S., ZHANG, Q., LEI, T. Fast corn stalk pyrolysis and the influence of catalysts on product distribution. **Bioresource Technology**, v.301, p.1-9,2020.

SUPRIYANTO, D., YLITERVO, P., DOU, J., SIPPONEN, M., RICHARDS, T. Identifying the primary reactions and products of fast pyrolysis of alkali lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 151, p.1-9,2020.

SURIAPPARAO, V.; R, VINU. Effects of Biomass Particle Size on Slow Pyrolysis Kinetics and Fast Pyrolysis Product Distribution. **Waste and Biomass Valorization**, v.9, n.3, p.465–477,2017.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S., CHONG, Y., NG, H., LEE, L., GAN, S. Effect of oxide catalysts on the properties of bio-oil from in-situ catalytic pyrolysis of palm empty fruit bunch fiber. **Journal of Environmental Management**, v.247, p.38–45,2019.

WANG, S., LUO, Z. Pyrolysis of Biomass.1. ed. Walter de Gruyter GmbH & Co KG .5 de dez. de 2016,268 p.

XU, J., LIAO, Y., LIN, Y., MA, X., ZHAOSHENG, Y. Study on catalytic pyrolysis of eucalyptus to produce aromatic hydrocarbons by Zn-Fe Co-Modified HZSM-5 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.139, p.96-103,2019.

ZAMAN, C., PAL, K, YEHYE, W., SHAH, S., ADEBISI, G., RAFIQUE, E., JOHAN, R. Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste.**Interchopen**, p.3-36,2017.

ZHENG, A., JIANG, L., ZHAO, Z., HUANG, Z., ZHAO, K., WEI, G., LI, H. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass for aromatic production: chemistry, catalyst and process. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 6, n.3, p.1-18,2016.

## UMA REVISÃO SOBRE A OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE EFLUENTES DO PROCESSAMENTO DA MANDIOCA GERADOS NO BRASIL

*Data de aceite: 27/09/2021*

### **Renata Carvalho Costa**

Universidade Federal de Alfenas, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia  
Alfenas – Minas Gerais  
<https://orcid.org/0000-0002-5640-0682>

### **Márcio Daniel Nicodemos Ramos**

Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais  
Itajubá – Minas Gerais  
<https://orcid.org/0000-0001-5005-2384>

### **André Aguiar**

Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Recursos Naturais  
Itajubá – Minas Gerais  
<https://orcid.org/0000-0001-6068-5337>

**RESUMO:** O processamento da mandioca gera elevado volume de efluentes, sendo que seu descarte indevido pode acarretar graves problemas ambientais. Com isso, tem-se buscado alternativas para usá-lo como matéria-prima para obter produtos de valor agregado ao invés de apenas tratá-lo para disposição no meio ambiente. Nesse sentido, o presente trabalho consistiu em um levantamento a respeito da produção de biocombustíveis a partir de efluentes de processamento da mandioca (EPM) gerados no Brasil. Foi possível constatar que o EPM tem elevada concentração de carboidratos, além de nutrientes. Alguns estudos dos últimos 10 anos reportaram produção de etanol, mas inferior ao que é obtido com o caldo de cana-

de-açúcar. A maioria das pesquisas tem focado na produção de biogás, o qual já vem sendo utilizado como substituto (parcial) da lenha usada em caldeiras da própria indústria, acarretando ganho econômico e ambiental. O EPM também pode ser convertido em bio-hidrogênio, tendo sido estudados diferentes reatores para otimizar sua produção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente de processamento da mandioca, manipueira, etanol, biogás, bio-hidrogênio.

### A REVIEW ON OBTAINING BIOFUELS FROM CASSAVA PROCESSING WASTEWATERS GENERATED IN BRAZIL

**ABSTRACT:** Cassava processing generates a high volume of effluents, and its improper disposal can cause serious environmental problems. Thus, alternatives have been sought to use it as a raw material to obtain value-added products instead of just treating it for disposal in the environment. In this sense, the present work consisted of a survey on the production of biofuels from cassava processing wastewaters (CPWW) generated in Brazil. It was possible to verify that CPWW has a high concentration of carbohydrates, in addition to nutrients. Studies published in the last 10 years obtained ethanol production, but still lower than that with sugarcane juice. Most research has focused on the production of biogas, which is already being used as a (partial) substitute fuel for firewood used in boilers of the own industry, resulting in economic and environmental gains. CPWW can also be converted into biohydrogen, and different reactors are being studied to optimize its production.

**KEYWORDS:** Cassava processing wastewater, manipueira, ethanol, biogas, biohydrogen.

## 1 | INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), também conhecida no país como aipim ou macaxeira, é um arbusto lenhoso perene da família Euphorbiaceae (MOMBO et al., 2017; SILVA et al., 2018). É uma raiz tuberosa que pode ser cultivada em ambientes secos e pobres em nutrientes, dispensando uma manutenção substancial para o seu cultivo (MOMBO et al., 2017; ZHANG et al., 2016). O Brasil se destaca na sua produção, tendo colhido 18,9 milhões de toneladas em 2019, que corresponde a um valor bruto de produção de R\$ 9,23 bilhões (COÊLHO e XIMENES, 2020).

A parte da planta de maior interesse comercial é a raiz, a qual contém de 85 a 88% de amido em base seca, além de outros constituintes como proteínas e sais minerais (OLIVEIRA et al., 2007). A mandioca é uma excelente fonte de energia para alimentação humana e animal, servindo de matéria-prima para diversos produtos, principalmente dois deles. Sua farinha é produzida a partir de raízes trituradas e depois torradas, enquanto a fécula é extraída após trituração, adição de água e centrifugação, seguida de secagem (SILVA et al., 2018; ZHANG et al., 2016).

O Efluente do Processamento da Mandioca (EPM) é o resíduo líquido proveniente da mandioca para a produção tanto de farinha de mesa quanto da fécula (ZHANG et al., 2016). Ao ser proveniente da produção de farinha, o EPM é chamado comumente no Brasil de manipueira. O EPM é tóxico por possuir substâncias cianogênicas e tem elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (CONCEIÇÃO et al., 2013; ARAÚJO et al., 2014; SILVA et al., 2018), uma forma de mensurar a concentração de matéria orgânica biodegradável. A quantidade de efluente varia conforme a indústria. Por exemplo, casas de farinha no Nordeste podem gerar de 280 a 400 L de manipueira a partir de uma tonelada de mandioca (ARAÚJO et al., 2014; SOUZA et al., 2015). Para o efluente de fecularia, o volume por tonelada de mandioca processada é esperado ser maior devido à adição de água para extrair o amido. Os EPMS podem também conter uma parcela de águas residuárias das etapas iniciais de lavagem das raízes (ARAÚJO et al., 2014; LEITE et al., 2016).

Atualmente, esse efluente é disposto majoritariamente em lagoas de estabilização, porque é barato, além de não necessitar de mão-de-obra especializada. Todavia, esse tratamento possibilita a indevida infiltração do líquido no solo, podendo contaminar lençóis freáticos e aquíferos. Adicionalmente, gera odor desagradável e problemas de saúde por atrair insetos vetores de patogenicidades (CONCEIÇÃO et al., 2013).

Ao invés de dispor o EPM em lagoas, sua composição permite sua conversão em combustíveis, como etanol, biogás e bio-hidrogênio por meio de rotas biotecnológicas. Estudos para a produção de biocombustíveis a partir desse efluente têm aumentado, pois a procura por fontes renováveis de energia é uma abordagem atual e necessária,



principalmente aquelas provenientes de biomassas residuais, como é o caso do EPM (CONCEIÇÃO et al., 2013; ZHANG et al., 2016).

O presente trabalho teve como propósito levantar as características desse efluente agroindustrial gerado no Brasil, e principalmente os dados a respeito do seu uso como matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Para isso, foi feita uma consulta à literatura a partir de artigos científicos, monografias e trabalhos de congresso sobre a utilização de EPM para produzir biocombustíveis.

## 2 | LEVANTAMENTO SOBRE A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE EPM

Na Tabela 1 consta a composição em carboidratos além de outros parâmetros relevantes do EPM. As concentrações variam, pois os efluentes são gerados em diferentes empresas (de diferentes portes) que geram produtos variados (por exemplo, farinha ou fécula) e com distintas operações unitárias envolvidas. Apesar disso, constata-se que o EPM possui elevada concentração de carboidratos, matéria orgânica (reportada como demanda química de oxigênio – DQO), além de quantidades significativas de nitrogênio e fósforo. Seu pH é geralmente abaixo de 7 devido à presença de ácidos orgânicos (AMORIM, 2012; BATISTA, 2014; MAÑUNGA et al., 2019).

Origem do resíduo	Açúcar total (g.L <sup>-1</sup> )	pH	DQO (g.L <sup>-1</sup> )	Nitrogênio (g.L <sup>-1</sup> )	Fósforo (g.L <sup>-1</sup> )	Referência
Taquarana – AL	37,5	5,5	66,2	1,26	-	AMORIM (2012)
Toledo – PR	11,8	4,1-5,3	11,8	0,28 (NKT)	-	ANDREANI (2012)*
não informado	6,4	4,1-6,1	11,8	-	-	ANDREANI et al. (2019)*
não informado	-	4,4- 6,4	10,3	0,25 (NKT)	-	ARAÚJO et al. (2018)*
Maceió – AL	25,6	4,3	5,6	2,62	0,05	BATISTA (2014)
não informado	5,1	-	-	-	-	BATISTA et al. (2018)*
Araras – SP	20	5,2	95,3	-	-	CHOGI et al. (2020)
Toledo – PR	3,1	-	9,1	0,15	0,03	CORBARI et al. (2019)*
Cascavel – PR	-	4,4	15,7	-	-	KUCZMAN et al. (2011)
PR	7,6 (AM)	5,9	-	-	-	KUPSKI (2018)
não informado	0,5	3,7	2,7	0,02 (NAM)	-	MAÑUNGA et al. (2019)
Sapé – PB	8,1 (AR)	3,9	101,4	3,14%	-	MONTEIRO (2015)
Feira Nova – PE	-	3,8	-	-	-	SANTANA et al. (2017)
Stá. Maria da Serra - SP	1,96%; 6,3% (AM)	5,6	-	-	-	SUMAN et al. (2011)

PR	4,2	-	6,8	0,001 (NKT)	-	TONELLO et al. (2018)*
Toledo – PR	2,1	3,9-4,8	8,15	0,21	0,03	TORRES et al. (2017)*

\*Média das amostras; AM: Amido; AR: açúcar redutor; NKT: Nitrogênio Kjeldahl Total; NAM: Nitrogênio amoniacal.

Tabela 1 – Dados de composição do EPM.

Devido à sua composição, estudos recentes têm avaliado o EPM como matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Na Tabela 2 estão relatados os principais resultados de pesquisas que objetivaram a produção biotecnológica de etanol, butanol, biogás e bio-hidrogênio a partir de EPM.

Biocatalisador	Resultados	Referência
Etanol		
CB	• 2647,9 mg.L <sup>-1</sup> .	CHOGI et al. (2020)
Sc	• 4 g.L <sup>-1</sup>	KUPSKI (2018)
Sc	• 417,6 L.d <sup>-1</sup> de álcool 70%.	SANTANA et al. (2017)
Sc	• 3,14 a 4,08% (v/v).	SUMAN et al. (2011)
LRA	• 0,097 a 0,924 g.L <sup>-1</sup> .	TORRES et al. (2017)
Butanol		
LRA	• 134,3 a 1529,2 mg.L <sup>-1</sup> .	TORRES et al. (2017)
CB	• 1131,7 mg.L <sup>-1</sup> .	CHOGI et al. (2020)
Biogás		
LRA	• 0,03 a 0,31 L.g <sup>-1</sup> DQO consumida. • 0,03 a 0,22 L CH <sub>4</sub> .g <sup>-1</sup> DQO consumida.	ARAÚJO et al. (2018)
RS	• 0,005 a 0,012 L CH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .	BATISTA et al. (2018)
LLA	• 0,41 a 0,65 L.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> .	KUCZMAN et al. (2011)
LLA	• 0,131 a 0,430 L.L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> . • 0,368 a 0,907 L.g <sup>-1</sup> DQO consumida.	KUCZMAN et al. (2014)
LP; LS	• 1,41% mol.mol <sup>-1</sup> de metano.	MONTEIRO (2015)
LLA	• 1446,034 m <sup>3</sup> .d <sup>-1</sup> .	VENTURIN (2017)
Bio-H <sub>2</sub>		
LRA	• 2,2 e 2,9 L H <sub>2</sub> .d <sup>-1</sup> . • 0,6 e 0,8 L H <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> Carb.	ANDREANI (2012)
FN; LRA	• 0,3 a 1,5 mol H <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> Carb. • 0,3 a 0,7 L H <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> .	ANDREANI et al. (2019)
LLA	• 0,005 a 0,012 L CH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .	BATISTA (2014)
LLA	• 0,13 a 1,91 mol H <sub>2</sub> .mol <sup>-1</sup> glicose. • 0,20 a 2,04 L.h <sup>-1</sup> .L <sup>-1</sup> .	AMORIM (2012)
RS	• 0,14 a 1,13 mol H <sub>2</sub> .mol <sup>-1</sup> glicose.	BATISTA et al. (2018)
FN; LRA	• 0,2 a 0,3 mol H <sub>2</sub> .mol <sup>-1</sup> Carb. • 0,23 a 0,55 L H <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> .	CORBARI et al. (2019)

LUASB	• 1,25 mol H <sub>2</sub> .mol <sup>-1</sup> Carb.	MAÑUNGA et al. (2019)
LLA	• 0,0005 a 0,27 L H <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .	NUNES e NETTO (2016)
LUASB	• 0,01 a 2,0 mmol H <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> DQO. • 0,03 a 2,1 L H <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> .	ROSA et al. (2016)
LRA	• 0,20 a 0,86 mmol H <sub>2</sub> .mol <sup>-1</sup> Carb. • 0,14 a 0,25 L H <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup> .	TORRES et al. (2017)
LRA	• 0,46 a 3,25 mol H <sub>2</sub> .kg <sup>-1</sup> Carb.	TONELLO et al. (2018)

CB: *Clostridium beijerinckii*; RS: Resíduo de suinocultura; LUASB: Lodo de reator anaeróbio de fluxo ascendente de alta eficiência; EB: Esterco bovino; Sc: *Saccharomyces cerevisiae*; LRA: Lodo de reator anaeróbio; LLA: Lodo de lagoa anaeróbia; LP: Lodo primário; LS: Lodo secundário; RS: Resíduo de suinocultura; FN: Inóculo obtido da fermentação natural do efluente; LBI: Lodo de biodigestor do tipo indiano;

Tabela 2 – Principais resultados da produção de biocombustíveis a partir de EPM.

Para a obtenção de etanol por fermentação alcoólica, o EPM deve passar por dois processos biológicos sequenciais: primeiramente o enzimático e depois o microbiano (fermentação), conforme mostra a Figura 1. A utilização de enzimas exógenas é requerida, como a  $\alpha$ -amilase (EC 3.2.1.1) e a glicoamilase (EC 3.2.1.3), pois a levedura *S. cerevisiae* não assimila diretamente o amido, somente açúcares fermentescíveis de baixa massa molecular são convertidos por ela em etanol (SAEED et al., 2018). Kupski (2018) estudou a hidrólise enzimática a 60°C em pH 4,5, fixando a concentração de  $\alpha$ -amilase (0,5 ml.L<sup>-1</sup>) e variando a concentração de glicoamilase (1, 1,5 e 2 mL.L<sup>-1</sup>). A maior concentração do segundo biocatalisador gerou maior produção de glicose (9,6 g.L<sup>-1</sup>), sendo utilizada na fermentação alcoólica. Suman et al. (2011), por sua vez, hidrolisaram enzimática com a  $\alpha$ -amilase Termamyl 120 L em pH 6,28, seguido pela adição da glicoamilase AMG 300 L em pH 4,5. Ao analisar a etapa de fermentação alcoólica, eles verificaram que porcentagens menores de levedura e temperaturas mais brandas (3% de levedura a 19 °C) interferiram positivamente no processo. A hidrólise ácida do EPM também tem sido avaliada, mas em outros estudos, utilizando o ácido sulfúrico como catalisador (SANTANA et al., 2017; CHOGI et al., 2020).

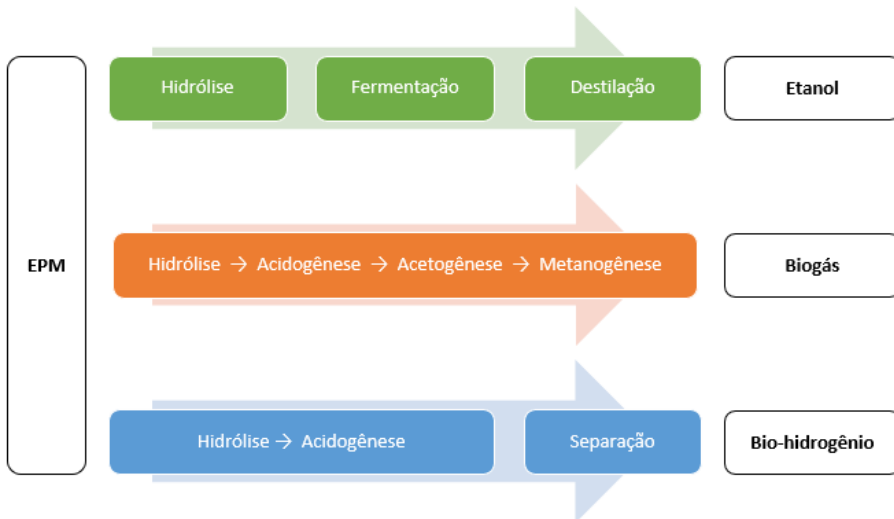


Figura 1 – Principais etapas de produção do etanol, biogás e bio-hidrogênio a partir do EPM.

Etanol também foi produzido como produto secundário da fermentação acetobutanólica de EPM. Chogi et al. (2020), por exemplo, ao comparar um isolado de *Clostridium beijerinckii* e três consórcios microbianos (efluente de suinocultura, lodo UASB da estação de tratamento de esgoto e esterco bovino), o primeiro foi o que apresentou maior produção de etanol e butanol. Reatores de leito fixo com diferentes materiais também foram avaliados (leito empacotado de polietileno reciclado de baixa densidade, leito ordenado de cilindros reciclados de polietileno de baixa densidade e hastes de bambu em disposição vertical). O reator com hastes de bambu foi o que possibilitou maior produção de ambos os combustíveis por fermentação acetobutanólica (TORRES et al., 2017).

É sabido que um estudo econômico é necessário para possibilitar a produção de biocombustíveis em larga escala. Santana et al. (2017) simularam a produção de etanol via fermentação alcoólica numa casa de farinha, a qual processa 20 ton de mandioca por dia. Os autores verificaram que é possível produzir  $417,6 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$  de álcool 70% a partir de 6000 L de efluente. Nesse processo, o custo com energia elétrica utilizada no refervedor seria de R\$ 246,71 por dia e a receita adquirida com o álcool 70% produzido seria de R\$ 19.293,12 por dia.

A produção do biogás consiste em diferentes etapas biológicas num único biorreator, conforme mostra a Figura 1. Na etapa de hidrólise, as enzimas são liberadas pelas próprias bactérias do consórcio microbiano, transformando compostos orgânicos mais complexos em moléculas simples. Na acidogênese, os produtos de hidrólise são convertidos em ácidos graxos voláteis, ácido láctico e álcoois. Em seguida, na fase de acetogênese, ocorre a oxidação dos ácidos orgânicos em substratos apropriados para os microrganismos metanogênicos como acetato. A metanogênese, por sua vez, é a etapa final no processo

de degradação anaeróbia (HORVÁTH et al., 2016).

Como a biodigestão anaeróbia do EPM pode gerar biogás (Tabela 2), diferentes parâmetros têm sido estudados a fim de maximizar sua produção. Embora não tenha sido possível fazer uma comparação entre os resultados aqui revisados, pois cada fonte quantifica os biocombustíveis e reporta os dados de maneira distinta, foi possível analisar a interferência dos parâmetros de processo. Monteiro (2015) avaliou a digestão anaeróbia do EPM por lodo secundário de uma estação de tratamento, variando a razão efluente/inóculo. Ao utilizar 80% de efluente, obteve-se maior eficiência do que utilizar concentrações menores, pois acarretou maior produtividade em menor tempo de retenção hidráulico (TRH). A fim de aumentar a produção de biogás, a adição de um complexo enzimático não detalhado durante a biodigestão anaeróbia também foi estudada. Percebeu-se que os biocatalisadores reduziram o TRH, fazendo com que os sistemas atingissem mais rapidamente seu auge produtivo de metano, embora nem sempre melhoraram o rendimento da biodigestão (Monteiro, 2015). Kuczman et al. (2011), por sua vez, perceberam que quanto menor o TRH, maior foi a produtividade de biogás. Consequentemente, com a diminuição do TRH, requer um reator de menor volume, o qual é interessante economicamente. Em um outro trabalho do mesmo grupo, utilizou-se um reator anaeróbio tubular horizontal com pedaços de bambu como suporte, obtendo-se remoções de DQO entre 67% e 88%, além da produção de biogás (KUCZMAN et al., 2014). Ao estudar um reator anaeróbio de leito fixo e fluxo contínuo, Araújo et al. (2018) produziram biogás com porcentagem de metano acima de 80% e conseguiram remover carga orgânica em mais de 90%.

Como o biogás de EPM possui elevada concentração de metano, alguns autores estudaram a economia gerada com a produção desse combustível. Venturin (2017) observou que uma farinheira que consumia 24 m<sup>3</sup> de lenha por dia na caldeira, ao utilizar o biogás gerado pela mesma diminuiu sua demanda para 10 m<sup>3</sup>.d<sup>-1</sup> de madeira. Prado (2018) fez uma análise econômica da produção de biogás e percebeu que em sete meses após a implantação de um biodigestor já seria possível obter lucro. Percebe-se assim que a queima desse combustível acarreta ganhos econômicos, além de ambiental, pois a biodigestão anaeróbia também é uma forma de tratamento do resíduo. O estudo de Chaves et al. (2019) analisou a viabilidade econômica da utilização de biogás de EPM em um sistema de co-geração. Esse sistema era composto de microturbinas e tinha como finalidade a recuperação de energia elétrica e térmica, obtendo um custo de produção de eletricidade de US\$ 0,16 / kWh e de energia térmica de US\$ 0,04.kWh<sup>-1</sup> com prazo de amortização de 1,3 anos.

O bio-hidrogênio, por sua vez, é um combustível produzido na fase acidogênica da biodigestão anaeróbia (Figura 1), sendo necessário inibir a metanogênese, pois essa última converte o H<sub>2</sub> em metano. Tal inibição pode ser induzida em valores de pH entre 5,5 e 6 (MONA et al., 2020). Como mostra a Tabela 1, poucos efluentes têm valor próximo a esse intervalo, sendo necessária uma correção de pH para a maioria deles. Outra maneira

de reduzir a conversão do bio-hidrogênio é eliminar as bactérias consumidoras do mesmo. Isso pode ser feito por meio de um pré-tratamento do inóculo. Todos os trabalhos aqui reportados, exceto Batista et al. (2018), trataram termicamente seus inóculos (geralmente amostras de lodo) com essa finalidade. Por meio de um planejamento fatorial misto, o efeito do pH e do pré-tratamento sob a produção de  $H_2$  foram estudados por Mañunga et al. (2019). As maiores produções foram obtidas por meio de um pré-tratamento químico em pH 5,4 e com pré-tratamento térmico em pH 5,0.

Diferentes tipos de reatores têm sido avaliados para a produção de bio-hidrogênio a partir de EPM (Figura 2). Reator anaeróbico de leito fixo tem se destacado, no qual a biomassa se encontra aderida a um material suporte que fica empacotado no interior do equipamento, como pode ser visualizado na região hachurada da Figura 2a. Andreani (2012), por exemplo, utilizou esse reator, avaliando o efeito de TRH e material suporte (hastes de bambu ou aparas de polietileno de baixa densidade). A produtividade máxima foi de  $2,9 \text{ L } H_2 \cdot d^{-1}$  em TRH de 4 h e com suporte de bambu. Em outro estudo, a taxa de carga orgânica foi avaliada simultaneamente às estratégias de inoculação (lodo anaeróbico tratado termicamente e água residuária fermentada naturalmente). O aumento da carga melhorou a produção volumétrica (de  $0,23$  para  $0,55 \text{ L } H_2 \cdot L^{-1} \cdot d^{-1}$ ) e o rendimento de  $H_2$  (de  $0,2$  a  $0,3 \text{ mol } H_2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Carb}$ ), pois aumentou-se a concentração de substrato. Ao comparar os consórcios microbianos, ambos foram eficientes, sendo o inóculo obtido da fermentação natural mais interessante por ser uma alternativa simples e econômica (CORBARI et al., 2019). Nos experimentos de Nunes e Netto (2016), o material suporte avaliado por eles foi argila expandida. A taxa de carregamento orgânico foi aumentada progressivamente de  $12$  a  $96 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$ , mantendo a DQO do efluente em  $4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e variando o TRH. O rendimento máximo de biocombustível foi de  $1,66 \text{ mol } H_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  glicose no TRH de 2 h. Reator de leito fluidizado (Figura 2b) também tem sido testados, o qual consiste da mobilidade da biomassa imobilizada devido ao fluxo do efluente (COSTA et al., 2012). Estudos observaram que maiores rendimentos de  $H_2$  foram obtidos em menor TRH, sendo que em 1 e 2 h foram produzidos  $2,04 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  (AMORIM, 2012) e  $1,91 \text{ mol } H_2 \cdot \text{mol}^{-1}$  de glicose (AMORIM et al., 2014), respectivamente. Tal observação é uma das características positivas desse tipo de reator, pois opera em baixos TRH, além de demandar pequenas áreas e volumes (COSTA et al., 2012). Bio-hidrogênio foi também produzido utilizando um reator anaeróbico em regime bateladas sequenciais com biomassa imobilizada (Figura 2c). Os melhores resultados foram obtidos com taxas baixas e intermediárias de carga orgânica ( $12$  e  $14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ) e TRH mais longos (4 h) (ANDREANI et al., 2019).

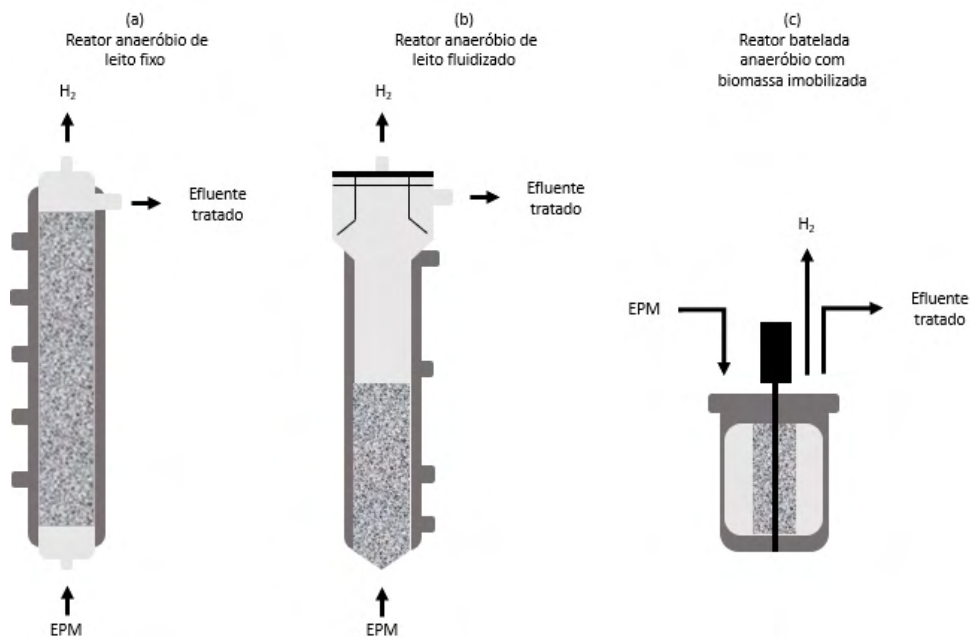


Figura 2 – Reatores utilizados para a produção em escala de bancada de bio-hidrogênio a partir de EPM.

Alguns trabalhos têm avaliado o EPM misturado a outros resíduos agroindustriais para que ambos fossem convertidos em biocombustíveis. Batista (2014), por exemplo, obtiveram a produção do bio-hidrogênio e metano utilizando um efluente de suinocultura suplementando com EPM cuja maior produtividade foi de  $12,11 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  em 24 h. Quanto maior foi o percentual de EPM, maior a concentração de carboidratos e, conseqüentemente, mais alta foi a produção de biocombustíveis. Os mesmos produtos foram gerados a partir da co-digestão de EPM e dejetos suínos, sendo verificado que a utilização do EPM também favoreceu a produção de  $\text{H}_2$ . Tal estudo foi conduzido em dois reatores sequenciais, um de leito fluidizado e outro de leito fixo. O maior rendimento foi de  $1,9 \text{ mL CH}_4 \cdot \text{g}^{-1} \text{DQO}$  obtido no TRH de 12 h (BATISTA et al., 2018).

### 3 | CONCLUSÃO

Por meio da presente revisão bibliográfica, constatou-se que o EPM possui elevado potencial energético, pois é rico em carboidratos, sendo convertido em diferentes biocombustíveis. A produção de etanol a partir de fermentação alcoólica de EPM ainda tem seu rendimento inferior ao da cana-de-açúcar. A produção de biogás a partir desse efluente se mostrou viável, pois ele pode substituir grande parte da lenha usada nas caldeiras da indústria desse ramo. Quanto à obtenção de bio-hidrogênio, ainda há a necessidade de mais investigação, embora as pesquisas tenham mais focado nesse combustível cuja

queima não emite nenhum poluente. Assim, a produção de biocombustíveis a partir de EPM deve ser continuamente investigada, pois ele é um resíduo que pode agregar valor à cadeia produtiva da própria mandioca no país e reduzir a poluição ambiental com o seu reaproveitamento.

## AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à Fapemig, Capes e ao CNPq.

## REFERÊNCIAS

AMORIM, N. C. S. **Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fluidifica**. 2012. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Alagoas, Maceió, 2012.

AMORIM, N. C. S., ALVES, I., MARTINS, J. S., AMORIM, E. L. C. Biohydrogen production from cassava wastewater in an anaerobic fluidized bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 603- 612, 2014.

ANDREANI, C. L. **Produção de hidrogênio a partir de água residuária de fécula de mandioca**. 2012. Dissertação (Mestrado em engenharia Agrícola) – Centro de ciências e exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

ANDREANI, C. L., TONELLO, T. U., MARI, A. G., LEITE, L. C. C., CAMPAÑA, H. D., LOPES, D. D., RODRIGUES, J. A. D., GOMES, S. D. Impact of operational conditions on development of the hydrogen-producing microbial consortium in an AnSBBR from cassava wastewater rich in lactic acid. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 3, p. 1474-1482, 2019.

ARAÚJO, N.C., GUIMARÃES, P.L.F., OLIVEIRA, S. J. C., LIMA, V.L.A., BANDEIRA, F.A., ARAÚJO, F.A.C. Quantificação da geração de resíduos em uma casa de farinha no Estado da Paraíba. **Revista Monografias Ambientais** v. 13, n. 5, p. 3793-3799, 2014.

ARAÚJO, I. R. C., GOMES, S. D., TONELLO, T. U., LUCAS, S. D. M., MARI, A. G., VARGAS, R. J. Methane production from cassava starch wastewater in packed-bed reactor and continuous flow. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 2, p. 270-276, 2018.

BATISTA, E. A. **Produção de hidrogênio e metano a partir de efluentes de suinocultura e manipueira em reatores anaeróbios**. 2014. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídrico e Saneamento) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

BATISTA, E. A., AMORIM, N. C. S., VALOURA, L. R., MACEDO, W. V., AMORIM, E. L. C. Produção de bio-hidrogênio e metano por meio da codigestão de manipueira e dejetos suínos. **Revista DAE**, v. 66, n. 213, p 48- 58, 2018.

CHAVES, Y. A. O., SPRINGER, M. V., BOLOY, R. A. M., SOARES, O. M. C. F., MADEIRA, J. G. F. Performance study of a microturbine system for cogeneration application using biogas from manipueira. **BioEnergy Research**. 2019.



- CHOGI, M. A. N., ARAUJO, A. C. V., PRADO, P. F., SILVA, D. B., SILVA, A. J., SILVA, G. F., DUARTE, I. C. S. D. Produção de biocombustível e ácidos orgânicos para agregar valor ao efluente de mandioca. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 1, p. 89-98, 2020.
- COELHO, J. D.; XIMENES, L. F. Mandioca e seus derivados. Caderno Setorial ETENE. Ano 5, Nº 128, set, 2020.
- CORBARI, S. D. M. L., ANDREANI, C. L. TORRES, D. G. B., ENG, F., GOMES, S. D. Strategies to improve the biohydrogen production from cassava wastewater in fixed-bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 32, p. 17214-17223, 2019.
- COSTA, R. H. R., CAMPOS, R. H., BARBOSA, S. R., CORTOLOTO, A. F. Reatores de leito fluidizado: Potencialidades para o tratamento de efluentes. **Revista DAE**, p. 42 – 50, 2012
- HORVÁTH, I. S., TABATABAEI, M., KARIMI, K., RAJEEV, K. Recent updates on biogas production - A review. **Biofuel Research Journal**, v. 3, p. 394-402, 2016.
- KUCZMAN, O., GOMES, S. D., TAVARES, M. H. F., TORRES, D. G. B., ALCÂNTARA, M. S. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Engenharia Agrícola**, v. 31, n. 1, p. 143-149, 2011.
- KUCZMAN, O., TAVARES, M. H. F., GOMES, S. D., GUEDES, L. P. C., GRISOTTI, G. Cassava starch extraction effluent treatment in a one phase tubular horizontal pilot reactor with support medium. **Engenharia Agrícola**, v. 34, n. 6, p. 1270-1282, 2014.
- MAÑUNGA, T., BARRIOS-PÉREZ, J. D., ZAIAT, M., RODRÍGUEZ-VICTORIA, J. A. Evaluation of pretreatment methods and initial pH on mixed inoculum for fermentative hydrogen production from cassava wastewater. **Biofuels**, no prelo, 2019.
- CONCEIÇÃO, A. A. RÊGO, A. P. B.; SANTANA, H., TEIXEIRA, MATIAS, A. G. Tratamento de efluentes resultantes do processamento da mandioca e seus principais usos. **Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 4, p. 118-130, 2013.
- KUPSKI, K. **Estudo da hidrólise enzimática do amido da manipueira seguido da fermentação alcoólica**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica federal do Paraná, Toledo. 2018.
- MOMBO, S., DUMAT, C., SHAHID, M., SCHRECK, E. A socio-scientific analysis of the environmental and health benefits as well as potential risks of cassava production and consumption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 5207–5221, 2017.
- MONA, S., KUMAR, S. S., KUMAR, V., PARVEEN, K., SAINI, N., DEEPAK, B., PUGAZHENDHI, A. Green technology for sustainable biohydrogen production (waste to energy): A review. **Science of The Total Environment**, v. 728, p. 138481, 2020.
- MONTEIRO, M. R. S. **Produção de biogás a partir da biodigestão anaeróbia de manipueira e lodo de estação de tratamento de esgoto**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociência, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

NUNES, A. M., NETTO, A. P. O. Produção de hidrogênio a partir da manipueira em reator anaeróbio de leito fixo. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 2, n. 3, p. 54-63, 2016.

OLIVEIRA, L. A., AMORIM, T. S., SANTOS, D. V., SILVA, J. Composição físico-química de variedades de mandioca de mesa Cultivadas no sistema orgânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 2007, Paranavaí. Anais [...] Paranavaí: SBM, 2007.

PRADO, L. D. **Biogás: um estudo de caso sobre o acompanhamento de sua implantação, retorno de investimento e ponto de eficiência para a produção**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Civil) - Centro Universitário de Maringá, UNICESUMAR, Maringá. 2018.

ROSA, P. R. F., GOMES, B. C., VARESCHE, M. B. A., SILVA, E. L. Characterization and antimicrobial activity of lactic acid bacteria from bioreactors during hydrogen production using cassava processing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1-9, 2016.

SAEED, M. A., MA, H., YUE, S., WANG, Q., TU, M. Concise review on ethanol production from food waste: development and sustainability. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 28851-28863, 2018.

SANTANA, J. E., COELHO, A. C. D., DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Produção de álcool a partir do resíduo da produção de farinha de mandioca. In: CONGRESSO ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2017, São Paulo. Anais [...] São Paulo: SABESP, 2017.

SILVA, L. E. B., SANTOS, J. K. B., BARBOSA, J. P. F., LIMA, L. L. C., SILVA, J. C. S. Aspectos gerais e peculiaridades sobre mandioca (*Manihot Esculenta Crantz*). **Diversitas Journal**, v. 3, n.1, p.13-23, 2018.

SOUZA, S. O., SILVA, A. P. B., SILVA, R. M., OLIVEIRA, L. C. GOVEIA, D., BOTERO, W. G. Resíduos de casas de farinha do agreste alagoano: perspectivas de utilização. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 9, p. 65-73, 2015.

SUMAN, P. A., URBANO, L. H., LEONEL, M., MISCHAN, M. M. Efeitos de parâmetros de fermentação na produção de etanol a partir de resíduo líquido da industrialização da mandioca (manipueira). **Acta Scientiarum Technology**, v. 33, n. 4, p. 379-384, 2011.

TONELLO, T. U., ANDREANI, C. L., MARI, A. G., FERNANDES, J. R., GOMES, S. D. Biohydrogen production in AnSBBR in fed-batch from starch effluent: influence of organic load. **Engenharia Agrícola**, v. 38, n. 5, p. 768-775, 2018.

TORRES, D. G. B., LUCAS, S. D. M., ANDREANI, C. L., CARVALHO, K. Q., COELHO, S. R. M., GOMES, S. D. Hydrogen production and performance of anaerobic fixed-bed reactors using three support arrangements from cassava starch wastewater. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 1, p.160-172, 2017.

VENTURIN, P. R. F. **Análise do aproveitamento energético do biogás obtido na biodigestão anaeróbia de manipueira em uma farinha de mandioca**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Departamento Acadêmico de Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

ZHANG, M., XIE, L., YIN, Z., KHANAL, S. K., ZHOU, Q. Biorefinery approach for cassava-based industrial wastes: Current status and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 50-62, 2016.

## ANÁLISE DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA INJEÇÃO MISCÍVEIS DE CO<sub>2</sub> POR MEIO DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO CASO UNISIM-II-H

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 20/08/2021

**Ana Paula Pereira Santos**

Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
Departamento de Engenharia Civil  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/4530844733551453>

**Paulo Couto**

Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
Departamento de Engenharia Civil  
Rio de Janeiro – RJ  
<http://lattes.cnpq.br/4043162601071179>

**RESUMO:** A recuperação avançada de petróleo utilizando a injeção miscível de CO<sub>2</sub>, empregado na melhoria da produção aliado a necessidade de dar uma finalidade ao gás poluente, tem sido uma ferramenta importante e cada vez mais estudada. Neste trabalho são comparados diversos cenários de injeção contínua de água, contínua de CO<sub>2</sub> e injeção alternada de água e gás (Water Alternating Gas – WAG) para diferentes volumes injetados. Os fatores de recuperação de petróleo são obtidos através da simulação computacional por meio do software GEM (Generalized Equation-of-State Model Compositional Reservoir Simulator) da CMG (Computer Modelling Group) utilizando o modelo de fluido composicional compatível com dados do pré-sal disponibilizado por Pedersen et al. (1989) e modelo de reservatório UNISIM-II-H, criado pela UNICAMP. Como resultados, houve

incremento na produção de óleo nos cenários de WAG, chegando a 48,5% no fator de recuperação, ultrapassando os fatores de recuperação de petróleo da injeção de água em até 10%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Recuperação Avançada de Petróleo, Injeção Alternada de Água e Gás (WAG), Simulação Computacional, UNISIM-II-H.

### ADVANCED OIL RECOVERY ANALYSIS THROUGH MISCIBLE CO<sub>2</sub> INJECTION THROUGH COMPUTATIONAL SIMULATION OF THE UNISIM-II-H CASE

**ABSTRACT:** Advanced oil recovery using miscible CO<sub>2</sub> injection used to improve production, combined with the need to give a purpose to the polluting gas has been an important and increasingly studied tool. In this work, several scenarios of continuous water injection, continuous CO<sub>2</sub> injection and alternating water and gas injection (WAG) for different injected volumes are compared. The oil recovery factors are obtained through computer simulation using the GEM (Generalized Equation-of-State Model Compositional Reservoir Simulator) software from CMG (Computer Modeling Group) using the compositional fluid model compatible with pre-salt data available by Pedersen et al. (1989) and the UNISIM-II-H reservoir model, created by UNICAMP. As a result, there was an increase in oil production in the WAG scenarios, reaching 48.5% in the recovery factor, surpassing the oil recovery factors from water injection by up to 10%.

**KEYWORDS:** Advanced Oil Recovery, Alternating Water and Gas Injection (WAG), Computer Simulation, UNISIM-II-H.

## 1 | INTRODUÇÃO

Para os reservatórios de petróleo, a forma de energia primária que dá origem a mecanismos de produção é dependente dos tipos de energias disponíveis para mover os fluidos, que pode mudar ao longo de sua vida produtiva. Na recuperação secundária de petróleo é realizada a suplementação ou ainda manutenção de pressão do reservatório através do deslocamento mecânico dos fluidos (Guo *et al.*, 2007; Rosa *et al.*, 2006). Após o declínio de produção através da recuperação primária, a repressurização do reservatório geralmente é realizada através de projeto de injeção de algum fluido imiscível, sendo o mais comum a injeção de água (Thomas, 2001; Rosa *et al.*, 2006).

Para recuperação adicional de óleo, melhorando fatores de eficiência, são empregados métodos de recuperação avançada. Na injeção de fluido que tenha interação de natureza química ou termodinâmica com o óleo a ser produzido ou com a rocha da formação, essa recuperação será conhecida como avançada. Os métodos de recuperação avançada mais utilizados são: químico, térmico, miscíveis e outros menos habituais (Thomas, 2001; Rosa *et al.*, 2006).

No método de recuperação por deslocamento miscível é caracterizado pela ausência de interface entre os fluidos deslocante e deslocado formando um sistema homogêneo composto por uma única fase. Este método é recomendado em situações de baixa eficiência de deslocamento já que ocasiona a redução de forças capilares e interfaciais (Nascimento, 2012).

Os fatores que afetam a recuperação por injeção de miscível podem estar em escala de poro ou escala de campo. Em escala de poros estão o deslocamento miscível direto e o fator de inchamento do óleo que vai ocorrer quando o solvente (gás miscível) se dissolve no óleo. Pode também ocorrer a extração de óleo pelo solvente que da mesma forma ocorre à medida que o solvente continua a fluir pelo óleo inicialmente desviado. A eficiência do deslocamento de óleo é afetada pela composição e pressão do solvente. Em escala de campo, a eficiência na recuperação de óleo vai ser afetada pelos fingers viscosos, canalizações de solvente através de canais de alta permeabilidade ou ainda pela sobreposição da gravidade devido a menor densidade do solvente que tende a segregar por gravidade para o topo e varrer apenas a parte superior da zona (Ahmed, 2001; Rosa *et al.*, 2006).

Na injeção de CO<sub>2</sub> pode haver a necessidade de complemento da injeção com gás de outras fontes ou injeção de água, já que o volume de gás reinjetado pode não ser suficiente para manter o reservatório acima da mínima pressão de miscibilidade (MMP) (Muggeridge *et al.*, 2013). A MMP é a mínima pressão que o reservatório deve apresentar para que ocorra a miscibilidade em primeiro contato ou em múltiplos contatos do gás injetado no óleo.

Entre os processos miscíveis, água alternada a gás (WAG) pode ser empregue como

uma técnica de EOR. A sua vantagem principal reside na combinação de dois fluidos, que pretendem melhorar a eficácia de varrimento macroscópica e microscópica (Lake, 1989) e (Camacho, 2017). A injeção WAG possibilita a injeção de gás em menor volume necessário para manter a pressão do reservatório, além reduzir a canalização do gás através do óleo, por meio de efeitos da permeabilidade relativa devido a redução da mobilidade do gás pela presença de água móvel nos espaços de poros, e melhora a varredura vertical devido a água ser mais pesada que o óleo, tendendo a ser deslocada para o fundo enquanto que o gás tende a se deslocar para o topo por ser mais leve (Stalkup, 1983 e Christensen et al., 2001).

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Ferramentas computacionais

Para simulação computacional do caso modificado UNISIM-II-H na recuperação avançada de petróleo através da injeção miscível de CO<sub>2</sub> foram utilizados os softwares da empresa CMG (Computer Modelling Group LTD.) versão 2020.109 para simulação e versão 2015.1 para impressão dos gráficos.

- BUILDER software auxilia na construção de modelo de simulação realizando o pré-processamento dos dados de simulação (CMG, 2021).
- IMEX é um simulador que abrange Black oil e simulador não convencional modelando técnicas de recuperação primária e secundária para reservatórios de petróleo/gás convencionais e não convencionais (CMG, 2021).
- GEM é um Software de simulação de reservatório para modelagem de reservatório composicional e não convencional. A proposta de trabalho desenvolvida nesta dissertação utiliza o modelo UNISIM-II-H-BO modificando de black oil para composicional através da substituição do fluido com características PVT compatível com fluidos do pré-sal (CMG, 2021).
- CMOST é uma aplicação que apresenta importantes ferramentas como análise de sensibilidade (CMG, 2021).
- WINPROP é uma ferramenta é utilizada na caracterização de propriedades de fluidos para os simuladores CMG através de ensaios PVT de dados obtidos em laboratório a partir de uma amostra do fluido recombinada ou de uma amostra de fluido preservado extraída durante os testes de poço (CMG, 2021).

### 2.2 Modelo de fluid

A modelagem do fluido foi realizada com base em dados compatíveis com as informações do pré-sal brasileiro que em sua generalidade apresenta óleos voláteis, com densidade acima de 27° API e percentual de CO<sub>2</sub> acima de 3%. Os dados de óleo são disponibilizados por Pedersen et al. (1989) seguindo o modelo composicional caracterizado

no Winprop. Este modelo substituiu o modelo black oil presente no modelo de reservatório da UNISIM.

A caracterização e ajuste do fluido foi realizado seguindo metodologia em 6 passos contemplado no artigo de Mello et al. (2011). Para o ajuste do fluido composicional utilizado no reservatório com dados de liberação diferencial e pressão de saturação através de regressão pode-se dizer que foi positivo, apesar de não ter sido exato em todas as variáveis. Entretanto, é possível apontar que os resultados mostram um menor erro relativo aos dados experimentais correspondentes. Segue na tabela 1 a pseudocomposição do óleo e a respectiva fração molar.

Pseudocomponentes	Fração Molar
CO <sub>2</sub>	0,0355
N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	0,4589
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0548
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0370
IC <sub>4</sub> -NC <sub>4</sub>	0,0235
IC <sub>5</sub> -NC <sub>5</sub>	0,0160
FC <sub>6</sub>	0,0133
C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub>	0,1007
C <sub>11</sub> -C <sub>15</sub>	0,0799
C <sub>16</sub> -C <sub>19</sub>	0,0474
C <sub>20</sub> +	0,1332
Total	1,0000

Tabela 1 - Pseudocomposição do óleo e respectiva fração molar.

A reinjeção de gás produzido de um campo de petróleo além de ser uma maneira conveniente de ter uma finalidade para o gás e auxilia na manutenção da pressão do reservatório. No entanto, o gás injetado também influencia na composição do equilíbrio de fases que através da sua miscibilidade no óleo pode melhorar a mobilidade. Para isso, a pressão mínima de miscibilidade precisa ser alcançada (Pedersen et al., 1989).

A escolha do número de pseudocomponentes do óleo ocorreu observando-se a os valores de mínima pressão de miscibilidade que foi estimado por meio de método computacional do algoritmo de Jessen (1998) descrito no trabalho de Mello et al. (2011). Para o fluido de 11 pseudocomponentes e método de ajuste de equação de estado de Coats e Smart (1986), a MMP registrada foi de 29.200 kPa com temperatura de reservatório de 92,8 °C. Apesar de diferente valor de temperatura de reservatório (o reservatório UNISIM-II é de 58.8 °C) espera-se um valor compatível com o encontrado na caracterização do fluido. Para isso, através do Winprop, foram verificados três métodos: simulação célula a

célula, método semi-analítico e método de mistura de células múltiplas que convergiram para valores próximos a MMP disponível.

### 2.3 Modelo físico do reservatório

O modelo de referência utilizado UNISIM-II possui 65 mil blocos ativos contendo células do grid com tamanho de 100 x 100 x 8 m e 16 fraturas (incluindo os limites do reservatório) que buscam refletir as heterogeneidades do reservatório (Correia et al., 2015), conforme mostrado na Figura 1. O modelo original UNISIM-II-H-BO consiste em um modelo de simulação com fluido black oil em que considera 3.257 dias (8,9 anos) de histórico de produção com mecanismo de injeção de água apenas. O modelo possui 11 poços produtores e 9 poços injetores. Entretanto, para o estudo dessa dissertação, a maior parte das informações foram preservadas, com pequenas alterações como:

- Substituição do fluido black oil por fluido composicional com características compatíveis a fluidos do pré-sal;
- Tempo total de simulação: pouco mais de 25 anos;
- 09 poços produtores e 10 poços injetores;
- A simulação original do modelo de referência UNISIM-II continha apenas injeção de água como método de recuperação. Após transformação do modelo original black oil em modelo composicional, foram realizadas simulações com injeção de água, injeção de gás e WAG (injeção alternada de água e gás).

Na Figura 1 é apresentado o mapa 3D de porosidade exibindo os poços produtores e injetores da simulação.

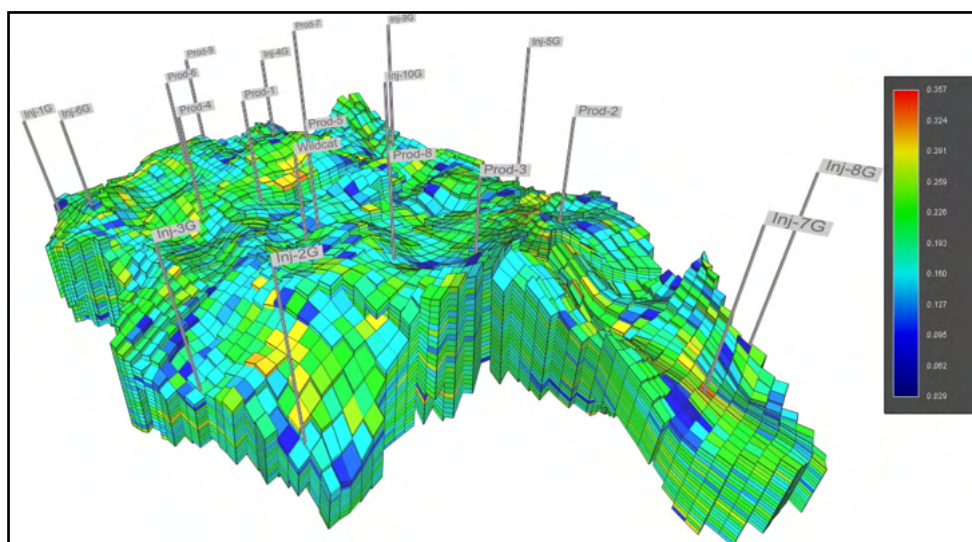


Figura 1: Posicionamento dos poços produtores e injetores no mapa 3D de porosidade.

## 2.4 Propriedades da rocha

Para simulação de reservatórios, os dados de incerteza das propriedades de entrada dos atributos geológicos são descritos como sendo propriedades estáticas (porosidade, permeabilidade da matriz e da fratura, espaçamento da fratura, net-to-gross e tipo de rocha) e propriedade dinâmica (permeabilidade relativa). Através da consulta do modelo no Builder, foi possível adquirir as propriedades da rocha reservatório da Tabela 2.

Temperatura inicial do reservatório (°C)	58,8
Pressão estática do reservatório (kPa)	44.129,9
Volume de óleo in place (m <sup>3</sup> STD)	286.260.000
Saturação inicial de água, Sw (%)	22
Profundidade do reservatório no topo (m)	4.639
Contato água-óleo (m)	9.999
Pressão de bolha (kPa)	26.790

Tabela 2 – Propriedades do reservatório.

## 2.5 Características operacionais

Os parâmetros utilizados nas simulações deste trabalho seguem os principais parâmetros operacionais do modelo UNISIM-II-H e estão disponíveis nas Tabelas 3 e 4.

Variável	Poços Produtores	Poços Injetores	Unidade
Taxa de água	-	Max. 5.000	m <sup>3</sup> /d
Taxa de líquido	Max. 3.000	-	m <sup>3</sup> /d
BHP	Min. 26.968	Max. 47.072	kPa

Tabela 3 – Principais parâmetros operacionais relacionado a cada poço – capacidade da plataforma.

Variável	Produção	Injeção	Unidade
Taxa máxima de água	19.078	38.157	m <sup>3</sup> /d
Taxa máxima de líquido	28.618	-	m <sup>3</sup> /d
Taxa máxima de óleo	28.618	-	m <sup>3</sup> /d
Taxa máxima de gás	8.000.000	8.000.000	m <sup>3</sup> /d

Tabela 4 – Principais parâmetros operacionais relacionado a todo campo – capacidade da plataforma.

Os poços do modelo UNISIM-II-H foram preservados, mantendo as completções originais. A tabela 5 mostra os poços que foram utilizados na simulação.



Poços Produtores	PROD-2/ PROD-3/ PROD-4/ PROD-5/ PROD-6/ PROD-7/ PROD-8/ PROD-9/ WILDCAT
Pocos Injetores	INJ-1/ INJ-2/ INJ-3/ INJ-4/ INJ-5/ INJ-6/ INJ-7/ INJ-8/ INJ-9/ INJ-10

Tabela 5 – Descrição dos poços do modelo de simulação.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do trabalho encontram-se os principais resultados obtidos com as simulações realizadas para diferentes cenários de injeção de água, injeção miscível de CO<sub>2</sub> e injeção de WAG verificando-se suas respectivas recuperações de óleo. Para o método WAG, foram simuladas diferentes vazões e tempos de alternância de injeção de água e gás.

#### 3.1 Análise comparativa entre injeção contínua de água e a recuperação primária

Foram gerados vários cenários para simulação de injeção de água, tendo como parâmetros os limites operacionais descritos anteriormente. Na Tabela 6 é possível observar o aumento na eficiência do varrido e conseqüentemente a melhoria do fator de recuperação.

Vazão de Injeção de Água (m <sup>3</sup> /d)	Fator de Recuperação (%)
WATER_STW500	12,9
WATER_STW1000	22,4
WATER_STW1500	30,4
WATER_STW2000	36,9
WATER_STW2500	39,0
WATER_STW2860	39,5

Tabela 6 – Fatores de Recuperação para os diferentes cenários de injeção de água.

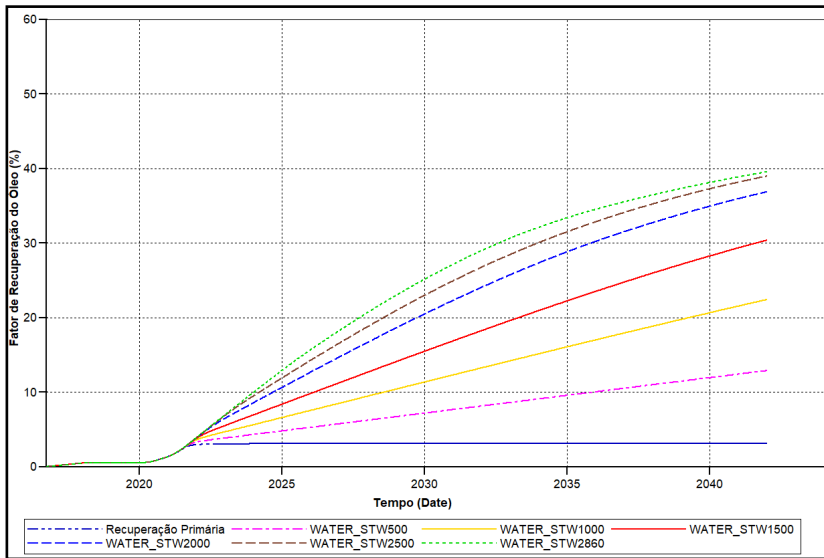


Figura 2 – Fator de recuperação de óleo para simulações de injeção contínua de água.

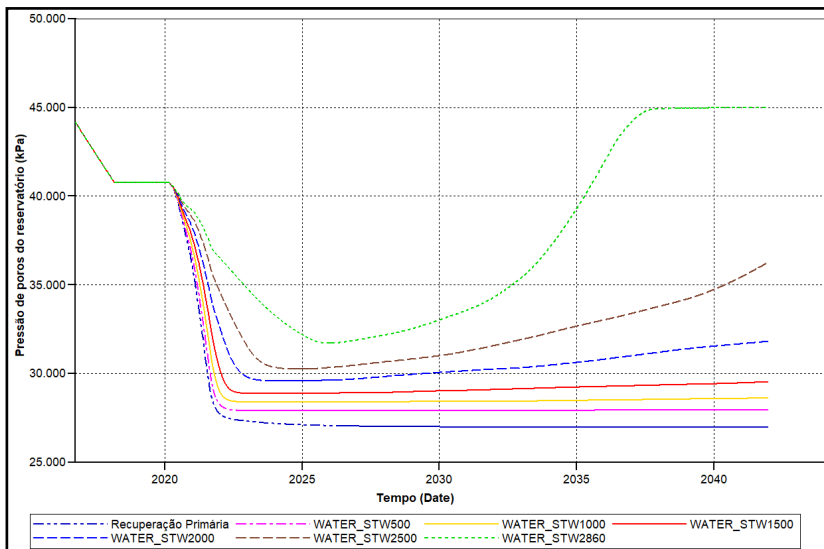


Figura 3 – Pressão de poros do reservatório na injeção contínua de água.

Pode-se observar que o melhor cenário de recuperação de óleo por injeção de água ocorre na injeção de 2.860 m<sup>3</sup>/d por poço. A vazão é limitada tanto pela pressão do reservatório, não sendo recomendado que a pressão seja superior a original do reservatório a fim de não ocasionar a formação de fraturas, e pela restrição de volume total de injeção de água da plataforma limitada em 38.157 m<sup>3</sup>/d (Figuras 2 e 3).

### 3.2 Análise comparativa entre injeção contínua de $\text{CO}_2$ e a recuperação primária

Foram construídos vários cenários para simulação de injeção de gás contendo 70% de  $\text{CO}_2$  e 30% de  $\text{CH}_4$  (na caracterização do fluido separou-se o pseudocomponente  $\text{N}_2\text{-CH}_4$ ), tendo como parâmetros os limites operacionais descritos anteriormente. A composição do gás injetado com proporção menor que 70% de  $\text{CO}_2$  gerou pressões mínimas de miscibilidades muito altas, inviabilizando a proposta do trabalho com injeção miscível de gás para recuperação avançada de óleo.

Tomando como exemplo o campo de Mero, no pré-sal brasileiro, a produção de óleo informada em março/2021 no site da ANP foi de 43.925 bbl/d, enquanto que a produção de gás chegou a 18.196 boe/d. Sendo a RGO de 414,3  $\text{m}^3/\text{m}^3$ , e tendo um percentual de  $\text{CO}_2$  que pode chegar a 45% do gás produzido, a produção neste campo seria de 1.301.850  $\text{m}^3/\text{d}$  apenas de  $\text{CO}_2$ .

Vazão de Injeção de Água ( $\text{m}^3/\text{d}$ )	Fator de Recuperação (%)
CO2_STG100mil	8,1
CO2_STG300mil	16,5
CO2_STG500mil	22,9
CO2_STG600mil	25,7
CO2_STG700mil	28,3
CO2_STG800mil	30,6

Tabela 7 – Fatores de Recuperação para os diferentes cenários de injeção de água.

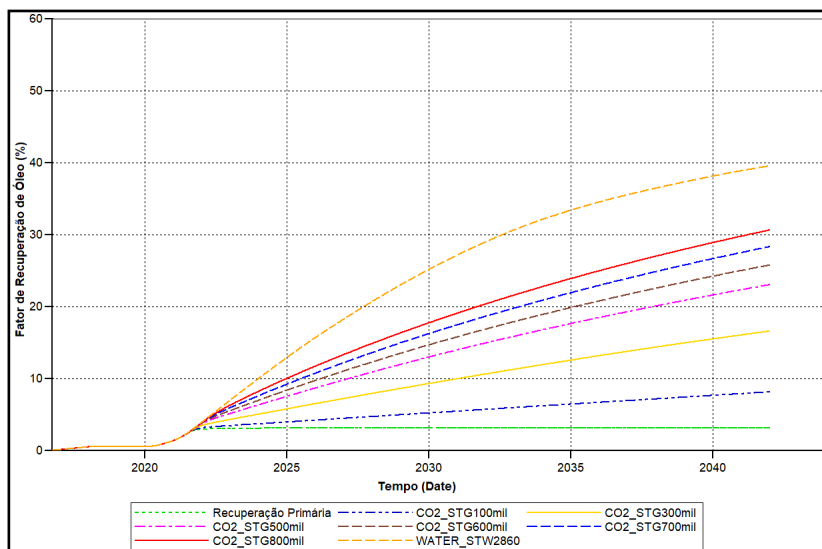


Figura 4 – Fator de recuperação de óleo para simulações de injeção contínua de  $\text{CO}_2$ .

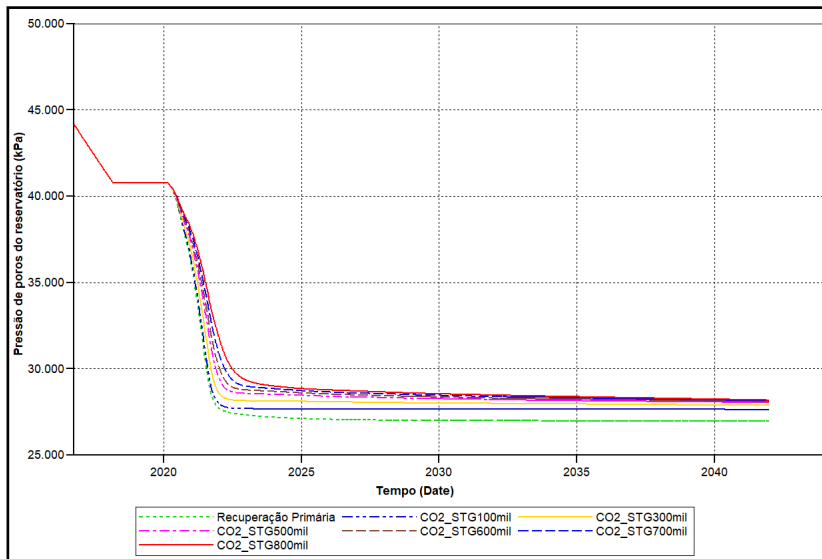


Figura 5 – Pressão de poros do reservatório na injeção contínua de CO<sub>2</sub>.

É demonstrado através da Figura 4 que o melhor cenário de recuperação de óleo por injeção de gás ocorre na injeção de 800 mil m<sup>3</sup>/d por poço. A vazão é limitada pela restrição de volume total de injeção de gás da plataforma limitada em 8 milhões m<sup>3</sup>/d. A Figura 5 ainda exhibe as baixas pressões no reservatório com a injeção de gás.

### 3.3 Análise da influência no fator de recuperação no modelo de injeção wag (water alternating gas)

Foram gerados cenários para simulação de injeção de gás contendo 70% de CO<sub>2</sub> e 30% de CH<sub>4</sub> (na caracterização do fluido separou-se o pseudocomponente N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) e injeção de água alternada em ciclos de 90 e 180 dias (3 e 6 meses), respeitando os parâmetros operacionais informados. Na Tabela 8 é possível observar o aumento na eficiência do varrido e consequentemente a melhoria do fator de recuperação.

Ciclo	Vazão de Injeção de Água (m <sup>3</sup> /d)	Vazão de Injeção de Gás (m <sup>3</sup> /d)	Fator de Recuperação (%)
3 meses	WATER_STW2860	CO2_STG800mil	41,6
3 meses	WATER_STW5000	CO2_STG800mil	48,1
3 meses	WATER_STW5000	CO2_STG700mil	47,7
3 meses	WATER_STW5000	CO2_STG500mil	45,9
3 meses	WATER_STW4500	CO2_STG800mil	48,3
3 meses	WATER_STW4500	CO2_STG700mil	47,2
3 meses	WATER_STW4500	CO2_STG500mil	45,0

6 meses	WATER_STW2860	CO2_STG800mil	40,8
6 meses	WATER_STW5000	CO2_STG800mil	48,5
6 meses	WATER_STW5000	CO2_STG700mil	47,5
6 meses	WATER_STW5000	CO2_STG500mil	45,3
6 meses	WATER_STW4500	CO2_STG800mil	45,0
6 meses	WATER_STW4500	CO2_STG700mil	46,0
6 meses	WATER_STW4500	CO2_STG500mil	43,9

Tabela 8 – Fatores de Recuperação para os diferentes cenários de injeção de água.

Para construção dos cenários de simulação para os casos de WAG, foram mesclados o maior resultado de injeção contínua de água (2860 m<sup>3</sup>/d por poço) e além de valores maiores que não geravam uma pressão de reservatório maior que a pressão inicial para o caso de WAG, e respeitou-se a restrições operacionais. Assim, as vazões de água são 2,86 mil, 4,5 mil e 5 mil m<sup>3</sup>/d por poço injetor. Para o gás, as vazões utilizadas foram 500 mil, 700 mil e 800 mil m<sup>3</sup>/d de injeção de CO<sub>2</sub>.

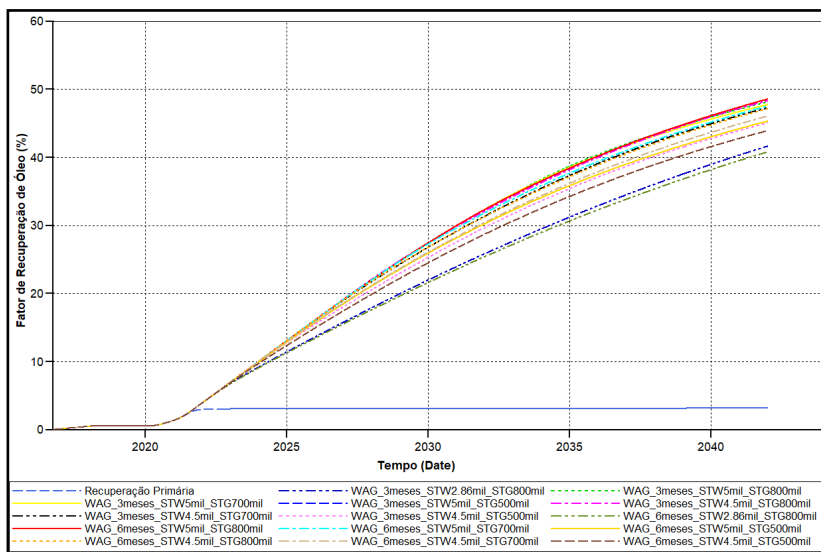


Figura 6 – Fator de recuperação de óleo para simulações de injeção WAG.

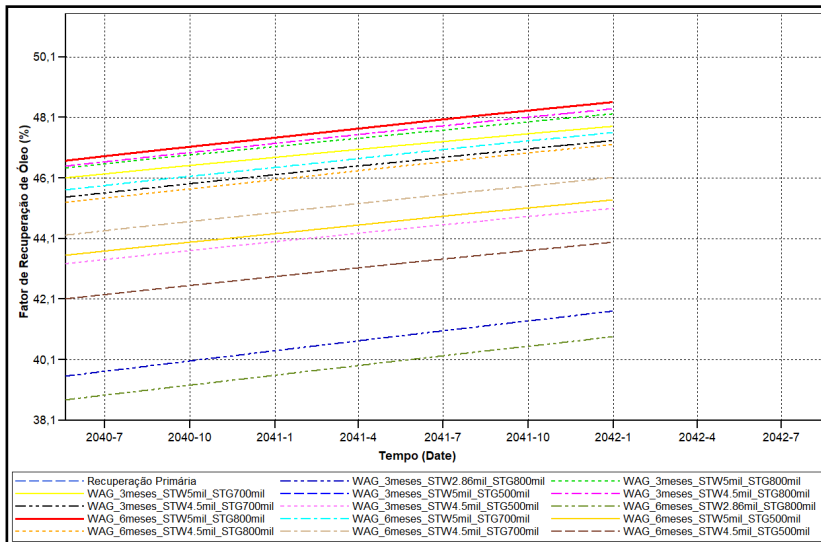


Figura 7 – Fator de recuperação de óleo para simulações de injeção WAG, aproximando as curvas.

É verificado que os casos de WAG retornar fatores de recuperação de óleo satisfatórios, sendo o caso de WAG injetando 5 mil m<sup>3</sup>/d de água alternando com 800 m<sup>3</sup>/d de gás por poço obteve melhor resultado, FR igual a 48,5% (Figuras 6 e 7). A Figura 8 reflete as pressões do reservatório durante as simulações nos casos de injeção de WAG, evidenciando a manutenção da pressão e com isso, possibilitando a miscibilidade do gás injetado.

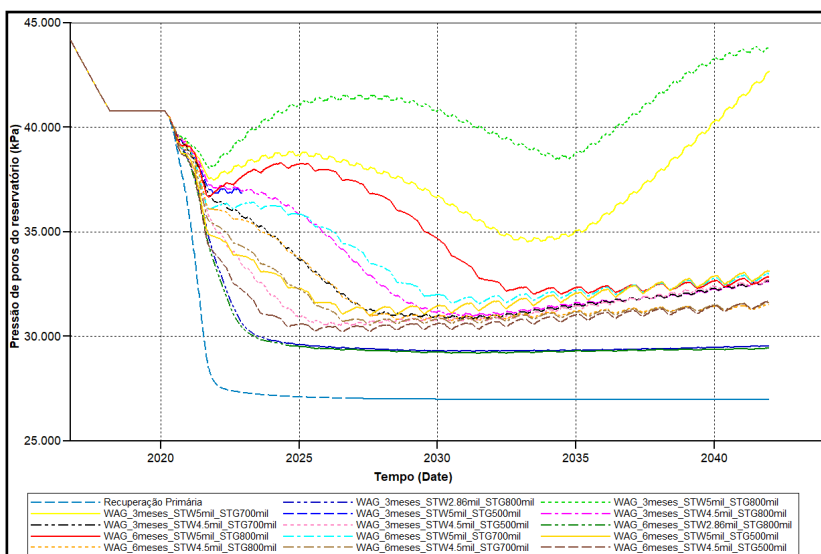


Figura 8: Pressão de poros do reservatório para simulações de injeção WAG.

A Figura 9 mostra o comparativo do fator de recuperação de óleo para os três métodos em ordem decrescente de desempenho. Conforme pode ser observado, o melhor fator de recuperação de óleo foi observado no cenário de WAG\_6meses\_WATER\_STW500\_CO2\_STG800mil e mostram o sucesso dos demais casos de injeção de WAG.

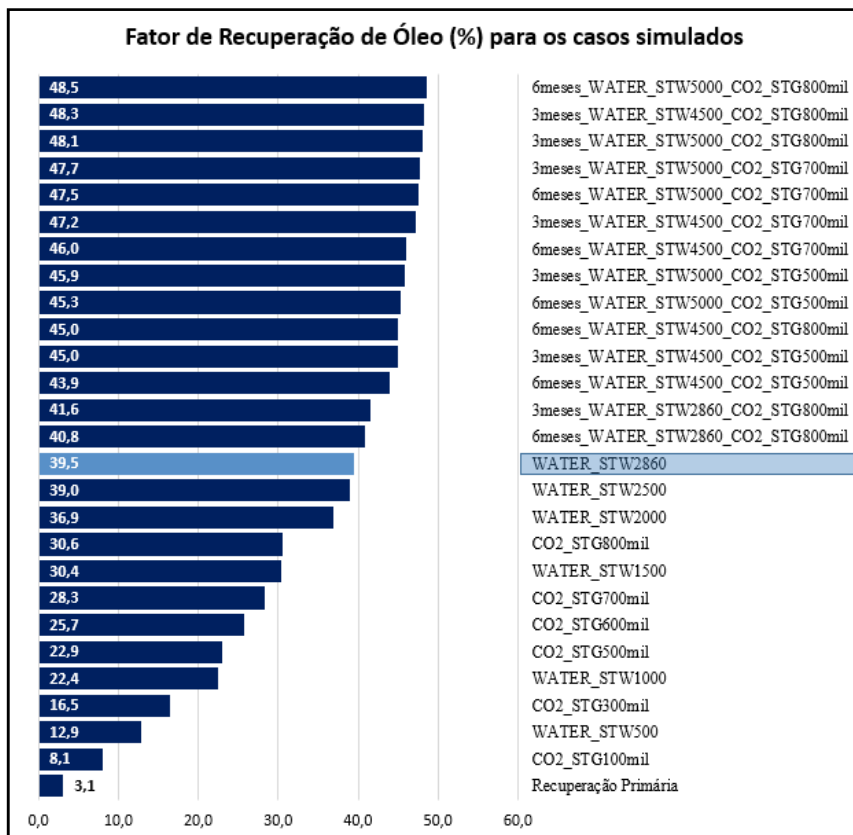


Figura 9 – Fator de recuperação de óleo para todas as simulações realizadas.

Na Figura 10 são retratadas informações do melhor caso de recuperação de injeção de WAG (WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil), onde estão evidenciadas as produções acumuladas de óleo, água e gás e as injeções acumuladas de água e gás. O volume de água produzida acumulada chega a  $40,4 \times 10^6 \text{ m}^3$  e a injeção acumulada de água  $179,6 \times 10^6 \text{ m}^3$ . Já a produção acumulada de gás atinge o patamar de  $34,5 \times 10^9 \text{ m}^3$  e a injeção acumulada de gás a  $32,5 \times 10^9 \text{ m}^3$ . A produção acumulada de óleo alcança  $139,0 \times 10^6 \text{ m}^3$ .

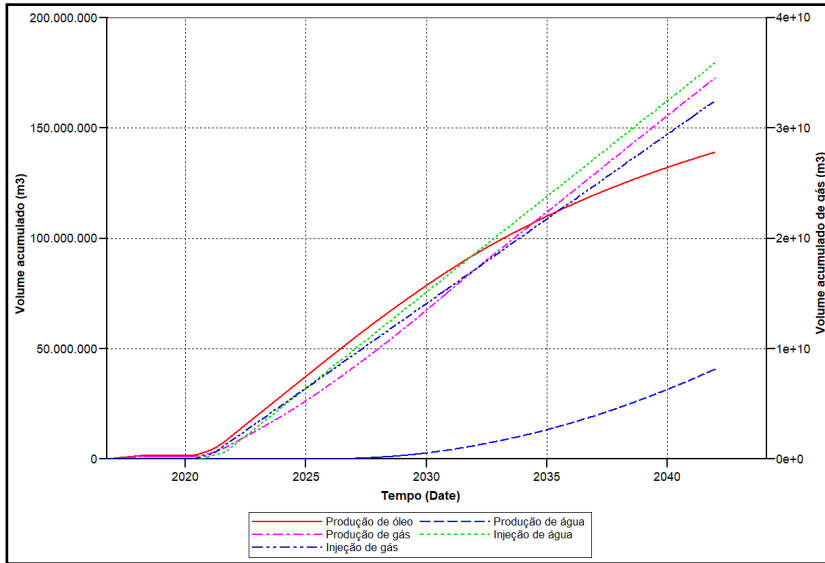


Figura 10 – Gráfico de volumes acumulados de produção e injeção de fluidos do caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil.

As Figuras 11, 12, 13 e 14 apresentam o Ternário de saturações de óleo, água e gás no corte dos poços INJ-2, INJ-6 e INJ-1 em 2016, 2024, 2032 e 2031 no caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil. O ternário de saturação exibe saturação de óleo nas cores próximas a verde, saturação de gás nas cores próximas ao vermelho e saturação de água nas cores próximas ao azul. Desta forma, ao início da saturação, nas proximidades dos poços injetores INJ-2, INJ-6 e INJ-1, a saturação de óleo é predominante. Com o decorrer da injeção, as saturações tanto de água quanto de gás são evidenciadas, reduzindo a saturação de óleo.

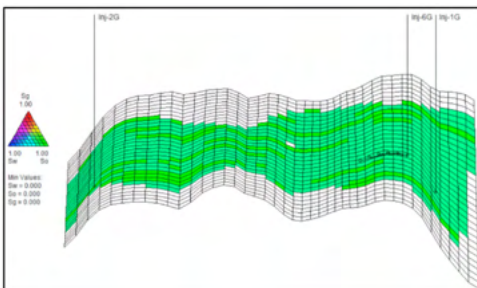


Figura 11: Ternário de saturação de óleo, água e gás no corte dos poços INJ-2, INJ-6 e INJ-1 em 2016 no caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil.

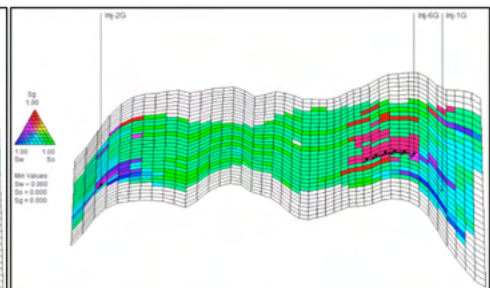


Figura 12: Ternário de saturação de óleo, água e gás no corte dos poços INJ-2, INJ-6 e INJ-1 em 2024 no caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil.



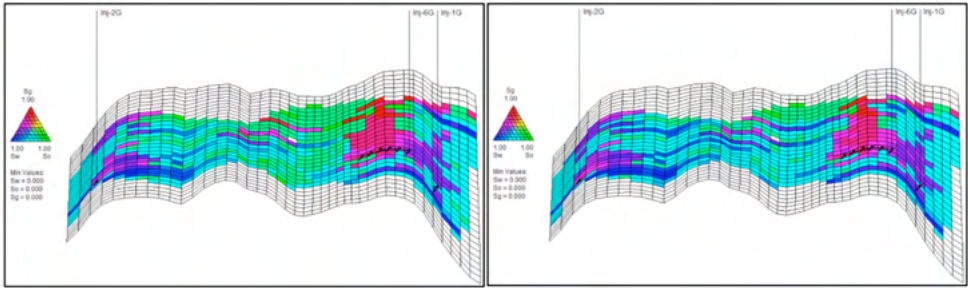


Figura 13: Ternário de saturação de óleo, água e gás no corte dos poços INJ-2, INJ-6 e INJ-1 em 2032 no caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil.

Figura 14: Ternário de saturação de óleo, água e gás no corte dos poços INJ-2, INJ-6 e INJ-1 em 2041 no caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil.

As Figuras 15, 16, 17 e 18 demonstram a representação gráfica 3D do reservatório variando a viscosidade do óleo nos anos de 2016, 2024, 2032 e 2041.

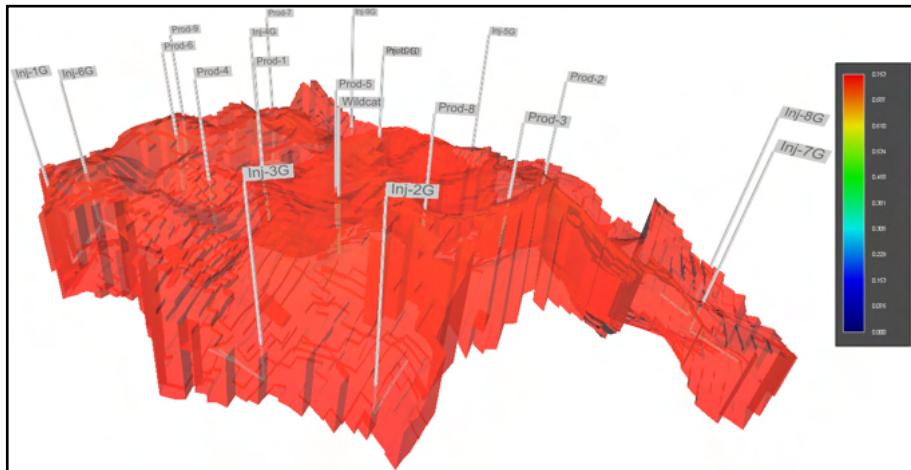


Figura 15: Viscosidade do óleo com a injeção de CO2 do caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil em 2016.

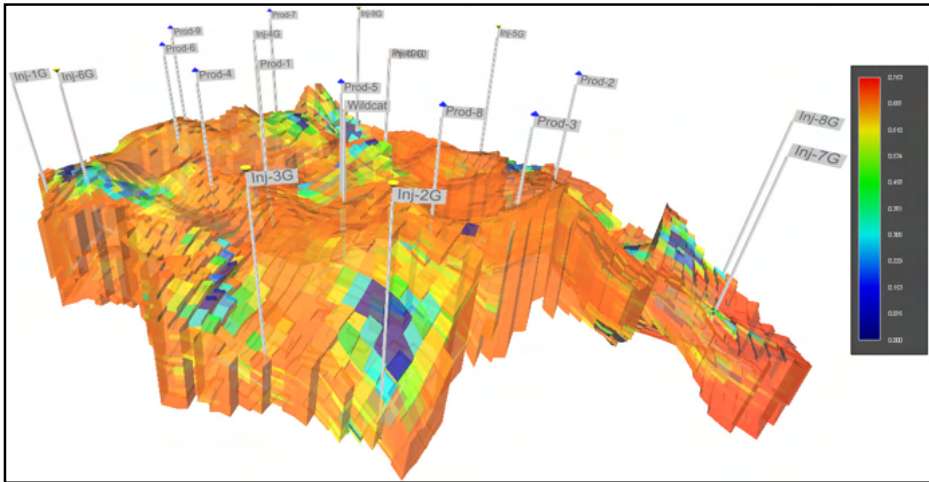


Figura 16: Viscosidade do óleo com a injeção de CO2 do caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil em 2024.

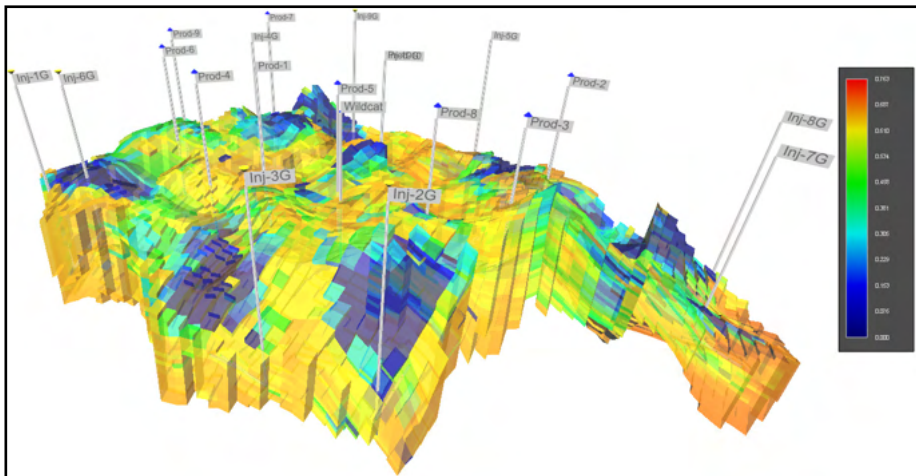


Figura 17: Viscosidade do óleo com a injeção de CO2 do caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil em 2032.

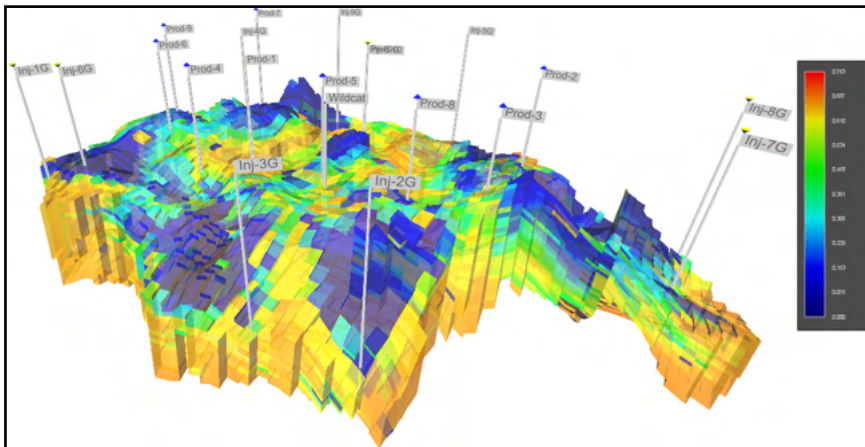


Figura 18: Viscosidade do óleo com a injeção de CO<sub>2</sub> do caso WAG\_6meses\_STW5000\_STG800mil em 2041.

A variação da viscosidade de óleo mostrada no reservatório varia desde próxima a zero até 0,763 cP observado principalmente no início da simulação. A redução de viscosidade do óleo aponta a possível dissolução de gás injetado, reduzindo essa propriedade e assim, facilitando o escoamento de óleo.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para o modelo de reservatório UNISIM-II-H empregado neste projeto e acoplado ao fluido composicional, os resultados das simulações são consoantes ao verificado na literatura e esperado para este trabalho.

Nos cenários de injeção contínua de água, o fator de recuperação gerou um incremento de 36,4% em relação a recuperação primária. O aumento de vazão de água ocasionou maiores fatores de recuperação. A limitação nas vazões de injeção de água foi imposta pelas restrições da plataforma e não é possível afirmar que houve formação de canais preferenciais pela água com as vazões utilizadas.

A injeção contínua de CO<sub>2</sub> causou um aumento de até 27,5% no fator de recuperação de óleo em relação a recuperação primária. Conforme já era esperado, o CO<sub>2</sub> possui uma eficiência do varrido vertical inferior à obtida com a injeção de água, apesar da eficiência no deslocamento microscópico.

Por último, o fator de recuperação nos cenários de injeção de WAG chegou a 45,4% em relação a recuperação primária. Diante de todos os resultados, ficou comprovada a eficiência da injeção alternada de água e gás frentes aos outros métodos estudados no trabalho proposto. Não obstante, faz-se necessário destacar que, para um projeto real, devem ser observadas possíveis restrições físicas e comerciais.

Para projetos futuros, é viável dar andamento ao estudo com o uso da otimização

no software CMOST, buscando ainda melhoria no fator de recuperação de óleo através de definição de melhores tempos de ciclo de WAG e vazões de injeção.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Computer Modeling Group (CMG) pelo uso das licenças dos softwares BUILDER, IMEX, GEM. CMOST e WINPROP através do contrato de cessão de licenças AGMT#F-3187. Agradeço ao CEPETRO da UNICAMP pela disponibilização do modelo de reservatório UNISIM. Agradeço ao Enhanced Oil Recovery Laboratory - LRAP - POLI/COPPE/UFRJ pela disponibilidade e oportunidade de desenvolver o estudo. À Universidade Federal do Rio de Janeiro através do Departamento de Engenharia Civil.

## REFERÊNCIAS

Ahmed, T. **Reservoir Engineering Handbook**. Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 2001. 1176 p.

Camacho, L. D. T. **Methodology for the development of carbonate reservoirs with CO<sub>2</sub>-WAG**, dissertação de mestrado, 2017.

Christensen, J. R., Stenby, E. H., & Skauge, A. **Review of WAG Field Experience**. S P E Reservoir Evaluation and Engineering, 4(2), 97-106. Mexico, 2001.

CMG, **Computer Modelling Group Ltd.**, c2021. Disponível em: <<https://www.cmgl.ca/software>>. Acessado em: 01 de fevereiro de 2021.

Correia, M. G.; Hohendorff Filho, J. C. von; Gaspar, A. T. F. da S.; Schiozer, D. J. **UNISIM-II-D: Benchmark Case Proposal Based on a Carbonate Reservoir**. (SPE177140-MS), SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 18- 20 November, Quito, Ecuador, 2015.

Guo, B.; Lyons, W. C., Ghalambor, A. **Petroleum Production Engineering A Computer-Assisted Approach**. Elsevier Science & Technology Books, 2007.

Mello, S. F.; Ligerio, E. L.; Scanavini, H. F. A.; Schiozer, D. J. **Influence of lumping and equation of state tuning methods on the sub-salt reservoirs simulation**. SPE Europec/EAGE Annual Conference and exhibition held in Vienna, Austria, 2011.

Muggeridge, A.; Cokin, A.; Webb, K.; Frampton, H.; Collins, I.; Moulds, T., Salino, P. **Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits**. Philosophical Transactions of The Royal Society. Reino Unido, 2013.

Nascimento, R. A. **Estudo do Processo de Drenagem Gravitacional do Óleo Assistido com Injeção de Vapor e Solvente**, 2012.

Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 808 p.

Stalkup, Jr, F I. **Status of miscible displacement**. United States: N. p., 1983. Web. doi:10.2118/9992-PA.

Pedersen, K. S.; Fredenslund, A.; Thomassen, P. **Properties of oils and natural gases**. Houston, TX: Gulf Publishing Co., 1989.

Thomas, J. E. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

## INJEÇÃO DE POLÍMEROS ACIMA DA PRESSÃO DE FRATURA DA FORMAÇÃO COMO MÉTODO DE RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

*Data de aceite: 27/09/2021*

### **Maria do Socorro Bezerra da Silva**

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

### **Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
– Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Petróleo. Natal – Rio Grande do  
Norte

**RESUMO:** Sem dúvida, a demanda global de energia está aumentando anualmente e o aumento da recuperação avançada de petróleo (EOR) em reservatórios maduros é de importância crucial. A injeção de polímero é um método químico favorável devido ao seu impacto na eficiência de varrido do poço. Um problema desafiador na injeção de polímero é o impacto da taxa de cisalhamento na viscosidade do fluido polimérico. Neste contexto, alguns autores investigam o uso do fraturamento hidráulico para uma possível redução do cisalhamento mecânico nas proximidades do poço. Segundo eles, esta técnica desempenha um papel importante na viabilidade de cenários de injeção de polímero devido ao aumento da injetividade e redução da taxa de cisalhamento. Este estudo, tem como objetivo geral, analisar a eficiência da injeção de polímeros, acima da pressão de fratura da formação, como método de recuperação avançada de petróleo, em um reservatório heterogêneo com óleo de viscosidade moderada

e reservatórios horizontais, por meio de uma revisão bibliográfica de trabalhos mais relevantes ao tema.

**PALAVRAS-CHAVE:** Recuperação Avançada de Petróleo, Reservatórios fraturados, Reservatórios horizontais, Injeção de polímeros.

**ABSTRACT:** Without a doubt, global energy demand is increasing annually and increasing advanced oil recovery (EOR) in mature reservoirs is of crucial importance. Polymer injection is a favorable chemical method due to its impact on well sweep efficiency. A challenging problem in polymer injection is the impact of shear rate on the viscosity of the polymer fluid. In this context, some authors investigate the use of hydraulic fracturing for a possible reduction of mechanical shear in the vicinity of the well. According to them, this technique plays an important role in the feasibility of polymer injection scenarios due to increased injectivity and reduced shear rate. The general objective of this study is to analyze the efficiency of polymer injection, above the formation fracture pressure, as a method of advanced oil recovery, in a heterogeneous reservoir with moderate viscosity oil and horizontal reservoirs, through a review bibliographic of works most relevant to the subject.

**KEYWORDS:** Advanced Oil Recovery, Fractured Reservoirs, Horizontal Reservoirs, Polymer Injection.

### **INTRODUÇÃO**

É notável que a demanda global de energia está aumentando anualmente e o

aumento da recuperação de petróleo (EOR) de reservatórios maduros é de importância crucial. A injeção de água ainda é a técnica mais usada para aumentar a recuperação em um reservatório de óleo candidato; posteriormente, o EOR químico é uma opção razoável para aumentar ainda mais a recuperação. A injeção de polímero é um método EOR químico favorável devido ao seu impacto na eficiência de varrido (Standnes e Skjevrek 2014). A injeção de polímeros é reconhecida como um método químico de EOR que melhora a eficiência de varrido, reduzindo a razão de mobilidade entre o óleo e a água. Como principais vantagens do método pode-se citar a antecipação da produção de óleo e uma melhoria no gerenciamento dos fluidos injetados e produzidos. Contudo, as soluções poliméricas na maioria das vezes são injetadas em reservatórios altamente complexos, com alto teor de salinidade, dureza e temperatura elevada. Portanto, antes da implementação desse método de recuperação faz-se necessário um estudo prévio da influência desses fatores sobre as soluções poliméricas e seus efeitos na eficiência de recuperação de óleo (BENTO, 1982).

O uso de poços horizontais na Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) pode ajudar a atingir esse objetivo. Muitos projetos de poços horizontais em todo o mundo confirmaram sua eficácia nas taxas de injeção bem como no aumento da produção, levando a melhores desempenhos no aumento das reservas (Joshi e Ding, 1996). Na injeção de polímeros, o uso de poços horizontais reduz significativamente as restrições de injetividade associadas aos poços verticais, e aos pares injetor / produtor de poços horizontais, e podem melhorar o varrido da área, diminuindo os critérios de uso de polímero (Taber e Seright 1992). Estes poços agora não são apenas usados como poços de produção, mas também em aplicações EOR devido às suas vantagens sobre os poços verticais. As principais vantagens dos poços horizontais em relação aos verticais incluem eficiência de varrido, aumento da produção e uma diminuição no número de poços verticais. Segundo Joshi (1991) um poço horizontal de 600 a 1200 m pode substituir vários poços verticais e sua principal desvantagem é o custo inicial.

Fraturas expostas (naturais ou induzidas) também têm um impacto substancial na injeção de polímero, principalmente sob condições de fratura induzida (Van den Hoek et al. 2009). Particularmente, em reservatórios de baixa mobilidade, grandes fraturas podem ser induzidas durante a vida do poço. Como as soluções de polímero são mais viscosas do que a água, a injeção acima da pressão de fratura da formação será ainda mais provável durante uma injeção de polímero. Sob as circunstâncias adequadas, a injeção acima da pressão de fratura pode aumentar significativamente (1) a injetividade da solução de polímero e a vazão de fluido para o padrão do reservatório, (2) reduzir o risco de degradação mecânica para soluções de poliácridamida, (quando são utilizadas) e (3) aumentar a eficiência do varrido. Assim, a geração de fraturas e injeção da acima da pressão de fratura é sugerida por vários autores (por exemplo, Seright et al. 2011; Manichand et al. 2013; Thakuria et al. 2013; Haynes et al. 2013) para manter ou melhorar a injetividade.

Como a faixa de aplicação da injeção de polímero é estendida para recuperar óleos

mais viscosos com o uso de polímeros em altas concentrações e com pesos moleculares muito altos, uma melhor compreensão da reologia do polímero em meios porosos e a modelagem numérica precisa são essenciais para uma implementação em campo bem-sucedida (Delshad, 2008).

Este estudo tem como o objetivo geral investigar a injeção de solução polimérica, com a finalidade de criar condições ótimas de injeção de polímeros acima da pressão de fratura da formação em reservatórios heterogêneos. Neste contexto busca contribuir para o melhor entendimento dos processos de recuperação avançada de petróleo envolvidos na produção de reservatórios fraturados, assim como o impacto de cada um dos principais parâmetros que condicionam o fluxo no meio poroso fraturado por meio da injeção de polímeros. Este estudo justifica-se pelo fato de poucos autores tratarem deste tipo de método químico em reservatórios heterogêneos como mostram as referências utilizadas.

## METODOLOGIA

Este estudo foi desenvolvido de forma teórica, visto que ainda não possível o acesso ao laboratório de Simulação Numérica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, devido ao tempo de pandemia. Neste contexto, procurou-se incluir neste estudo os trabalhos mais atuais no tema em discussão, assim como aqueles que sigam metodologia semelhante ao proposto de forma prática, para haver de fato resultados similares, usando como suporte principalmente a plataforma *OnePetro* e o *Google*.

Os resultados analisados neste estudo foram obtidos por ferramentas computacionais. Na engenharia de petróleo, a simulação numérica de reservatórios é uma ferramenta importante para auxiliar o processo de seleção de estratégias de produção, principalmente em condições não convencionais, como os reservatórios heterogêneos. A geração de ferramentas que auxiliam a tomada de decisão de forma rápida e confiável tem se tornado mais comum em todos os setores produtivos. O dinamismo das mudanças dos mercados e das tecnologias mundiais traz a necessidade de adaptação cada vez mais veloz das indústrias, de forma robusta e minimizando os riscos (Bordeaux, 1986).

## REFERENCIAL TEÓRICO

A motivação inicial para o desenvolvimento deste estudo surge com uma demanda crescente de exploração e produção de petróleo em reservatórios já existentes. Os chamados reservatórios não-convencionais (RNC) foram responsáveis por uma revolução no volume e perfil de produção nos EUA e agora despertam interesse em todo o mundo. Na maioria dos RNC o desenvolvimento da produção vem sendo viabilizado através de poços horizontais com múltiplas fraturas transversais. Os reservatórios de petróleo desta natureza consistem, atualmente, na maioria das rochas acumuladoras de hidrocarbonetos. No Brasil, encontram-se os campos do Canto do Amaro na bacia Potiguar e o de Jabuti em Marlim



Leste na Bacia de Campos e, mais recentemente, foram encontradas fraturas naturais em alguns campos do pré-sal na Bacia de Santos. Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para tentar diminuir a lacuna existente no entendimento destes reservatórios, porém, ainda se tem um caminho longo a percorrer até que se desenvolva um conhecimento sólido ante ao grande desafio que são os reservatórios fraturados naturalmente ou artificialmente.

Van Golf-Racht (1982) define uma fratura de uma forma específica como uma superfície em que ocorreu uma perda de coesão e, de uma forma geral, como uma descontinuidade quebrando leitos de rocha em blocos ao longo de fissuras. Reiss (1980) afirma que essas descontinuidades introduzem dificuldades consideráveis em descrever tanto a estrutura interna quanto o fluxo de fluido através da fratura (Reiss, 1980, p. 3). Geralmente estes reservatórios são diferenciados entre reservatórios fraturados naturalmente e reservatórios fraturados hidráulicamente. Conforme explicado por Ramirez et al. (2007), reservatórios fraturados naturalmente contêm fraturas com anisotropia de permeabilidade significativa que ocorreram naturalmente.

Em relação a injeção de polímeros, método químico analisado juntamente com o fraturamento hidráulico, para uma implementação adequada da injeção de polímeros, é necessário ter uma propagação uniforme de polímero em meios porosos. Além disso, uma concentração ótima de polímero, viscosidade adequada e taxa de mobilidade apropriada, podem ajudar consideravelmente na obtenção de injeções ótimas de polímeros. O uso deste método, neste tipo de reservatório, é recomendado acima da pressão de fratura para evitar o cisalhamento da solução e a degradação da solução. Com a fratura da formação a área de superfície aumenta e com isso a velocidade do fluido injetado diminui, evitando que a solução sofra degradação.

A injeção de polímeros é utilizada para reservatórios relativamente heterogêneos, com altas razões de mobilidade, neste caso portanto, baixas eficiências de varrido são obtidas. Esse método tem como principal finalidade aumentar a viscosidade ( $\mu$ ) do fluido injetado e com isso diminuir a razão de mobilidade entre esse fluido e o óleo, conseqüentemente a eficiência de varrido tende a aumentar já que o óleo passa a ser deslocado com mais eficiência. As fraturas são heterogeneidades frequentemente encontradas em reservatórios de petróleo que podem afetar de forma relevante o fluxo dos fluidos nele contidos, seja por incrementarem a permeabilidade do meio, criando caminhos preferenciais de escoamento, seja por imporem algum tipo de barreira ao fluxo.

De acordo com os critérios estabelecidos por Dickson et al. (2010), um reservatório com as propriedades listadas na Tabela 1 torna um campo um excelente candidato para inundação de polímero. Além disso, Taber et al (1997) recomenda reservatórios de arenito (Taber et al., 1997) com critérios semelhantes aos de Dickson et al (2010) para inundação de polímero.

<b>Propriedades</b>	<b>valores</b>
<b>Densidade do óleo (API)</b>	>15
<b>Saturação do óleo in-situ (cP)</b>	10-1000
<b>Profundidade do reservatório (ft)</b>	800-9000
<b>Temperatura do reservatório (°C)</b>	<77
<b>Saturação do óleo (%)</b>	>30
<b>Salinidade da formação (ppm)</b>	<3000 se $(10 < u < 10^2)$

Tabela 1 – Critérios de para a injeção de polímeros. (Dickson et al., 2010).

De acordo com Seright (2016) a primeira aplicação da injeção de polímeros foi por volta da década de 1960 ainda com poucos estudos científicos que comprovavam a eficiência desse método. Melo et al (2002) afirmam que a injeção de polímeros vem sendo utilizada como um método de recuperação durante décadas. No artigo publicado pelos autores, é estudada a aplicação desse método em três campos brasileiros: Canto do Amaro (Rio Grande do Norte), Buracica (Bahia) e Carmópolis (Sergipe). Os autores falam da importância da implementação da injeção de polímeros para a Petrobras pois faz com que a empresa adquira mais experiência nesse método. Todos os passos necessários para a implementação são apresentados, inclusive a seleção do polímero a ser utilizado que nesse caso foi a Poliácridamida Parcialmente Hidrolisada (PHP). Wang et al. (2007) publicaram uma pesquisa que traz resultados após 12 anos de experiência com injeção de polímeros no campo de Daqing na China. Um dos resultados apresentados foi que a concentração de 1000 mg/L trouxe mais resultados positivos, podendo chegar em 2000 mg/L em poços mais afastados. Outros resultados explicitados são o volume de injeção de polímeros ideal para o campo em questão e também o peso molecular dos polímeros.

Gumpenberger et al. (2012) declaram que em um projeto piloto no campo de Matzen na Áustria os polímeros sofreram degradação por taxa de cisalhamento na região próxima ao poço em pressões abaixo da pressão de fratura da formação. Segundo os autores, a pressão de injeção de polímeros pode ser administrada acima da pressão de fratura já que com a fratura da formação e a área de superfície aumenta, e com isso a velocidade do fluido injetado diminui, melhorando a eficiência de varrido e evitando que o polímero sofra a degradação pela taxa de cisalhamento. Em suas pesquisas, Solomon Ofori, (2017) afirma que, acima da pressão de fratura, 6 m, velocidade passa a ser de 3,1 m/dia. A velocidade diminui com o aumento da fratura, e neste caso a solução não sofre degradação mecânica. Segundo Al-Shakry et al. (2019) a injetividade e a estabilidade dos polímeros ainda são os desafios que a injeção de polímeros encontra para que esse método seja ainda mais eficaz. Os autores afirmam que a HPAM, polímero mais utilizado na indústria, tem um comportamento reológico diferente próximo ao poço e em regiões profundas do reservatório, de modo que próximo ao poço a solução polimérica sofre degradação por cisalhamento já que o escoamento é turbulento, porém em regiões profundas o escoamento

é laminar e o polímero não sofre dessa mesma degradação. Para diminuir essa degradação é necessário diminuir a vazão de injeção e com isso ocorre a diminuição da recuperação de óleo. Al-Shakry et al. analisaram o efeito da permeabilidade no fluxo do polímero e chegam à conclusão de que a solução polimérica flui com mais facilidade em regiões de alta permeabilidade e, portanto, é importante injetar o polímero a uma pressão acima da pressão de fratura para criar zonas de altas permeabilidades.

## DISCUSSÃO

Os resultados analisados nas referências referentes ao tema mostram que as fraturas hidráulicas induzidas melhoram o fator de recuperação de reservatórios homogêneos e heterogêneos devido a um aumento na injetividade da injeção de polímero, embora em reservatórios verticalmente heterogêneos, as fraturas induzidas não sejam muito eficazes. Os resultados também mostram que as fraturas induzidas são mais bem-sucedidas em reservatórios com óleo viscoso.

Segundo Abbasi et al., (2017), em reservatórios heterogêneos e fraturas horizontais, o fator de recuperação para a injeção de polímeros é maior que em reservatórios homogêneos. Em seu estudo comparativo entre reservatórios homogêneos e heterogêneos com e sem fraturas, ele encontrou que fraturas hidráulicas podem melhorar o efeito da injeção do polímero no aumento do fator de recuperação de óleo em torno de 86% em comparação com a injeção de polímero de um reservatório homogêneo não fraturado, segundo a figura 1.

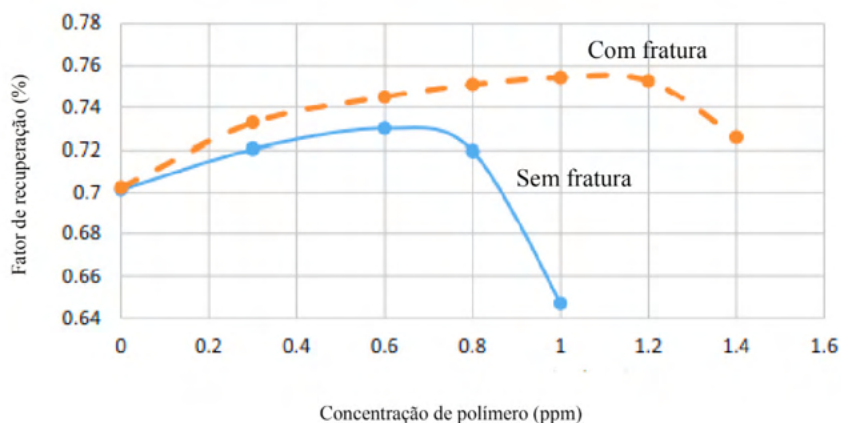


Figura 1 – Fator de recuperação do óleo versus concentração de polímero com e sem fratura no reservatório homogêneo. (Abbasi et al., 2017).

Mesmo sendo declarado em seu artigo que a presença da fratura aumenta o fator de recuperação quando se injeta a solução de polímeros com alta concentração de

polímero, observa-se na figura 1 que, a partir da concentração do polímero de 1,2 (ppm), o fator de recuperação tende a diminuir. Esse efeito é observado ainda mais antecipado no reservatório sem fratura em aproximadamente 0,7 (ppm), ocorrendo uma drástica queda no fator de recuperação. Este efeito pode estar associado a degradação do polímero que foi omitida no artigo. A figura 2 mostra esta mesma análise realizada em um reservatório heterogêneo.

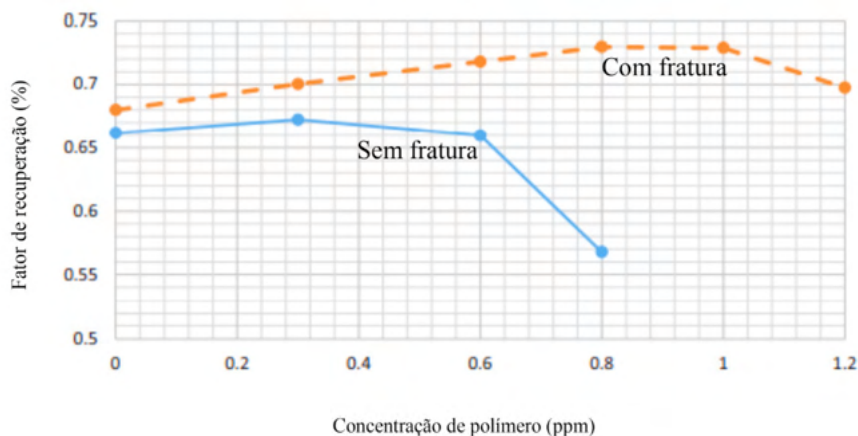


Figura 2 - Recuperação de óleo vs concentração de polímero para um reservatório heterogêneo com e sem fratura. (Abbasi et al., 2017).

Em um reservatório heterogêneo e com permeabilidade de 10,42 md, o fator de recuperação aumenta em 0,73 para a injeção de polímero com concentração de 0,8 (ppm) na presença da fratura e continua constante até a concentração de 1 (ppm), sofrendo uma diminuição em seguida. Neste reservatório, o fator de recuperação é melhor devido à alta permeabilidade que a fratura proporciona na formação. A diminuição no fator de recuperação é observada no reservatório sem fratura um pouco mais cedo, como mostrado na figura 2.

Outro parâmetro importante de se observar ao utilizar este método químico é a viscosidade. Em seu trabalho, Gumpenberger et al., (2012) discute que, as mudanças na viscosidade aparente da solução polimérica não é apenas uma função da vazão de injeção mas também dependem da concentração da solução. Isso pode ser visto na Figura 3 como a viscosidade aparente máxima da solução de polímero com uma concentração de 1000 ppm é cerca de duas vezes aquela da solução de polímero com uma concentração de 500 ppm, portanto, a viscosidade aparente máxima se correlaciona aproximadamente com a concentração de polímero. Eles apontam que a razão para isso é a interação mais longa das partículas de polímero em altas concentrações em oposição a concentrações mais baixas, onde há uma interação de partículas de polímero reduzida (Gumpenberger et al., 2012).

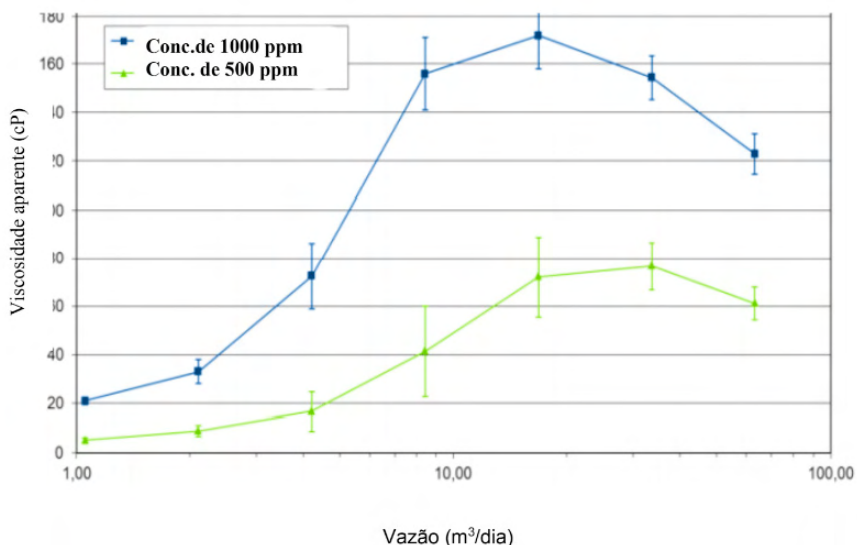


Figura 3 - Viscosidade aparente da solução de polímero em função da vazão. (Gumpenberger et al., 2012).

Usando duas concentrações de solução de polímero diferentes, de 500 e 1000 ppm, e vazões variáveis, eles descobriram que a viscosidade aparente aumentou até um máximo e depois disso, a viscosidade aparente começou a diminuir devido à degradação do polímero, conforme mostrado na Figura 3. A degradação do polímero ocorreu a uma vazão de 18 m/dia e 35 m/dia para 1000 e 500 ppm, respectivamente (Gumpenberger et al., 2012).

Ainda neste estudo, para analisar como a viscosidade aparente mudaria conforme a solução de polímero se propaga da região próxima ao poço em partes mais profundas do reservatório, eles usaram o efluente da injeção, ou seja, solução de polímero pré-cislhada em diferentes vazões. A solução de polímero efluente foi então reinjetada em um núcleo saturado de salmoura em vazões acima da vazão de fluxo no momento da amostragem. A figura 5 traz os resultados desta análise.

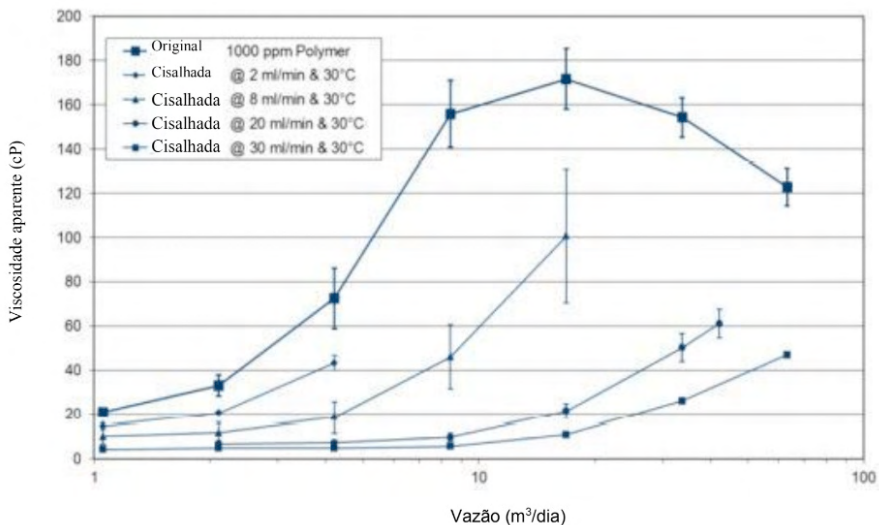


Figura 5 – Viscosidade aparente de polímeros pré-cisalhados. (Gumpenberger et al., 2012).

A figura 5 mostra as curvas para as soluções de polímero pré-cisalhadas em baixas vazões de fluxo. Por exemplo, a uma vazão de 4 m/d, uma perda significativa na viscosidade aparente pode ser detectada. Para taxas de fluxo mais altas, um efeito mais pronunciado pode ser observado. Eles afirmam que a perda irreversível de viscosidade pode ser atribuída à degradação física do polímero à medida que ele se move através dos poros (Gumpenberger et al., 2012).

Zechner e Clemens (2015) também avaliaram a viscosidade da solução de polímero em função da concentração para vários polímeros. Os resultados mostraram que o polímero mais eficaz foi um polímero de poliácridamida com alto peso molecular. Biopolímeros foram desconsiderados porque um teste de injeção realizado na década de 1980 mostrou uma alta degradação dos polímeros por microrganismos. Neste estudo, duas soluções, uma de 500 ppm e 1000 ppm foram injetadas em um reservatório. As viscosidades aparentes determinadas para a solução de 500 ppm foram menores do que para a solução de polímero de 1.000 ppm e ela aumentou com o aumento das velocidades de fluxo como mostra a figura 6.

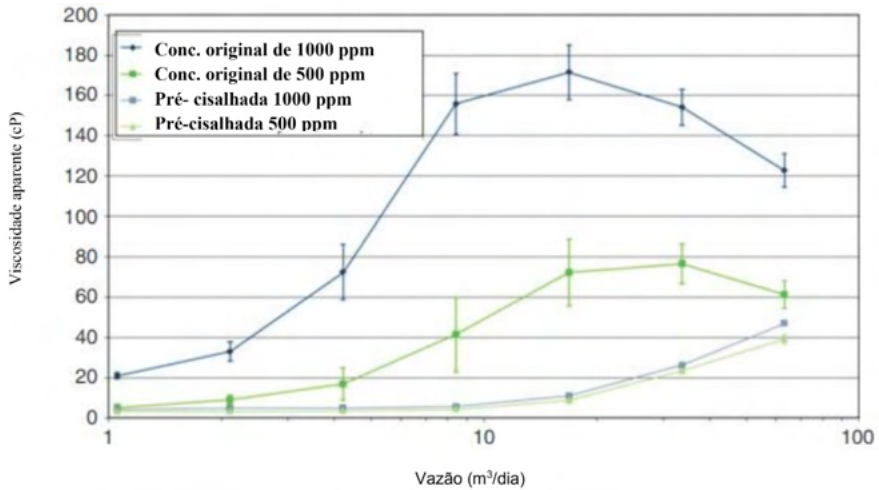


Figura 6 - Viscosidade aparente da solução de polímero a 30° C vs. Vazão. (Zechner e Clemens, 2015).

Na figura 6, as duas curvas superiores mostram a viscosidade vs. vazão da solução polimérica não cisalhada, ou seja a solução original nas concentrações de 500 ppm e 1.000 ppm, respectivamente. As duas curvas inferiores fornecem a viscosidade vs. vazão de fluxo de polímeros pré-cisalhados a 63 m/dia (30 cm³/min) nas mesmas concentrações mencionadas acima.

Segundo autores como Chauveteau (1981) e Seright (1983), em velocidades de fluxo muito altas, os polímeros de poliacrilamida de alto peso molecular são irreversivelmente degradados e, portanto, as viscosidades aparentes são reduzidas.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise da injetividade é essencial, pois avalia, em primeiro lugar, o sucesso do projeto de injeção de polímeros. É de grande importância que o polímero não perca suas propriedades viscosas durante a injeção por causa da alta vazão de fluxo, pois leva ao afinamento por cisalhamento, reduzindo, portanto, a viscosidade. A perda de viscosidade da solução levaria a uma redução na eficácia do polímero e, conseqüentemente, na redução da eficiência de varrido.

A injeção de solução de polímero provavelmente terá que ser realizada acima da pressão de fratura para atingir uma alta injetividade e evitar degradação mecânica. Os critérios de seleção para tais projetos devem incluir as propriedades geomecânicas da rocha, bem como as propriedades convencionais (por exemplo, viscosidade do óleo, temperatura, salinidade).

Em reservatórios que não estão fraturados, a injeção de soluções de polímero de alta concentração necessariamente diminuirá a injetividade. Para manter as taxas de injeção

de polímero, os reservatórios selecionados devem permitir pressões de injeção mais altas. Um resultado importante encontrado foi o aumento no uso de reservatórios horizontais para aplicar a injeção de polímeros. Segundo alguns autores, estes reduzem significativamente as restrições de injetividade associadas aos reservatórios verticais.

## REFERÊNCIAS

ABBASI J., RAJI B., RIAZI M., KALANTARIAS A. A simulation investigation of performance of polymer injection in hydraulically fractured heterogeneous reservoirs. *J Petrol Explor Prod Technol*, 7:813–820, 2017.

AL-SHAKRY B., SHIRAN B.S., SKAUGE T., SKAUGE A. *Polymer Injectivity: Influence of Permeability in the Flow of EOR Polymers in Porous Media*. Society of Petroleum Engineers, 2019.

BENTO, HERNANDES DE LEON ISMAEL, 1982- Recuperação avançada de óleo viscoso por injeção de polímero em diferentes temperaturas / Hernandes de Leon Ismael Bento. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

BORDEAUX REGO, FÁBIO, 1986 - Modelos rápidos de simulação aplicados à Injeção de polímeros em reservatórios heterogêneos / Fábio Bordeaux Rego. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

CHAUVETEAU G. Molecular Interpretation of Several Different Properties of Flow of Coiled Polymer Solutions Through Porous Media in Oil Recovery Conditions. Presented at the 56th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society Engineers of AIME, San Antonio, Texas, USA, 5–7 October, 1981.

DELSHAD M., KIM D.H., MAGBAGBEOLA O.A., HUH C., POPE G.A., TARAHOM F. Mechanistic interpretation and utilization of viscoelastic behavior of polymer solutions for improved polymer-flood efficiency. In: *SPE symposium on improved oil recovery*. Society of Petroleum Engineers, 2008.

DICKSON, J.L., LEAHY-DIOS, A., WYLIE, P.L., 2010. Development Of Improved Hydrocarbon Recovery Screening Methodologies.

GUMPENBERGER T., DECKERS M., KORNBERGER M. Experiments and Simulation of the Near-Wellbore Dynamics and Displacement Efficiencies of Polymer Injection, Matzen Field, Austria. Presented at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE, 11–14 November, 2012.

HAYNES, A.K., CLOUGH, M.D., FLETCHER, J.P. The Successful Implementation of a Novel Polymer EOR Pilot in the Low-Permeability Windalia Field. Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2–4 July, 2013.

JOSHI, S.D., 1991a. HORIZONTAL WELL TECHNOLOGY, 287 pp.

JOSHI, S.D., Ding, W. *Horizontal Well Application: Reservoir Management*, 1996.

MANICHAND, R.N., MOE SOE LET, K.P., QUILLIEN, B. Effective Propagation of HPAM Solutions Through the Tambaredjo Reservoir During a Polymer Flood. *SPE Prod & Oper* 28 (4): 358–368, 2013.



MELO, M. A. SILVA P.G.S., GODOY G.M.R., SANMARTIM A.N. Polymer Injection Projects in Brazil: Dimensioning, Field Application and Evaluation. *Spe/doi Improved Oil Recovery Symposium*, [s.l.], p.1-11, Society of Petroleum Engineers, 2002.

RAMIREZ, B., KAZEMI, H., OZKAN, E., AL-MATROOK, M., 2007. Non-Darcy Flow Effects in Dual-Porosity, Dual-Permeability, Naturally Fractured Gas Condensate Reservoirs.

REISS, L.H., 1980. The reservoir engineering aspects of fractured formations. Technip; London : Marketed and distributed by Graham & Trotman, Paris, 110 pp.

SERIGHT R.S. The Effects of Mechanical Degradation and Viscoelastic Behavior on Injectivity of Polyacrylamide Solutions. *SPE J.* 23 (3): 475–485, 1983.

SERIGHT, R. S. How much polymer should be injected during a polymer flood? In: *SPE Improved Oil Recovery Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2016.

SERIGHT, R.S., FAN, T., WAVRIK, K. New Insights Into Polymer Rheology in Porous Media. *SPE J.* 16 (1): 35–42, 2011.

STANDNES DC, SKJEVRAK I. Literature review of implemented polymer field projects. *J Pet Sci Eng* 122:761–775, 2014.

TABER, J.J., SERIGHT, R.S. Horizontal Injection and Production Wells for EOR or Waterflooding, 1992.

TABER, J.J., MARTIN, F.D., SERIGHT, R.S., 1997. EOR Screening Criteria Revisited - Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects. *SPE Reservoir Engineering* 12 (03), 189–198.

THAKURIA, C., AMRI, M., SAQURI, K. Performance Review of Polymer Flooding in a Major Brown Oil Field of Sultanate of Oman. Presented at the *SPE Enhanced Oil Recovery Conference*, Kuala Lumpur, Malaysia, 24 July, 2013.

VAN GOLF-RACHT, T.D., 1982. Fundamentals of fractured reservoir engineering. Elsevier Scientific, Amsterdam, Oxford, 729 pp.

WANG D., SERIGHT R.S., SHAO Z., WANG J. Key aspects of project design for polymer flooding. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, 2007.

ZECHNER M, CLEMENS T, SURI A, SHARMA M.M. Simulation of polymer injection under fracturing conditions—an injectivity pilot in the Matzen field, Austria, 2015.

## PRÁTICAS DE GESTÃO OPERACIONAL NA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO (E&P) DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL NO BRASIL, PARA ATENDER REQUISITOS DE NORMAS ABNT NBR ISO DE SGI E DE REGULAMENTOS TÉCNICOS DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP)

*Data de aceite:* 27/09/2021

*Data de submissão:* 10/08/2021

### **Raymundo Jorge de Sousa Mançú**

Universidade Fernando Pessoa  
Porto, Portugal  
<https://orcid.org/0000-0003-1412-0284>

### **Luís Borges Gouveia**

Universidade Fernando Pessoa  
Porto, Portugal  
<http://orcid.org/0000-0002-2079-3234>

### **Silvério dos Santos Brunhoso Cordeiro**

Universidade Fernando Pessoa  
Porto, Portugal  
<https://orcid.org/0000-0003-2951-8594>

**RESUMO:** Este artigo tem como objetivo identificar as práticas de gestão operacional na Exploração e Produção (E&P) de Petróleo e Gás Natural no Brasil. para atender requisitos voluntários dos sistemas de gestão das normas ABNT NBR ISO 9001:2015 (SGQ), ISO 14001:2015 (SGA) e ISO 45001:2018 (SGS&ST), que caracterizam os Sistemas de Gestão Integrados (SGI) e requisitos obrigatórios dos Regulamentos Técnicos (RT's) de Sistemas de Gerenciamento de Segurança Operacional e de Integridade Estrutural das Instalações (RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS e RTSGIP) da Agência Nacional do Petróleo (ANP). A metodologia utilizada foi uma pesquisa exploratória e descritiva, através de revisão bibliográfica, pesquisa documental e estudo de caso, através da aplicação do instrumento de

coleta de dados roteiro de entrevista estruturado com 328 requisitos de práticas de gestão operacional das normas ABNT NBR ISO e de Regulamentos Técnicos da ANP distribuídos nas quatro fases do ciclo PDCA e uma variação de 5 a 10 requisitos para cada um dos 35 respondentes das lideranças representantes de campos produtores de petróleo e de gás natural do Nordeste brasileiro. Nos resultados observamos que os campos produtores possuem um sistema de gestão global estruturado nas quatro fases do ciclo PDCA, com realização de Planejamento Anual do Negócio (PAN), planos de ações específicos de aquisição de recursos e práticas de gestão operacional para atender os requisitos dos sistemas de gestão das normas ABNT NBR ISO e os requisitos dos Regulamentos Técnicos da ANP. Concluímos que as 177 práticas de gestão operacional definidas pelas lideranças, quando aplicadas com eficiência e eficácia irão atender os requisitos de Qualidade, Segurança Operacional, Integridade Estrutural das Instalações, Meio Ambiente e Saúde no Trabalho (QSOIM&ST) de SGI e de RT's da ANP, assim como garantir a melhoria contínua nos campos produtores de petróleo e gás natural.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sistemas de Gestão. Regulamentos Técnicos. Agência Nacional do Petróleo. Exploração e Produção de Petróleo.

# OPERATIONAL MANAGEMENT PRACTICES IN THE EXPLORATION AND PRODUCTION (E&P) OF OIL AND NATURAL GAS IN BRAZIL, TO MEET THE REQUIREMENTS OF ABNT NBR ISO SGI STANDARDS AND TECHNICAL REGULATIONS OF THE NATIONAL PETROLEUM AGENCY (ANP)

**ABSTRACT:** This article aims to identify the operational management practices in the Exploration and Production (E&P) of Oil and Natural Gas in Brazil, to meet voluntary requirements of the management systems of the standards ABNT NBR ISO 9001:2015 (SGQ), ISO 14001:2015 (SGA) and ISO 45001:2018 (SGS&ST), which characterize the Integrated Management Systems (SGI) and mandatory requirements of Technical Regulations (RT's) for Operational Safety Management Systems and Structural Integrity of Facilities (RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS and RTSGIP) of the National Petroleum Agency (ANP). The methodology used was an exploratory and descriptive research, through literature review, document research and case study, through the application of the data collection instrument structured interview script with 328 requirements of operational management practices of the ABNT NBR ISO and of ANP Technical Regulations distributed in the four phases of the PDCA cycle and a variation of 5 to 10 requirements for each of the 35 respondents from the leaders representing oil and natural gas producing fields in the Northeast of Brazil. In the results, we observe that the producing fields have a global management system structured in the four phases of the PDCA cycle, with the realization of the Annual Business Planning (PAN), specific action plans for the acquisition of resources and operational management practices to meet the requirements of the management systems of the ABNT NBR ISO standards and the requirements of the ANP Technical Regulations. We conclude that the 177 operational management practices defined by the leaders, when applied efficiently and effectively, will meet the requirements of Quality, Operational Safety, Structural Integrity of Facilities, Environment and Health at Work (QSOIM&ST) of SGI and ANP's RT's, as well as ensuring continuous improvement in oil and natural gas producing fields.

**KEYWORDS:** Management Systems. Technical Regulations. Oil National Agency. Oil Exploration and Production.

## 1 | INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo e gás natural possui uma cadeia produtiva estruturada por três fluxos, sendo o fluxo “*upstream*” com as atividades de exploração e produção (E&P) de petróleo e de gás natural em campos produtores terrestres (*onshore*) e campos produtores marítimos (*offshore*); o fluxo “*midstream*” representado pelas atividades de transporte de petróleo, processamento e transporte do gás; e o fluxo “*downstream*” caracterizada pelas atividades de refino do petróleo, transporte, distribuição e comercialização dos derivados e do gás natural para o mercado (FERREIRA FILHO, 2016 e QUEIROZ, 2017;). Na exploração e produção de petróleo e de gás natural os processos, atividades e tarefas apresentam aspectos/perigos e impactos/danos para a qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QMS&ST), que podem caracterizar incidentes (quase acidentes ou acidentes), vazamentos, perdas ambientais, patrimoniais e para a imagem dos campos produtores (MANÇÚ, GOUVEIA e CORDEIRO, 2019a).

Portanto, os campos produtores necessitam adotar boas práticas de gestão operacional aprovadas pelo mercado para eliminar e/ou minimizar riscos dos processos, atividades e tarefas operacionais críticas, que atendam padrões e requisitos de normas de sistemas de gestão integradas (SGI) de qualidade, meio ambiental e de saúde dos funcionários no trabalho (FERNANDES, 2015; MANÇÚ, GOUVEIA e CORDEIRO, 2019a), e também requisitos de regulamentos técnicos de sistemas de gerenciamento de segurança operacional e de integridade estrutural das instalações, definidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), órgão regulador e fiscalizador da indústria do petróleo no Brasil (MANÇÚ, GOUVEIA e CORDEIRO, 2019a e 2019b e 2020).

Entretanto, as normas ISO que caracterizam os sistemas de gestão integrados (SGI) disponíveis no mercado com requisitos voluntários para certificação estão estruturadas com as normas: ISO 9001:2015 - Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ); ISO 14001:2015 - Sistema de Gestão Ambiental (SGA); ISO 45001:2018 - Sistema de Gestão da Segurança e da Saúde no Trabalho (SGS&ST). Os requisitos dessas três normas ISO estão classificados em 7 (sete) seções por fase do ciclo PDCA, sendo estas: seção 4 - Contexto da Organização; seção 5 - Liderança; seção 6 - Planejamento e seção 7 - Apoio/Suporte na fase *Plan* / Planejar; seção 8 - Operação na fase *Do* / Executar; seção 9 - Avaliação de Desempenho na fase *Check* / Verificar; e seção 10 - Melhoria na fase *Action* / Agir, que podem ser implementados de forma integrados na gestão global dos campos produtores para melhoria do desempenho em QMS&ST, da competitividade e da sustentabilidade do negócio (SANTOS, *et al.*, 2018; MANÇÚ, GOUVEIA e CORDEIRO, 2019a; 2019b; 2020 e 2021).

No entanto, para garantir a segurança operacional e a integridade estrutural das instalações, processos e equipamentos de exploração e produção de petróleo e de gás natural nos campos produtores, a ANP definiu Regulamentos Técnicos (RT) de Sistemas de Gerenciamento de Segurança Operacional (RTSGSO) e de Integridade Estrutural das Instalações das estações (RTSGI), Dutos (oleoduto e Gasoduto) Terrestres (RTDT), Sistema Submarino (RTSGSS), Poços produtores e Poços injetores (RTSGIP) em terra (*onshore*) e no mar (*offshore*), devido aos riscos de acidentes com impactos as pessoas, ao patrimônio, ao meio ambiente com geração de grandes volumes de resíduos oleoso, que pode alterar a qualidade da água e a qualidade do solo, se não forem adequadamente gerenciados e tratados negócio (ALVES, 2003; MANÇÚ, GOUVEIA e CORDEIRO, 2019a; 2019b e 2020).

Os sistemas de gestão integrados (SGI) tem como estrutura padrão 7 (sete) seções, sendo estes: 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 da norma ISO 9001:2015 do SGQ, com seção e requisitos classificados por cada fase do ciclo PDCA, que também podem integrar as práticas de gestão e requisitos dos Regulamentos Técnicos definidos pela ANP, utilizando como referência o RTSGSO que está estruturado com 17 Práticas de Gestão (PG) e requisitos do Sistema de Gerenciamento de Segurança Operacional nas instalações e atividades de campos produtores marítimos (*offshore*), para melhorar as práticas de gestão operacional

nas áreas de qualidade, meio ambiente, segurança operacional, integridade estrutural das instalações e na saúde no trabalho (QMSOI&ST), em atividades de E&P (ANP, 2007; CANTO, 2010; SANTOS, *et al.*, 2018; MANÇÚ, GOUVEIA e CORDEIRO, 2019a; 2019b; 2020 e 2021).

Desta forma, este artigo tem como objetivo identificar as práticas de gestão operacional na Exploração e Produção (E&P) de Petróleo e Gás Natural no Brasil. para atender requisitos voluntários dos sistemas de gestão das normas ABNT NBR ISO 9001:2015 (SGQ), ISO 14001:2015 (SGA) e ISO 45001:2018 (SGS&ST), que caracterizam os Sistemas de Gestão Integrados (SGI) e requisitos obrigatórios dos Regulamentos Técnicos de Sistemas de Gerenciamento de Segurança Operacional e de Integridade Estrutural das Instalações (RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS e RTSGIP) da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

## 2 | METODOLOGIA

Na metodologia utilizamos a pesquisa exploratória e descritiva, com revisão bibliográfica, pesquisa documental e estudo de caso, através da aplicação do instrumento de coleta de dados roteiro de entrevista estruturado no ciclo PDCA e nas seções 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 das normas do SGI (Quadro 1), com 328 requisitos de práticas de gestão operacional das normas ABNT NBR ISO do SGI e de Regulamentos Técnicos da ANP distribuídos nas quatro fases do ciclo PDCA e uma variação de 5 a 10 requisitos para cada um dos 35 respondentes das lideranças representantes de campos produtores de petróleo e de gás natural do Nordeste brasileiro.

CORRESPONDÊNCIA DAS FASES DO CICLO PDCA E AS SEÇÕES DAS NORMAS ABNT NBR ISO DO SGI			
CICLO PDCA	ISO 9001:2015	ISO 14001:2015	ISO 45001:2018
<b>PLAN</b> (PLANEJAR)	Seção 4 - Contexto da organização	Seção 4 - Contexto da organização	Seção 4 - Contexto da organização
	Seção 5 - Liderança	Seção 5 - Liderança	Seção 5 - Liderança e Participação dos Trabalhadores
	Seção 6 - Planejamento	Seção 6 - Planejamento	Seção 6 - Planejamento
	Seção 7 - Suporte	Seção 7 - Suporte	Seção 7 - Suporte
<b>DO</b> (EXECUTAR)	Seção 8 - Operação	Seção 8 - Operação	Seção 8 - Operação
<b>CHECK</b> (VERIFICAR)	Seção 9 - Avaliação de desempenho	Seção 9 - Avaliação de desempenho	Seção 9 - Avaliação de desempenho
<b>ACTION</b> (AGIR)	Seção 10 - Melhoria	Seção 10 - Melhoria	Seção 10 - Melhoria

Quadro 1 - Correspondência das fases do ciclo PDCA e seções das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001:2015 e ISO 45001:2018.

Fonte: Adaptado de Santos, *et al.*, (2018).

Entretanto, a pesquisa exploratória busca desenvolver, explicar e modificar conceitos e idéias para a formulação de abordagens posteriores, que permite ao investigador aumentar sua experiência sobre o problema pesquisado. e na pesquisa descritiva descrever com exatidão os fatos e fenômenos de determinadas realidades (GIL, 2016).

Quanto a pesquisa bibliográfica trata-se do levantamento de todas as informações atreladas ao assunto a ser pesquisado em artigos acadêmicos e livros reconhecidos, sendo bastante eficaz quando o problema da pesquisa requer dados muito dispersos pelo espaço (TRIVIÑOS, 1987 e LACERDA, 2015), e a pesquisa documental caracteriza-se pela identificação de material não editado, como cartas, memorandos, relatórios escritos, estudos formais, documentos administrativos, procedimentos, regulamentos, políticas e diretrizes organizacionais, cada vez mais disponíveis na internet, como fonte de dados e informações, para auxiliar no melhor entendimento de conhecimentos (TRIVIÑOS, 1987; LACERDA, 2015 e MARTINS, 2016).

Portanto, o estudo de caso é uma pesquisa empírica que busca entender os fenômenos individuais, grupais, organizacionais, sociais, políticos e relacionados, dentro do seu contexto real (pesquisa naturalista), assim como permitir a investigação de processos organizacionais e administrativos, com foco no caso e na perspectiva holística, com aplicação em diferentes campos, o pesquisador não tem controle sobre eventos e variáveis (TRIVIÑOS, 1987; LACERDA, 2015 e GIL, 2017).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para alcançar o objetivo proposto elaboramos e aplicamos um roteiro de entrevista com 328 requisitos de práticas de gestão operacional estruturados nas fases do ciclo PDCA e classificados nas 7 (sete) seções 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ABNT NBR ISO 14001 e ABNT NBR ISO 45001:2018, com requisitos voluntários para certificação, na área da qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QMS&ST) integrados com as práticas de gestão (PG) e requisitos obrigatórios de Regulamentos Técnicos (RT's) de Sistema de Gerenciamento de Segurança Operacional (RTSGSO); de Integridade Estrutural das Instalações (RTSGI); de Dutos Terrestres (RTDT); Sistemas Submarinos (RTSGSS) e Integridade de Poços Produtores e Injetores (RTSGIP), definido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), para área de exploração e produção no Brasil, sendo: na fase *Plan* / Planejar composta pelas seções 4; 5; 6 e 7 que constam 131 requisitos; na fase *Do* / Executar referente a seção 8 com 148 requisitos; na fase *Check* / Verificar composta pela seção 9 apresentam 35 requisitos e na fase *Action* / Agir composta pela seção 10 está com 14 requisitos, conforme definidos no Quadro 2.

Fases do Ciclo PDCA	7 (sete) Seções das Normas ABNT NBR ISO do SGI	Quantidade de Requisitos de Práticas de Gestão Operacional
<b>Plan / Planejar</b>	4 - Contexto da Organização;	12
	5 - Liderança;	34
	6 - Planejamento; e	27
	7 - Suporte	58
<b>Total da Fase Plan / Planejar</b>		<b>131</b>
<b>Do / Executar</b>	8 - Operação	148
<b>Check / Verifica</b>	9 - Avaliação de Desempenho	35
<b>Action / Agir</b>	10 - Melhoria	14
<b>Total Geral</b>		<b>328</b>

Quadro 2 - Estrutura e Classificação dos requisitos de práticas de gestão operacional nas fases do ciclo PDCA e das seções 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 das normas NBR ISO do SGI e de RT's da ANP.

Fonte: Adaptado de ABNT NBR ISO 9001:2015; ABNT NBR ISO 14001:2015; ABNT NBR ISO 45001:2018 e Santos, *et al.*, 2018.

A integração de requisitos comuns e específicos de sistemas de gestão das normas ABNT NBR ISO de qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QMS&ST), com requisitos comuns e específicos de sistemas de gerenciamento de regulamentos técnicos da ANP, de segurança operacional e integridade estrutural das instalações (SOI), aplicáveis na exploração e produção (E&P) de petróleo e gás natural, caracterizam os sistemas de gestão integrados (SGI) de QMSOI&ST, que podem ser utilizados no desenvolvimento de instrumentos de coleta de dados para avaliação de desempenho da gestão e de atendimento aos requisitos normativos e regulamentares, como: matriz de integração de requisitos; roteiro de entrevista, questionários, listas de verificação (LV), boletins e/ou informativos diário de operação (BDO ou IDO) e outros, além de integração dos requisitos de QMSOI&ST com o sistema de gestão global da organização, para garantir uma gestão em conformidade com as necessidades e expectativas das partes interessadas, aumento da competitividade e sustentabilidade do negócio.

No Quadro 3 apresentamos um exemplo do modelo de matriz de integração de requisitos de práticas de gestão operacional estruturado na fase *Plan / Planejar* do ciclo PDCA com um total de 131 requisitos, classificados na seção 4 - Contexto da Organização com 12 requisitos; seção 5 - Liderança com 34 requisitos; seção 6 - Planejamento com 27 requisitos; e seção 7 - Suporte com 58 requisitos das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ABNT NBR ISO 14001 e ABNT NBR ISO 45001:2018 e de RT's: RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS e RTSGIP definidos pela ANP, que utilizamos como roteiro de entrevista com um total geral de 328 requisitos de práticas de gestão operacional distribuídos nas fases do ciclo PDCA e participação de 35 respondentes de lideranças dos campos produtores do Nordeste brasileiro.

**Modelo de Matriz de Integração de Requisitos nas fases do ciclo PDCA, Seções 4; 5; 6 e 7 e Práticas de Gestão Operacional de normas ABNT NBR ISO do SGI e de Regulamentos Técnicos da ANP**

<b>Ciclo PDCA</b>	<b>Norma ABNT NBR ISO e RT's</b>	<b>Nº da Seção / Requisito / PG's</b>	<b>Requisitos do SGI / PG's</b>	<b>Práticas de Gestão Operacional</b>
<b>Plan</b>	<b>QMSOI&amp;ST</b>	<b>Seção 4</b>	<b>Contexto da Organização</b>	
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 (QMS&ST)	4.1	Entendendo a organização e seu contexto	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização realiza análise com matriz SWOT / FOFA e PESTAL, para entender o seu contexto interno e externo.</li> </ul>
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 (QMS&ST)	4.1	Entendendo a organização e seu contexto	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização determina as questões internas e externas, para definição de objetivos do SGI.</li> <li>· A organização monitora as questões internas e externas definidas nos objetivos do SGI.</li> </ul>
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 (QMS&ST)	4.2	Entendendo as necessidades e expectativas de partes interessadas	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização determina as necessidades e expectativas da força de trabalho.</li> <li>· A organização determina as necessidades e expectativas das demais partes interessadas.</li> </ul>
		4.3	Determinando o escopo do sistema de gestão da qualidade, ambiental e segurança e saúde no trabalho (SGI)	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Na definição do escopo do SGI a organização considera as questões internas e externas, as partes interessadas, os seus produtos e serviços.</li> <li>· O escopo do SGI está disponível e mantido como informação documentado</li> </ul>
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	4.4	Sistemas de gestão da qualidade, meio ambiente, segurança operacional, integridade estrutural da instalação e saúde no trabalho (SGI) e seus processos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização estabeleceu a Estrutura Organizacional de gerenciamento da instalação.</li> </ul>
		PG1		<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização implementou um sistema de gerenciamento da qualidade, meio ambiente segurança operacional, integridade estrutural das instalações e de saúde no trabalho (SGI).</li> <li>· Os processos necessários, a sua seqüência e interações são estabelecidas no SGI.</li> </ul>
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	PG1	Sistemas de gestão da qualidade, meio ambiente, segurança operacional, integridade estrutural da instalação e saúde no trabalho (SGI) e seus processos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização define os critérios para a gestão, atribuições, responsabilidades, recursos, métodos, medições e indicadores de desempenho, para garantir o funcionamento e controle eficaz do SGI.</li> </ul>
		4.4		<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização avalia os riscos, as oportunidades e são avaliados os processos, para assegurar o alcance dos resultados pretendidos.</li> </ul>



Ciclo PDCA	Norma ABNT NBR ISO e RT's	Nº da Seção / Requisito / PG's	Requisitos do SGI / PG's	Práticas de Gestão Operacional
Plan	QMSOI&ST	Seção 5	Liderança	
Plan	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	5.1	Liderança e comprometimento	· A alta direção demonstra liderança e comprometimento com relação ao SGI.
		PG1		· A organização garante a participação efetiva dos gerentes da instalação nas atividades de Segurança Operacional.
	ISO 45001 (S&ST)	5.1 PG1	Liderança e comprometimento	· A alta direção protege os trabalhadores de represálias ao relatar incidentes, perigos, riscos e oportunidades.
Plan	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	5.1.1  PG1	Generalidades	· A alta direção responsabiliza-se pela eficácia do SGI.
				· A alta direção promove o uso da abordagem de processo e da mentalidade de risco.
				· A alta direção assegura e disponibiliza os recursos necessários para o funcionamento do SGI.
				· A alta direção comunica a importância de uma gestão eficaz e de estar conforme com aos requisitos do SGI.
				· A alta direção assegura que o SGI alcance seus resultados pretendidos e a melhoria contínua.
Plan	ISO 9001 (Q)	5.1.2	Foco no cliente, ambiental, segurança e saúde no trabalho	· Os requisitos do cliente, e os requisitos estatutários e regulamentares pertinentes são determinados na organização.
				· Os requisitos do cliente e os requisitos estatutários e regulamentares pertinentes são comunicados em toda organização.
Plan	ISO 9001 (Q)	5.1.2	Foco no cliente, ambiental, segurança e saúde no trabalho	· Os requisitos do cliente e os requisitos estatutários e regulamentares pertinentes são atendidos na organização.
	ISO 14001 (M)	5.1.2	Foco no cliente, ambiental, segurança e saúde no trabalho	· Os requisitos ambientais são determinados na organização.
	ISO 14001 (M)			· Os requisitos ambientais são comunicados em toda organização.
				· Os requisitos ambientais são atendidos na organização.
	ISO 45001 (S&ST)			· Os requisitos de segurança e saúde no trabalho são determinados na organização.
				· Os requisitos de segurança e saúde no trabalho são comunicados em toda organização.

<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001  (QMS&ST)	5.1.2	Foco no cliente, ambiental, segurança e saúde no trabalho	<ul style="list-style-type: none"> <li>Os requisitos de segurança e saúde no trabalho são atendidos na organização.</li> <li>A organização determina e aborda os riscos e oportunidades que possam afetar a conformidade de produtos e serviços e a capacidade de aumentar a satisfação das partes interessadas.</li> </ul>
	<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (QMSOI&ST)	PG1	Valores e Política de gestão da qualidade, ambiental e segurança operacional, integridade estrutural da instalação e saúde no trabalho
ISO 45001 (S&ST)		5.2	<ul style="list-style-type: none"> <li>A política do SGI é integrada na organização.</li> <li>A política mantém uma estrutura para estabelecer os objetivos do SGI e a melhoria contínua.</li> </ul>	
ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001  (QMS&ST)		5.2.1	Desenvolvendo a política da qualidade, ambiental e segurança e saúde no trabalho	
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (QMSOI&ST)	5.2.2	Comunicando a política da qualidade, ambiental e segurança operacional, integridade estrutural da instalação e saúde no trabalho	<ul style="list-style-type: none"> <li>Os valores e a política do SGI, metas e planos são aplicados, comunicados e entendidos em toda organização.</li> <li>A política do SGI está disponível para as partes interessadas e mantida como informação documentada.</li> </ul>
		PG1	Papéis, atribuições, responsabilidades e autoridades organizacionais	<ul style="list-style-type: none"> <li>A organização estabelece e comunica os papéis/atribuições, responsabilidades e autoridades para o funcionamento eficaz do SGI.</li> <li>A organização assegura que o SGI está conforme os requisitos das normas.</li> <li>A organização assegura que os processos entreguem as suas saídas pretendidas.</li> <li>O desempenho do SGI é relatado para a alta direção.</li> </ul>
		5.3		<ul style="list-style-type: none"> <li>A organização estabelece e mantém processo para consulta e participação dos trabalhadores para melhoria do SGI.</li> <li>A organização mantém treinamento, recursos, determina e remove barreiras para a participação dos trabalhadores na melhoria do SGI.</li> <li>A organização estabelece mecanismo de comunicação recíproca e contínua entre a gerência e força de trabalho, visando o aprimoramento do SGI.</li> </ul>
		PG1		
<b>Plan</b>	ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (SOI&ST)	5.4	Consulta e participação dos trabalhadores, sistema de comunicação	<ul style="list-style-type: none"> <li>A organização estabelece e mantém processo para consulta e participação dos trabalhadores para melhoria do SGI.</li> <li>A organização mantém treinamento, recursos, determina e remove barreiras para a participação dos trabalhadores na melhoria do SGI.</li> <li>A organização estabelece mecanismo de comunicação recíproca e contínua entre a gerência e força de trabalho, visando o aprimoramento do SGI.</li> </ul>
		PG1		<ul style="list-style-type: none"> <li>A organização estabelece e mantém processo para consulta e participação dos trabalhadores para melhoria do SGI.</li> <li>A organização mantém treinamento, recursos, determina e remove barreiras para a participação dos trabalhadores na melhoria do SGI.</li> </ul>
		PG2		<ul style="list-style-type: none"> <li>A organização estabelece e mantém processo para consulta e participação dos trabalhadores para melhoria do SGI.</li> <li>A organização mantém treinamento, recursos, determina e remove barreiras para a participação dos trabalhadores na melhoria do SGI.</li> </ul>

Ciclo PDCA	Norma ABNT NBR ISO e RT's	Nº da Seção / Requisito / PG's	Requisitos do SGI / PG's	Práticas de Gestão Operacional	
<i>Plan</i>	<b>QMSOI&amp;ST</b>	<b>Seção 6</b>	<b>Planejamento</b>		
<i>Plan</i>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (QMSOI&ST)	6.1  PG1	Ações para abordar riscos e oportunidades	· A organização define as ações para abordar os riscos e oportunidades e aumentou os efeitos desejáveis, para garantir os resultados esperados no SGI.	
				· A organização previne os efeitos indesejáveis e aumentou os efeitos desejáveis, para garantir os resultados esperados e a melhoria contínua no SGI.	
				· A organização avalia a eficácia das ações para abordar os riscos e oportunidades.	
				· A organização elaborou o Protocolo de Responsabilidades (PR) na operação de duto terrestre e marítimo, no caso de Envolvimento de mais de uma empresa na operação do duto.	
<i>Plan</i>	ISO 14001 ISO 45001  (MS&ST)	6.1.1	Generalidades	· A organização considera as questões externas e internas, os requisitos das partes interessadas, determina e avalia os riscos e oportunidades que precisam ser abordados no SGI.	
				· A organização mantém informação documentada sobre riscos e oportunidade, processos e ações necessárias para abordá-las.	
				· A organização fez a integração das ações para tratar os riscos e oportunidades para os processos do SGI.	
	ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (MSOI&ST)	6.1.2	PG11	Aspectos ambientais e Perigos e riscos	· A organização identificou os aspectos, impactos, perigos e avaliou os riscos.
					· A organização identificou e realizou análise qualitativa ou quantitativa dos riscos, com recomendações para controle e redução de incidentes, através das técnicas de APR e HAZOP.
					· Na identificação dos perigos são consideradas atividades rotineiras e não rotineiras, incidentes, emergências, fatores humanos, sociais e mudanças.
		PG12			

<b>Plan</b>	ISO 14001	6.1.2	Aspectos e impactos ambientais e perigos e riscos	· A organização identifica os equipamentos, os sistemas e os procedimentos críticos, para a prevenção ou mitigação ou que em caso de falha possam provocar um acidente operacional, através das técnicas de APR e HAZOP.	
	ISO 45001			· A organização mantém procedimento documentado de identificação dos elementos críticos e de contingência, com medidas temporárias para suprir equipamentos ou sistemas críticos, que estejam em condições degradadas ou fora de operação.	
	RTSGSO RTSGI RTDT			PG11	· A organização mantém informações documentadas para a identificação e análise de riscos, através das técnicas de APR e HAZOP.
	RTSGSS e RTSGIP  (MSOI&ST)			PG12	· A organização mantém informações documentadas para o levantamento dos aspectos e impactos ambientais significativos e de perigos e riscos de MS&ST
			Avaliação de riscos e oportunidades de S&ST	· A organização determina e avalia os riscos e oportunidades de SOI&ST.	
<b>Plan</b>	ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (MSOI&ST)	6.1.2  PG11  PG12	Avaliação de riscos e oportunidades de S&ST	· A organização retém informação documentada (registros/relatórios) da identificação, análise e avaliação dos riscos e dos elementos críticos de segurança operacional, através das técnicas de APR e HAZOP.	
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001  (QMS&ST)	6.1.3	Requisitos legais e outros requisitos	· A organização cumpri lista de normas, códigos, boas práticas de engenharia, requisitos legais e outros requisitos para o atendimento do SGI.	
	ISO 14001 ISO 45001  (MS&ST)			· A organização mantém informação documentada sobre seus requisitos legais e outros requisitos.	
	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001  (QMS&ST)	6.1.4	Planejamento de ações	· A organização planeja as ações de controle para os aspectos, impactos, perigos e riscos das atividades.  · A organização planeja as ações para atender aos requisitos legais e outros requisitos do SGI	
	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (QMSOI&ST)	6.2  6.2.1  PG6	Objetivos da qualidade, ambientais, segurança operacional, integridade estrutural da instalação e da saúde no trabalho (SGI), e planejamento para alcançá-los	· Os objetivos do SGI foram planejados conforme a direção estratégica da organização.  · Os objetivos e metas do SGI foram planejados em níveis relevantes de departamento e individual para a organização.	

<b>Plan</b>	ISO 9001	6.2	Objetivos da qualidade, ambientais, segurança operacional, integridade estrutural da instalação e da saúde no trabalho (SGI), e planejamento para alcançá-los	· Os objetivos do SGI foram comunicados em toda organização.
	ISO 14001	6.2.1		· Os objetivos do SGI estão mantidos como informação documentada.
	ISO 45001	PG6		· A organização definiu um conjunto de indicadores de desempenho, proativos e reativos do SGI.
	RTSGSO	6.2.2	Planejamento de ações para atingir os objetivos e metas do SGI	· A organização planeja recursos, ações, responsáveis e prazos para atingir os objetivos do SGI e os resultados são avaliados e atendidos.
	RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)			PG6
ISO 9001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QSOI&ST)	6.3	PG16	Planejamento de mudanças	· A organização definiu o processo de implementação e gestão de mudança, disponibilidade de recursos e definição de responsabilidades e autoridades, para garantir a integridade do SGI.

Ciclo PDCA	Norma ABNT NBR ISO e RT's	Nº da Seção / Requisito / PG's	Requisitos do SGI / PG's	Práticas de Gestão Operacional
Plan	QMSOI&ST	Seção 7	Suporte / Apoio	
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.1 PG10	Recursos	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização mantém recursos necessários para a implementação, manutenção e melhoria contínua do SGI.</li> <li>· A organização atende aos padrões, normas e boas práticas de engenharia na aquisição de itens de instalação e equipamentos.</li> </ul>
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.1.1 PG5	Generalidades	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização considera as capacidades e restrições de recursos internos existentes para atender o SGI.</li> </ul>

<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.1.1	Generalidades	· A organização considera recursos de provedores externos para atender ao SGI.	
		PG5		· A organização estabelece critérios de seleção e avaliação de desempenho de contratadas.	
				· A organização estabelece as responsabilidades das contratadas relativas ao SGI.	
7.1.2	RTSGI 6.5	Pessoas	· A organização mantém pessoas necessários, para implementar, manter e melhorar o SGI.		
			· A organização designou formalmente o responsável técnico para as atividades de operação, manutenção e inspeção da instalação.		
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.1.3	Infraestrutura	· A organização fornece os recursos de infraestrutura necessários, para implementar, manter e melhorar o SGI.	
				PG13	· A organização estabelece planos e procedimentos para inspeção, teste e manutenção, a fim de buscar a integridade mecânica das instalações, estruturas, equipamentos e de sistemas de segurança operacional.
					· A organização define a sistematicamente de atendimento as recomendações de inspeção com as seguintes classificações e prazos: Alta A=10 dias, Elevada B=30 dias, Moderada C=180 dias e Baixa D=1 ano.
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.1.3	Infraestrutura	· A organização implementa programa de manutenção de faixas de dutos e de controle de corrosão, para execução dos serviços e mantém atualizados os desenhos de construção e montagem e de localização da faixa de duto.	
		PG13		Ambiente de trabalho para a operação dos processos e fatores humanos	· A organização mantém um ambiente de trabalho necessário, para a operação dos seus processos.
		7.1.4	Recursos de monitoramento e medição		· A organização analisa os aspectos de ambiente de trabalho considerando fatores humanos.
	PG 4	· A organização fornece os recursos de monitoramento e medição necessários, para comprovar a conformidade dos produtos e serviços.			
	7.1.5	· Os equipamentos de medição estão identificados, calibrados e rastreáveis.			
	ISO 9001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QSOI&ST)	PG 13	7.1.5	· A organização estabeleceu e documentou o Programa de Gerenciamento da Integridade (PGI) para todo o ciclo de vida da instalação.	
· A organização estabeleceu um programa e procedimento de monitoramento e controle de corrosão das instalações.					
· Os recursos de medição e a base de calibração do equipamento estão retidos como informação documentada (registros) e com controle de rastreabilidade.					

<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (QMSOI&ST)	7.1.6  RTSGI 10.1	Conhecimento organizacional	· A organização determina o conhecimento necessário, para a operação dos seus processos.
				· A organização determina o conhecimento necessário, para a conformidade de seus produtos e serviços.
				· A organização mantém e disponibiliza o conhecimento organizacional.
				· A organização mantém processo de lições aprendidas, com divulgação para os empregados próprios e contratados.
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.2  PG3  PG5	Competência	· A organização determina a competência dos empregados próprios e contratados, que podem afetar o SGI.
<b>Plan</b>				
<b>Plan</b>	ISO 9001  ISO 14001  ISO 45001  RTSGSO  RTSGI  RTDT  RTSGSS e  RTSGIP  (QMSOI&ST)	7.2  PG3	Competência	· A organização estabelece a classificação das funções e treinamentos empregados próprios e contratados.
				· A organização estabelece os níveis de treinamento, competências, habilidade e conhecimentos específicos, conforme as funções.
				· A organização estabelece a qualificação e o treinamento necessários à realização das atividades previstas nos procedimentos operacionais, para empregados próprios e contratados.
		PG5	· A organização assegura que os empregados e contratados são competentes com base na formação, treinamento ou experiência.	
			· A organização toma medidas para assegurar que os empregados e contratados possam adquirir as competências necessárias.	
			· A organização associa as tarefas críticas definidas na APR e HAZOP ao treinamento dos empregados próprios e contratados.	
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP  (QMSOI&ST)	7.2  PG3	Competência	· A organização implementa, avalia e documenta a eficácia das ações tomadas para a habilidade e competência dos empregados próprios e contratados.
		PG5		· A organização mantém atualizado o cadastro funcional dos empregados e contratados de forma a garantir a rastreabilidade, a validade dos treinamentos e a qualificação técnica.
		7.2 PG3 PG5	Competência	· A organização retém informação documentada (registros), apropriada como evidência de competência dos empregados próprios e contratados.

<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.3	Conscientização	· A organização assegura que os empregados e contratados estejam conscientes da política do SGI.
		PG2 PG4		· A organização assegura que os empregados e contratados estejam conscientes dos objetivos do SGI.
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.3	Conscientização	· A organização assegura que os empregados e contratados estejam conscientes do seu contributo para a eficácia do SGI.
		PG2		· A organização promove atividades de conscientização e informações relacionadas com o SGI, para todos empregados próprios e contratados.
		PG4		· A organização promove a conscientização dos empregados e contratados, relativo as situações e condições que possam provocar incidentes.
<b>Plan</b>	ISO 9001  ISO 14001  ISO 45001  (QMS&ST)	7.4	Comunicação	· A organização determina as comunicações internas e externas pertinentes para o SGI.
		7.4.1	Generalidades	· A organização estabelece o(s) seu(s) processo(s) de comunicação do SGI, levando em consideração seus requisitos legais e outros requisitos.
				· A organização estabelece o(s) seu(s) processo(s) de comunicação do SGI, assegurando que a informação comunicada seja confiável.
				· A organização responde as comunicações pertinentes, referentes ao seu SGI.
				· A organização retém informação documentada como evidência de suas comunicações.
<b>Plan</b>	ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (MSOI&ST)	7.4.2	Comunicação interna	· A organização comunica internamente as informações pertinentes para o SGI entre os diversos níveis e funções da organização.
		7.4.3	Comunicação externa	· A organização comunica internamente as mudanças no SGI, como apropriado.
				PG 17



<b>Plan</b>	ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (MSOI&ST)	7.4.3  PG 17	Comunicação externa	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização realiza reuniões, encontros, contatos pessoais com comunidades vizinhas às instalações e contatos com órgãos municipais, escolas, empresas e outros, para conscientização e mobilização pública.</li> </ul>
	ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (MSOI&ST)	7.4.3  PG 17	Comunicação externa	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização implementou linha telefônica de acesso gratuito com atendimento 24 h por dia, incluindo feriados, sábados e domingos, com divulgação do número, para comunicação de eventos de incidentes.</li> <li>· A organização mantém disponível a documentação do programa e os registros das atividades de esclarecimento e mobilização da comunidade vizinha da instalação.</li> </ul>
	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 (QMS&ST)	7.5  7.5.1	Informação documentada  Generalidades	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização determina as informações necessárias para a implementação eficaz e funcionamento do SGI.</li> <li>· O SGI inclui informação documentada, conforme requeridas pelas normas.</li> <li>· A organização determina a informação documentada, como sendo necessária para a eficácia do SGI.</li> </ul>
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.5.2  SGSO 5 (DSO)  RTSGI 10.1 (DSO)	Criando e atualizando	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização elaborou e submete a Documentação de Segurança Operacional (DSO) à ANP: Descrição da Unidade Marítima/Terrestre (DUM/DUT), Planta Baixa, Fluxograma de Processo, Planta de Classificação Elétrica de Área e Lista de Elementos Críticos (LEC), Matriz de Correlação (MC) e Relatório de Informações do Concessionário (RIC) (marítimo).</li> <li>· A organização cria e atualiza a informação documentada, assegura a identificação, descrição, o formato, a análise crítica e a aprovação.</li> </ul>
		7.5.3  PG8		Controle de informação documentada
<b>Plan</b>	ISO 9001 ISO 14001 ISO 45001 RTSGSO RTSGI RTDT RTSGSS e RTSGIP (QMSOI&ST)	7.5.3  PG8	Controle de informação documentada	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização controla a informação documentada requerida pelo SGI através da disponibilidade e adequação para uso e proteção.</li> </ul>
		7.5.3  PG8	Controle de informação documentada	<ul style="list-style-type: none"> <li>· A organização controla a informação documentada requerida pelo SGI através da distribuição, garante o acesso as informações e à documentação da instalação, a recuperação, uso, armazenamento, preservação, controle de alterações, retenção e disposição.</li> </ul>

Quadro 3 - Exemplo do Modelo de Matriz de Integração de requisitos estruturado na fase *Plan* / Planejar do ciclo PDCA, seções 4; 5; 6 e 7 das normas ISO do SGI e RT's da ANP.

Fonte: Adaptado de ABNT NBR ISO 9001:2015; ABNT NBR ISO 14001:2015; ABNT NBR ISO 45001:2018 e Santos, *et al.*, 2018; ANP, 2007; ANP, 2010; ANP, 2011; ANP 2015 e ANP, 2016.

A matriz de integração de requisitos normativos e regulamentares de práticas de gestão operacional estruturada nas fases do ciclo PDCA, por seção dos sistemas de gestão das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001:2015; ISO 45001:2018, com os requisitos das práticas de gestão (PG) dos sistemas de gerenciamento dos regulamentos técnicos (RT's) da ANP: RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS e RTSGIP, para aplicação na exploração e produção (E&P) foi utilizada para a elaboração do instrumento de coleta de dados do tipo roteiro de entrevista, com o objetivo de identificar as principais práticas de gestão operacional dos campos produtores de petróleo e de gás natural, para atender requisitos por fase do ciclo PDCA e seção 4; 5; 6; 7; 8; 9 e 10 das normas ABNT NBR ISO do SGI e RT's da ANP.

No roteiro de entrevista constatamos um total geral de 328 perguntas estruturadas nas fases do ciclo PDCA, sendo 131 perguntas na fase "P" classificadas nas seções 4; 5; 6 e 7; 148 perguntas na fase "D" e seção 8; 35 perguntas na fase "C" e seção 9; e 14 perguntas na fase "A" e seção 10 das normas ABNT NBR ISO do SGI, com uma participação de 35 representantes da liderança dos campos produtores, onde identificamos um total geral de 177 principais práticas de gestão operacional distribuídos nas fases do ciclo PDCA, sendo observado na fase "P" 60 práticas; na fase "D" 95 práticas; na fase "C" 13 práticas e na fase "A" 9 práticas, para atender requisitos do SGI e RT's da ANP.

Portanto, na fase *Plan* / Planejar do ciclo PDCA aplicamos 131 (40%) perguntas estruturados nas seções 4; 5; 6 e 7 das normas ABNT NBR ISO do SGI e observamos um total de 60 principais práticas de gestão operacional distribuídas entre as seções 4; 5; 6 e 7, sendo contabilizados: seção 4 - Contexto da Organização com 10 principais práticas; seção 5 - Liderança com 16 principais práticas; seção 6 - Planejamento com 16 principais práticas; e seção 7 - Suporte/Apoio com 18 principais práticas, para o atendimento de requisitos dos sistemas de gestão das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001 e ISO 45001:2018 integrados aos requisitos de sistemas de gerenciamento de RT's da ANP, demonstrado no Quadro 4.

Fase do Ciclo PDCA	Seção das Normas ABNT NBR do SGI	Principais Práticas de Gestão Operacional dos Campos Produtores para Atender Requisitos Normativos e de Regulamentos Técnicos
<b>Plan / Planejar</b>	<b>4 - Contexto da Organização</b>	Conheceram o ambiente externo através da aplicação da matriz SWOT/FOFA, quanto ao contexto político; econômico; social; tecnológico; ambiental e legal.
		Conheceram o ambiente interno através de auditorias, inspeções planejadas e de avaliação de indicadores de desempenho, instalações, processos e equipamentos, com aplicação de estudos de riscos de cenários através das técnicas APR e HAZOP.
		Identificaram as necessidades e requisitos das partes interessadas a partir de reuniões periódicas com representantes e/ou definição em normas, regulamentos e/ou padrão.
		Estruturaram a política de qualidade, meio ambiente, segurança operacional, integridade estrutural das instalações e saúde no trabalho (QMSOI&ST), princípios, valores, comportamentos esperados, missão e visão.
		Definiram objetivos, metas e indicadores de desempenho de QMSOI&ST.
		Definiram estrutura organizacional de lideranças, com atribuições e responsabilidades para aquisição de recursos, definição de métodos, objetivos e metas de QMSOI&ST.
		Elaboraram planejamento estratégico, tático e operacional com planos de ação específicos para alcançar os objetivos e metas de QMSOI&ST.
		Aplicaram um sistema de gestão global para atender requisitos de normas ABNT NBR ISO do SGI e de Regulamentos Técnicos da ANP aplicáveis aos campos produtores de petróleo.
		Estruturaram um sistema de medição e monitoramento dos indicadores de desempenho nas perspectivas dos acionistas, mercado e clientes, processos internos, desenvolvimento e aprendizado.
Realizaram análise crítica dos resultados de relatórios de estudos de riscos com APR e HAZOP, de auditorias internas e externas, de investigação de incidentes e acidentes, e de resultados de indicadores de desempenho em QMSOI&ST.		
<b>Plan / Planejar</b>	<b>5 - Liderança</b>	Demonstraram liderança e comprometimento na definição do planejamento estratégico, tático e operacional, com objetivos e metas.
		Documentaram e comunicaram o planejamento estratégico, tático e operacional aos empregados próprios e contratados para atender requisitos de QMSOI&ST.
		Estabeleceram, documentaram e comunicaram a política de QMSOI&ST, princípios, valores e comportamentos esperados, missão e visão aos empregados próprios e contratados.
		Estabeleceram, documentaram e comunicaram as atribuições e responsabilidades aos empregados próprios e contratados para uma efetiva participação em atender requisitos de QMSOI&ST.
		Estabeleceram, documentaram e comunicaram o manual do código de ética e código de conduta aos empregados próprios e contratados.
		Implantaram sistema e métodos de comunicação interna e externa com partes interessadas e comunicaram aos empregados próprios e contratados.
		Formalizaram métodos de comunicação interna de relatos de incidentes, lacunas e outros, com proteção aos empregados próprios e contratados contra represálias após os relatos.
		Responsabilizaram sobre a eficácia do atendimento aos requisitos de QMSOI&ST do SGI e dos regulamentos técnicos (RT's) da ANP nos campos produtores.

		Asseguraram os recursos necessários para garantir o atendimento aos requisitos de QMSOI&ST do SGI e dos regulamentos técnicos da ANP nos campos produtores.
		Asseguraram uma gestão, produtos e serviços em conformidade com os requisitos do SGI e de RT's da ANP.
		Estabeleceram, comunicaram e atenderam requisitos de clientes, QMSOI&ST do SGI e dos regulamentos técnicos (RT's) da ANP nos campos produtores.
		Determinaram e abordaram os riscos e oportunidades de QMSOI&ST nos campos produtores.
		Assumiram compromissos e definiram diretrizes para atender requisitos de QMSOI&ST, com trabalho seguro e saúde dos empregados nos campos produtores.
		Definiram objetivos e metas de QMSOI&ST nos campos produtores.
		Controlaram, acompanharam e relataram resultados de desempenho de QMSOI&ST nos campos produtores.
		Realizaram reuniões de análise crítica da gestão, dos resultados e desenvolveram melhorias contínuas.
<b>Plan / Planejar</b>	<b>6 - Planejamento</b>	Estruturaram o Planejamento Anual do Negócio (PAN) e/ou Plano Mestre de Produção (PMP) com planos de ações específicos (programas), definição dos recursos, responsáveis e prazos para abordar riscos e oportunidades das análises dos contextos/ambientes externo e interno, para atender aos objetivos e metas de QMSOI&ST de requisitos legais e outros requisitos do SGI e dos RT's da ANP, além das recomendações dos estudos de riscos APR e HAZOP aplicados nos campos produtores.
<b>Plan / Planejar</b>	<b>6 - Planejamento</b>	Planejaram as avaliações de riscos e de oportunidades das principais questões externas e internas, e dos requisitos das partes interessadas consideradas pelos campos produtores.
		Estruturaram diversos sistemas informatizados corporativo específicos, como: SAP/R3-ERP, de gerenciamento de padrões, controle de documentos técnicos, de tratamento de anomalias, controle de estudo de riscos, de plano de ação e outros, incluindo sistema informatizado de gerenciamento de resultados de indicadores de desempenho de avaliação de riscos e oportunidades do ambiente externo e interno, processos e ações para alcançar os objetivos e metas de QMSOI&ST.
		Planejaram as reuniões diárias, semanais, quinzenal, mensal de análise da produção, das perdas e reunião de análise crítica (RAC) de atendimentos aos requisitos de QMSOI&ST.
		Formalizaram procedimento para identificaram os aspectos e impactos ambientais, perigos e riscos de segurança e saúde das atividades dos procedimentos operacionais padrão (POP) e/ou de Execução (PE), com ações de controle para evitar desvios e/ou falhas.
		Formalizaram procedimento de estudo de riscos com APR e HAZOP e definição da Lista de Elementos Críticos (LEC) composto pelos sistemas, equipamentos e procedimentos críticos, para dar tratamento diferenciado nas manutenções preventivas.
		Definiram cronograma de estudos de riscos com aplicação das técnicas APR e HAZOP, para identificação dos sistemas, equipamentos e procedimentos críticos definidos como salvaguarda de proteção (SP) e salvaguarda de mitigação (SM) de vazamentos e acidentes.

<b>Plan / Planejar</b>	<b>6 - Planejamento</b>	Formalizaram os procedimentos operacionais padrão (POP) e/ou de execução (PE), para capacitação dos empregados próprios e contratados.
		Formalizaram o procedimento de contingência para emergência com ações para falhas e degradação de sistemas e equipamentos e nos casos de acidentes.
		Formalizaram procedimento de gestão de mudança de pessoas, tecnologia/ equipamentos e de procedimentos operacionais padrão (POP) e/ou de execução (PE).
		Formalizaram os procedimentos mútuos de operação (PMO) e de Protocolo de Responsabilidades de operação de oleoduto e gasoduto.
		Formalizaram a Documentação Técnica de Segurança Operacional (DSO); Descrição de Unidade Terrestre e Marítima; Matriz de Correspondência de RT's da ANP; Fluxogramas de Engenharia; Fluxogramas de Processo; Planta de Classificação de Área e outras.
		Formalizaram o procedimento e matriz de treinamento dos empregados próprios e contratados, em procedimentos operacionais padrão (POP) e de execução (PE), na documentação técnica de segurança operacional e em outras de conformidade legal.
		Estabeleceram o Programa de Gerenciamento da Integridade (PGI) das instalações, processos e equipamentos para todo o ciclo de vida da instalação, em procedimento de execução específico disponível em sistema informatizado corporativo de padrões.
		Estabeleceram um sistema de ações corretivas e preventivas quando constatado desempenho insuficiente no SGI e nos RT's da ANP, para solicitação de ordens de manutenção/serviço (OM/OS) corretiva e/ou preventiva, ambas cadastradas no sistema informatizado de planejamento de recursos empresariais SAP/R3-ERP.
		Planejaram avaliação da eficácia das ações dos planos de ações específicos para alcançar os objetivos e metas de QMSOI&ST de requisitos do SGI e outros de conformidade legal de RT's da ANP, além das recomendações de APR e HAZOP.
<b>Plan / Planejar</b>	<b>7 - Suporte / Apoio</b>	Disponibilizaram os recursos necessários para manutenção dos processos, equipamentos, melhoria contínua e atender requisitos do SGI e dos RT's da ANP, conforme definidos no Planejamento Anual (PAN) e do Planejamento Mestre de Produção (PMP).
		Realizaram aquisição de bens tecnológicos, materiais e de prestação de serviços conforme padrão, normas e boas práticas de engenharia definidos em Memorial Descritivo (MD) de contrato de prestação de serviços e de aquisição de bens negociadas junto as empresas fornecedoras, para atender requisitos das normas ISO do SGI e de RT's da ANP.
		Estabeleceram os critérios de seleção e avaliaram o desempenho de empresas contratadas de prestação de serviços e de bens através do Índice de Desempenho de Fornecedor (IDF).
		Estruturaram e disponibilizaram as equipes de pessoas necessárias para atender os requisitos do SGI e de RT's da ANP, além de manter, melhorar e operar os poços e estações dos campos produtores de petróleo com empregados próprios e contratados, formados em nível técnico médio e nível superior de engenharia de processo, de elevação e de manutenção.
		Disponibilizaram os procedimentos operacionais e de execução, planos de manutenção e de inspeção e teste, para a integridade mecânica das instalações e a segurança operacional dos processos produtivos e equipamentos dos campos produtores de petróleo cadastrados e armazenados no sistema informatizado de padronização, para consulta imediata e realização de treinamentos dos empregados próprios e contratados.

<b>Plan / Planejar</b>	<b>7 - Suporte / Apoio</b>	Disponibilizaram programas de manutenção de faixas de dutos, de monitoramento e controle de corrosão, para execução dos serviços nos campos produtores de petróleo e de gás natural, em atendimento as recomendações técnicas da inspeção (RTI) de faixa de dutos, cadastrados em sistema informatizado corporativo SAP/R3-ERP.
		Desenvolveram um ambiente de trabalho adequado para a operação segura dos seus processos através da aplicação das técnicas de organização e simplificação do trabalho, aplicação da ferramenta da qualidade 5 S e em atendimento aos requisitos dos sistemas de gestão da qualidade, ambiental, segurança e saúde no trabalho (SGI) e dos requisitos dos regulamentos técnicos (RT's) da ANP.
		Forneceram recursos de monitoramento e medição para comprovar a conformidade dos produtos e serviços, com análises de laboratório, inspeções de recebimento e de análises de materiais; conferência dos serviços contratados pelos fiscais/gerentes de contrato, avaliação final da inspeção da conformidade dos serviços.
<b>Plan / Planejar</b>	<b>7 - Suporte / Apoio</b>	Identificaram os equipamentos de medição com número de TAG, etiqueta de validade de calibração e rastreabilidade, com cadastrado do equipamento, plano de manutenção e de calibração, cronograma e controle no sistema informatizado corporativo SAP/R3-ERP.
		Disponibilizaram os recursos para atender o Programa de Gerenciamento da Integridade (PGI) das instalações, processos e equipamentos para todo o ciclo de vida da instalação conforme definido em procedimento de execução (PE).
		Determinaram os conhecimentos necessários em matriz de proficiência e de treinamentos disponível em anexo no manual de gestão do SGI dos campos produtores, para a capacitação, educação, conscientização e operação segura dos seus processos, considerando os diferentes níveis de habilidade e de proficiência e o grau de instrução dos profissionais, bem como o nível de responsabilidade, o risco associado às tarefas executadas, aos aspectos de segurança, meio ambiente ou de saúde envolvidos nos locais de trabalho e nas atividades desempenhadas, para a conformidade de produtos e serviços.
		Determinaram as competências dos empregados próprios que podem afetar o SGI e os RT's da ANP a partir dos programas de capacitação, educação e conscientização em QMSO&ST que são planejados com base na identificação das necessidades associadas aos riscos e aspectos de segurança, meio ambiente e saúde (SMS).
		Desenvolveram processo de lições aprendidas e de percepção de riscos a partir da divulgação de alertas de segurança, meio ambiente e saúde (SMS) em reunião de diálogo semanal de segurança (DSS), com participação de gerentes, engenheiros, supervisores e demais empregados próprios e contratados prestadores de serviços de operação e de manutenção de poços e de estação de campos produtores.
		Disponibilizaram os procedimentos operacionais críticos para treinamentos dos empregados, que descrevem tarefas críticas identificadas a partir de estudo de risco com as técnicas de Análises Preliminares de Risco (APR) e de Perigo e Operabilidade (HAZOP), para causa de cenário acidental cuja severidade IV para pessoas ou V para meio ambiente.
		Definiram os treinamentos em cursos de conformidade legal e normativos para realizar através da internet, intranet e também treinamento presencial nos locais de trabalho, conforme orientações em procedimento de execução de Programa de Desenvolvimento de Recursos Humanos (PDRH) dos campos produtores.
		Disponibilizaram um sistema informatizado de gestão de treinamentos e de controle de registros, como evidência de capacitação, educação e conscientização dos empregados próprios e contratados prestadores de serviços de operação e manutenção de poços e de estação dos campos produtores, através de controle de lista de presença nos treinamentos e de cópias em pdf de certificados de treinamentos de conformidade legal.

<b>Plan / Planejar</b>	<b>7 - Suporte / Apoio</b>	Disponibilizaram procedimentos de diretrizes e de execução de comunicação interna com empregados e comunicação externa com partes interessadas via e-mails, sistema de comunicação com a ANP e outros órgãos externos pela intranet e/ou internet, carta externa e/ou telefone verde de emergência gratuito 0800, para atender requisitos de SGI e de RT's.
		Disponibilizaram os documentos técnicos obrigatórios terrestre ( <i>onshore</i> ) e marítimo ( <i>offshore</i> ) de E&P definidos nos RT's da ANP, com foco na integridade estrutural da instalação e na segurança operacional, para submeter ANP, como: DUT; DUM; Fluxogramas de Engenharia e de Processo e plantas de classificação de área, ambas controladas por sistema informatizado de documentação técnica.

Quadro 4 - Principais práticas de gestão operacional dos campos produtores para atender requisitos da fase *Plan / Planejar* do ciclo PDCA e seções 4; 5; 6 e 7.

As práticas de gestão operacional mapeadas na fase “P” *Plan / Planejar* do ciclo PDCA e nas seções 4; 5; 6 e 7 das normas ABNT NBR ISO do SGI foram caracterizadas como mais relevantes no sistema de gestão global dos campos produtores, quando comparada com as fases “D”; “C” e “A” e seções 8; 9 e 10 das normas, porque necessitam de um maior tempo da liderança para realizar as investigações, levantamento de documentos e análise crítica dos ambientes interno e externo, de desempenhos insuficientes, de lacunas/falhas de processos operacionais, relatórios de estudos de riscos de processo (APR e HAZOP), relatórios de tratamento de anomalias, relatórios de auditorias internas e externas, para definir e/ou revisar políticas, diretrizes, missão, visão e valores esperados, objetivos, metas, indicadores de desempenho, desenvolver programas em diversas áreas (planos de ações), providenciar recursos humanos, elaborar e/ou revisar os procedimentos operacionais padrão/execução (POP e PE), definição de treinamentos, documentação técnica, materiais, outras tecnologias e com controle de registros.

Na fase *Do* (Execução) do ciclo PDCA, seção 8 - Operação, das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001 e ISO 45001:2018 integrados com práticas de gestão dos RT's da ANP foram estruturados 148 (45%) perguntas de práticas de gestão operacional de um total de 328 perguntas do roteiro de entrevista, sendo identificados 95 principais práticas de gestão operacional na fase de execução e operação dos campos produtores de petróleo e de gás natural pesquisados, para atender requisitos normativos de qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QMS&ST) integrados com os requisitos de segurança operacional e de integridade estrutural das instalações (SOI) definidos nos regulamentos técnicos da ANP, que caracterizam o Sistema de Gestão Integrado (SGI) da QMSOI&ST, conforme Quadro 5.

Fase do Ciclo PDCA	Seção das Normas ABNT NBR do SGI	Principais Práticas de Gestão Operacional dos Campos Produtores para Atender Requisitos Normativos e de Regulamentos Técnicos
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Executaram o planejamento e controle operacional para o fornecimento de produtos e serviços nos campos produtores em atendimento aos requisitos de QMSOI&ST, através da definição de objetivos, metas e de indicadores de desempenho, com realização de análises críticas periódicas, elaboração e revisão de procedimentos operacionais, treinamentos de empregados próprios e prestadores de serviços contratados de operação e de manutenção.
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	<p>Mantiveram e controlaram as informações documentadas (procedimentos e registros) de transporte, manuseio, armazenamento, preservação, inspeções de materiais e a medida de proteção a partir da elaboração e revisão de procedimentos de diretrizes, de processo e de execução, que são controlados e disponíveis para consulta e treinamento dos empregados próprios e contratados de operação e manutenção via declaração no sistema informatizado corporativo de padrões e treinamento presencial controlado por lista de presença.</p> <p>Controlaram as informações documentadas de “como construído” de um empreendimento na fase de construção e montagem da instalação com todos os documentos técnicos da fase de execução em um banco de dados do sistema informatizado corporativo de documentação técnica.</p> <p>Realizaram consulta de padrões, documentos técnicos das instalações e utilizaram o <i>e-mail</i> via correio notes para comunicação interna em sistemas informatizados corporativo pelos empregados próprios e contratados de operação e manutenção, através de login/chave e senha individual de acesso, para a segurança da informação.</p> <p>Formalizaram o comissionamento das instalações e equipamentos em conformidade com as regulamentações legais, após a realização dos serviços de construção e montagem nos campos produtores, através do agendamento, convocação da equipe de operação (clientes) e entrega de obra/empreendimento, com aplicação de lista de verificação (anexo do procedimento operacional específico), requisitos do cliente e geração de plano de ação, com prazo e responsável para pendências.</p> <p>Mantiveram as informações documentadas (procedimentos e registros) do comissionamento das instalações e equipamentos contendo teste de estanqueidade/hidroestático e elaboração de relatório do teste, junto com os relatórios de inspeção e controle de qualidade no “book” da obra. Assim como de teste de aceitação de campo que é uma etapa predecessora à conclusão.</p> <p>Estabeleceram os requisitos mínimos para a fabricação, instalação e comissionamento das instalações e equipamentos, para garantir a integridade mecânica e a segurança operacional, após agendamento e a conclusão de reunião no sistema informatizado corporativo de programação e acompanhamento de reuniões, para formalizar a entrega da obra.</p>
		Aplicaram lista de verificação (anexo do procedimento operacional específico) de identificação de todos os itens relevantes do ponto de vista documental, após atestada a conformidade da instalação e assinado o certificado de transferência de obra de investimento o fiscal de contrato da gerência de construção & montagem, que emite um documento interno formal com a relação de equipamentos e instrumentos, para cadastro desses elementos no SAP/R3-ERP e gerar os planos de inspeção e manutenção dos mesmos.



<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	<p>Definiram os critérios operacionais dos processos e equipamentos a partir das análises dos manuais dos fabricantes dos equipamentos, conhecimentos e experiências de engenheiros e supervisores de operação, de manutenção e das boas práticas da indústria do petróleo, com elaboração de procedimentos operacionais padrão (POP) e/ou de execução (PE).</p>
		<p>Implementaram o controle de processo(s), de acordo com os critérios operacionais, através da elaboração de procedimentos operacionais e de manuais de operação dos processos e equipamentos, para consulta e realização de treinamentos de empregados próprios e contratados de operação e manutenção.</p>
		<p>Realizaram as análises de riscos dos processos, atividades e tarefas na fase de operação a partir dos estudos de riscos de processos (ERP), com aplicação de ferramentas/técnicas de análise preliminar de riscos (APR) e de análise de perigo e operacionalidade (HAZOP), com posterior elaboração e/ou revisão de conteúdos dos procedimentos operacionais.</p>
		<p>Elaboraram e/ou revisaram conteúdos dos procedimentos operacionais e do levantamento de aspectos, impactos e ação de controle para cada atividade definido no padrão, com realização de treinamento e capacitação dos empregados próprios e contratados, assim como garantir para garantir a gestão e transferência do conhecimento.</p>
		<p>Identificaram os "equipamentos, sistemas, procedimentos e tarefas críticas" que compõem a Lista de Elementos Críticos (LEC) dos processos, assim como os cenários acidentais a serem contemplados no padrão do Plano de Resposta a Emergência (PRE) a partir dos estudos de riscos com aplicação das técnicas de APR e HAZOP nos processos produtivos dos campos produtores, com definição de salvaguarda de proteção (SP), para garantir o controle e a segurança dos processos, e também de salvaguarda de mitigação (SM), para reduzir os impactos e danos das falhas de processos e equipamentos.</p>
		<p>Realizaram a comunicação da Lista dos Elementos Críticos (LEC) de segurança operacional (equipamentos, sistemas e procedimentos críticos), para as equipes de operação própria e contratados de operação e manutenção.</p>
		<p>Mantiveram as cópias físicas impressas dos estudos de riscos (APR e HAZOP) e da LEC disponível na instalação operacional/posto de trabalho, para consulta imediata, e/ou em arquivo em pdf digital na pasta rede/intranet da gerência operacional.</p>
		<p>Definiram a comunicação de medidas temporárias para suprir a falta de elementos críticos (equipamentos e sistemas críticos de processo produtivo), devido a falha, degradação ou fora de operação, para conhecimento e aplicação pelos empregados próprios e contratados de operação, escrita de forma detalhada em procedimento operacional padrão e/ou de execução (POP/PE) específico para controle de inibição no momento da emissão de Permissão de Trabalho (PT), e com ação de contingenciamento a serem executados pelos empregados definida em planilha de Cadastro de Equipamentos Críticos (CEC), disponível para consulta na sala da Central de Operação da Produção e controle da automação (COP).</p>
		<p>Mantiveram a lista de todos os procedimentos críticos definidos nos estudos de riscos de APR e HAZOP, definidas na lista de elementos críticos e também desdobrada em uma matriz de treinamento específica para empregados próprios e contratados, disponível na rede da intranet da gerência de operação.</p>

<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Aplicaram procedimento de análise e avaliação de riscos de segurança de processo com as atividades de identificação dos elementos críticos de integridade de poço produtor de petróleo e de gás natural e poço injetor de fluidos, componentes dos conjuntos solidários de barreiras (CSB) primário e secundário, como: equipamentos, sistemas e procedimentos críticos definidos com Salvaguarda de Proteção (SP) e Salvaguarda de Mitigação (SM).
		Identificaram os equipamentos, sistemas e procedimentos operacionais padrão (POP) e/ou de execução (PE) críticos, definidos como Salvaguarda de Proteção (SP) e/ou de Mitigação (SM) para os cenários acidentais avaliados com severidade para pessoas e meio ambiente igual a IV (crítica) ou V (catastrófica) ou severidade igual a V para imagem e patrimônio.
		Implantaram programa de manutenção e de calibração para equipamentos e sistemas críticos de poços e de estação, para garantia de confiabilidade e funcionalidade das instalações, processos e dutos nos campos produtores, com cadastrado e identificação com tagueamento (TAG específico) no sistema corporativo SAP/R3-ERP.
		Estabeleceram durante todo o ciclo de vida do poço produtor e poço injetor no mínimo 2 (dois) conjuntos solidários de barreiras (CSB) de segurança, sendo estes primário e secundário independentes, definidos em procedimentos operacional padrão (POP) e/ou de execução (PE), para visitas/inspeções de poços e identificação de possíveis anomalias, e posterior análise e tratamento de falhas e degradações de equipamentos e sistemas críticos.
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Estabeleceram como fontes de informação sobre falhas e degradações de CSB o monitoramento dos anulares de todos os poços (alterações na pressão podem indicar falha no primeiro CSB para poços com <i>packer</i> , por exemplo), testes da válvula de segurança DHSV instalada na coluna de produção de poços surgentes, de válvulas da árvore de natal, além do acompanhamento da eficiência da produção (diminuição da produção prevista pode indicar furo de coluna ou outra anormalidade no poço).
		Instalaram válvula de segurança DHSV na coluna de produção do poço surgente com a função de evitar / bloquear o fluxo de produção descontrolada ( <i>blowout</i> ) para o meio ambiente, nos casos de incidentes e/ou acidentes por algum tipo de impacto/choque com as instalações de poço produtor surgente - elevação natural de petróleo e de gás natural.
		Avaliaram periodicamente a condição de “não surgência” de poço produtor e poço injetor com aplicação de procedimento específico e métodos de análise computacional e de testes em campo, com período de aplicação e validade anual.
		Disponibilizaram cópia digital da Licença Ambiental de Operação (LAO) das estações e dos poços no sistema informatizado corporativo de gestão da LAO dos campos produtores, uma cópia física da LAO de estação em pdf impressa fixada na sala de operação das instalações operacionais, assim como uma cópia física impressa da LAO de poços disponível no veículo ou <i>trailer</i> de operação para as equipes de campo.
		Analisaram as condicionantes ambientais definidas na LAO e elaboraram um plano de ação para atendimento dessas condicionantes ambientais, que estão cadastradas no sistema informatizado corporativo de gestão da LAO.
		Atenderam condicionantes ambientais como: recuperação de áreas degradadas; controle de emissão de gases; instalação de contenção nos antepoços dos poços produtores e injetores; disposição correta e tratamento final dos resíduos.

		Receberam o Certificado de Vistoria do Corpo de Bombeiro (CVCB) no sistema fixo e móvel de combate a incêndio (SFCI e SMCI) dos campos produtores e disponibilizaram cópia digital do certificado para evidência objetiva em auditorias internas e externas, assim como CVCB em cópia física impressa fixada nas salas da Central de Operação da Produção e Automação (COP), para conhecimento dos empregados próprios e contratados.
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Disponibilizaram as Fichas de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISQP) em cópias digitais no sistema informatizado corporativo de gestão de produtos químicos, para futuras impressões e/ou consultas, assim como cópias físicas das FISQP disponíveis / fixadas nos pontos de armazenamento e nos pontos de dosagem de produtos químicos nas instalações dos processos operacionais.
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Estabeleceram a sinalização de segurança, a identificação do tagueamento (TAG) e pintura de seta de sentido de fluxo dos diversos tipos de fluidos produzidos (petróleo, gás, água produzida e outros) nas tubulações/dutos, instalaram placas de avisos ao lado das instalações, processos e equipamentos produtivos, assim como pintura de identificação e sinalização diretamente nas instalações.
		Instalaram placa de identificação do poço padronizada (TAG), com todas as informações de segurança para empregados próprios e contratados, e de orientação e alerta para a comunidade impactada pelos processos produtivos, assim como cerca e portão de proteção ao redor da locação do poço, para evitar acesso inadvertido ao poço, existência de antepoço aberto para armazenar fluido vazados da instalação, com grades e/ou gaiolas ao redor do antepoço e dos equipamentos de bombeio de petróleo, gás e água produzida.
		Estabeleceram os planos e procedimentos de inspeção, ensaios e registros, assim como de manutenção de equipamentos estáticos, dinâmicos e tubulações relacionando as atividades de manutenção, inspeção e de testes e calibrações periódicos a serem realizados para a garantir a integridade da instalação e a segurança operacional, cadastrados e gerenciados no sistema informatizado corporativo SAP/R3-ERP e em conformidade com procedimentos operacionais específicos.
		Realizaram o controle e análise de mudanças planejadas em tecnologias (instalações, processos e equipamentos), de pessoas e procedimento operacional, com ações para mitigar efeitos adversos com aplicação de procedimento de gestão de mudança, com a formalização das atividades e tarefas executadas no sistema informatizado corporativo de gestão de mudança dos campos produtores e do sistema informatizado corporativo de controle de plano de ação.
		Realizaram o armazenamento, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos, materiais, equipamentos e de efluentes, com o devido registro, conforme procedimento operacional de gestão dos resíduos sólidos e efluentes, com instalações e demais recursos para a disposição correta desses tipos de resíduos, conforme aprovação pelos órgãos reguladores dos governos municipal, estadual e federal, e também para atendimento de condicionantes definidas na licença ambiental de operação (LAO) das instalações e processos produtivos dos campos produtores.
		Asseguraram adequados resultados das ações do planejamento das operações, através da elaboração e definição de procedimentos operacionais específicos (POP e PE) e da realização de reuniões de análise crítica (RAC) para avaliar os resultados, assim como para compará-las com o planejado, utilizando sistemas informatizados corporativos.

<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	<p>Asseguraram que os processos terceirizados sejam controlados através da fiscalização e gestão dos contratos dos campos produtores e de auditorias realizadas em fornecedores de serviços (AFS) realizadas a cada 6 (seis) meses, para verificar o atendimento das cláusulas contratuais, e quando não são atendidas o fiscal de contrato de cada campo produtor emite um relatório de ocorrência e aplica multa quando necessário.</p>
		<p>Mantiveram informações documentadas (procedimentos operacionais) para monitorar e medir as características das operações e atividades no sistema informatizado corporativo de padrão para empregados próprios, e padrões em cópia física impressos para os empregados contratados, com acompanhamento, monitoramento dos limites operacionais e tomada de decisão a partir dos resultados <i>online</i> das variáveis de controle disponíveis em tempo real no supervisão/sala da Central de Operação da Produção e controle da automação (COP).</p>
		<p>Aplicaram procedimentos operacionais (POP e PE) para manter, inspecionar, verificar e analisar os elementos do conjunto solidário de barreiras (CSB) primário e secundário do poço produtor e injetor, com os devidos limites dos parâmetros operacionais e de tolerância superior, inferior e média esperada de controle, disponíveis no sistema informatizado corporativo de padrões.</p>
		<p>Definiram as atividades e tarefas de parada e partida dos equipamentos em procedimentos operacionais (POP e PE) de cada método de elevação de petróleo e de gás natural, como de poços: bombeio mecânico (BM); bombeio de cavidades progressivas (BCP); bombeio centrífugo submerso (BCS); pneumáticos (GLC, GLI, GLP, PLU, GFI), disponíveis no sistema informatizado corporativo de padrões.</p>
		<p>Atualizaram e enviaram documentação obrigatória de entrega de poço (<i>Well Handover</i>) antes e após a fase de intervenção no poço produtor de petróleo e injetor de fluidos, com sonda de intervenção de completação e/ou sonda de intervenção de limpeza/manutenção corretiva de equipamentos em falha, conforme definido em procedimento operacional.</p>
		<p>Realizaram periodicamente a inspeção visual na locação e instalações de poço produtor e de poço injetor (no estado 1 e 2 poços operando), e em abandono temporário (estado 3, 4 e 5 poços parados), com identificação de erosão e/ou excesso de vegetação na estrada de acesso e na locação, falta de cerca e portão e/ou falha de integridade, vazamento na instalação e falta de sinalização, através de procedimento para inspeção visual dos poços e do entorno da locação do mesmo.</p>
		<p>Estabeleceram a preservação da integridade da cabeça do poço e das instalações, da linha de produção e de injeção operando (estado 1, 2) e/ou em abandono temporário (estado 3, 4 e 5) a partir das rotinas diárias executadas pelo operador, que passa pelo menos 2 vezes por semana em cada poço em operação e na periodicidade de 3 a 24 meses nos poços abandonados de acordo com o risco.</p>
<p>Estabeleceram plano de inspeção e de manutenção para a preservação do acesso, locação e da sinalização de segurança e da placa do TAG do poço, em abandono temporário (estado 3, 4 e 5), com rotinas de inspeções e verificações diárias, mensais, semestrais, anuais ou a cada dois anos, conforme cronograma definida pela gerência de operação.</p>		
<p>Mantiveram informação documentada (procedimentos operacionais) para a condução de investigação de incidentes e acidentes, e elaboraram Relatórios de Tratamento de Anomalias nas instalações de estação, de poço produtor e de poço injetor, através da equipe da comissão de investigação e de análise de incidentes (quase acidentes) e acidentes.</p>		

<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Trataram os incidentes e enviam relatórios consolidados de investigação de incidentes e acidentes para órgão regulador ANP, com ação corretiva ou preventivas, e avaliação de tendências,
		Estabeleceram os procedimentos operacionais de parada e partida dos equipamentos de processos produtivos de estação, de poços produtores e de poços injetores. Para cada tipo de equipamento de processos e de poço equipado com método de elevação natural e artificial existe um procedimento operacional (POP ou PE) disponível para consulta e realização de treinamento dos empregados próprios e contratados, que executam a rotina e da partida e parada de equipamentos de produção.
		Realizaram o controle dos equipamentos e tubulações “retirados de operação temporário” ou para realizar “manutenção” através da identificação <i>in loco</i> no equipamento, com placa de aviso de segurança “Fora de Operação” ou “Em Manutenção”, com válvulas bloqueados/fechadas e plano de isolamento de energias, de acordo com procedimentos operacionais específicos.
		Mantiveram disponíveis equipamentos <i>stand by</i> /redundantes para comutação/substituição e imediata operação, e assim evitar perdas de produção, com a substituição do equipamento em manutenção preventiva ou corretiva devido falha.
		Disponibilizaram os documentos técnicos, padrões e/ou manual da instalação exigidas pela ANP e definidos pelos campos produtores para garantir a segurança operacional, como: DUM; DUT; Fluxogramas; Plantas e Padrões e Manual de Operação.
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Identificaram e analisaram os riscos para desativação da instalação com implementação de recomendações, através de estudo de riscos de processos (ERP) aplicando as técnicas de APR e a HAZOP.
		Verificaram a integridade da instalação e existência de possível vazamento de fluidos (petróleo, gás ou água produzida) em juntas, gaxetas ou tubulações de poço produtor e poço injetor, em abandono temporário, para executar ação corretiva e/ou preventiva, através de visita/inspeção do operador, conforme plano de inspeção/monitoramento definida em lista de verificação (LV).
		Executaram o abandono temporário ou permanente de poço produtor e injetor, conforme procedimento operacional específico (POP e PE), realizaram e documentaram a avaliação de integridade de instalações, equipamentos, dutos e sistema submarino reutilizados, através da aplicação de procedimento operacional de gestão de mudança.
		Trataram as interferências de terceiros em instalações e faixas de dutos, conforme procedimento operacional específico (POP e PE). Ao identificar a interferência, enviaram comunicação para os campos produtores realizarem o devido tratamento.
		Realizaram descomissionamento de instalações fora de operação com a remoção dos processos produtivos e equipamentos e/ou de poço produtor ou injetor desativados, recuperação ambiental da locação e também comunicaram e enviaram a documentação técnica de desativação para o órgão regulador ANP e órgão ambiental.
		Estabeleceram as condições de segurança e análises dos perigos existentes no ambiente de trabalho, para ser verificada antes da emissão da Permissão de Trabalho (PT) e com execução de atividades e tarefas de segurança, como: organização e limpeza do ambiente de trabalho, isolamento da área com cerquite e/ou cones e/ou fita zebra, sinalização e avisos de segurança, liberação de energias dos equipamentos, aplicação de plano de bloqueio com raquetes.

		<p>Definiram as principais recomendações adicionais de segurança (RAS) através de técnicos de segurança, para realizar atividades e tarefas críticas de manutenção corretiva ou preventiva, durante a emissão da Permissão de Trabalho (PT), e na execução de atividades e tarefas operacionais críticas nas instalações quando necessário.</p> <p>Mantiveram informação documentada (registros/formulários) de emissão e encerramento de Permissão de Trabalho (PT), com documentos em anexo: formulários de análise preliminar de riscos nível 1 e análise preliminar de riscos nível 2 (APN1 e APN2), ambos cadastrados e armazenados no sistema informatizado corporativo de Permissão de Trabalho.</p>
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	<p>Disponibilizaram informações documentadas (registros/formulários e os anexos APN1 e APN2 das PT's em meio digital e em cópia física) estão disponibilizadas para consulta, levantamento estatístico e controle de indicadores de desempenho, assim como para evidência objetiva em auditorias internas e externas de toda documentação desde as PT's planejadas com anexos emitidas, encerradas e canceladas.</p>
		<p>Estruturaram um sistema de comunicação adequado e confiável entre os pontos remotos das áreas operacionais e a sala do supervísório da Central de Operação da Produção (COP) de controle da automação, responsável pela comunicação interna via rádio móvel <i>Tracking</i>, por telefone fixo através de nº de ramal e nº de telefone externo com DDD e por telefone gratuito 0800.</p>
		<p>Implementaram e mantiveram processo(s) necessário(s) para preparar e responder a potenciais situações de emergências identificadas, com suporte da gerência de segurança, meio ambiente e saúde (SMS) e conforme procedimento operacional de resposta as emergências (PRE).</p>
		<p>Realizaram simulados do padrão PRE nos cenários de riscos dos processos, conforme cronograma anual dos diversos cenários de riscos identificados nos de riscos de APR e HAZOP, para aprimorar o treinamento dos empregados próprios e contratados.</p>
		<p>Elaboraram e armazenaram os relatórios dos resultados dos exercícios de simulados realizados nos campos produtores de petróleo e de gás natural, com ações corretivas e/ou preventivas no sistema informatizado corporativo de controle de simulados.</p>
		<p>Tomaram ações de prevenção e/ou mitigação de consequências decorrentes de situações de emergências nos campos produtores de petróleo e de gás natural, a partir de desvios e/ou possíveis falhas identificadas nos estudos de riscos, nos simulados de emergências e nas análises das investigações de anomalias ocorridas nos processos e equipamentos produtivos.</p>
		<p>Levantaram informações pertinentes e realizaram treinamentos relacionado à preparação e resposta a emergências, incluindo pessoas que realizam trabalhos sob o seu controle através dos estudos de riscos e das lições aprendidas a partir dos alertas de SMS nos processos produtivos.</p>
		<p>Realizaram treinamentos nos procedimentos operacionais de poços, estação, em cursos de conformidade legal e no padrão de resposta a emergências (PRE), com base na matriz e programa de treinamento, monitorados em indicadores de desempenho com previsto versus realizado, sendo os principais cursos de conformidade legal: curso básico de segurança, primeiros socorros, brigadista, cursos de Normas Regulamentadoras (NR): NR10, NR11, NR13, NR20, NR33 e NR35.</p>
		<p>Definiram e estruturaram um procedimento de emergência individual (PEI) específico, para hipótese acidental de "vazamento de óleo" nos campos produtores de petróleo e gás natural, com ações de correção e salvaguarda de mitigação (SM), para os diversos cenários acidentais identificados nos estudos de riscos de APR e HAZOP.</p>

Do / Executado	8 - Operação	<p>Estruturaram sistemas confiáveis e eficazes de comunicação interna e alarme, bem como procedimento de comunicação externa incluindo para agências reguladoras, governamentais, corpo de bombeiro e outros, com responsáveis, instituições externas e nº de telefones e diretrizes para diversas gerências dos campos produtores, com nº de telefones de emergência e do telefone verde de comunicação interna e de emergências, ambos definidos no procedimento de resposta a emergência (PRE).</p>
		<p>Orientaram os empregados próprios e prestadores de serviços contratados para realizarem a comunicação de ocorrências de aspectos/perigos das atividades identificados na instalação para a liderança, assim como para abrir ordens de serviços (OS) para equipe de manutenção.</p>
		<p>Realizaram comunicação de orientações básicas de segurança para visitantes, ou empregados de outras unidades e/ou de empresas parceiras em visita, nas áreas administrativas e com controle de registros de assinaturas dos participantes.</p>
		<p>Estabeleceram processo de comunicação de emergência para órgãos externos como a ANP, corpo de bombeiro, polícia, ambulâncias da Samu, defesa civil, órgão ambiental e a com outras autoridades, conforme procedimento de resposta a emergência (PRE).</p>
		<p>Garantiram a confiabilidade de operação dos poços e estação dos campos produtores de petróleo e de gás natural, através de atividades e tarefas definidas em procedimento operacional padrão e/ou de execução (POP e PE) e em manuais de operação, para atender os requisitos de produtos e serviços.</p>
		<p>Estabeleceram a comunicação com clientes internos (entre gerências setoriais) e com os clientes externos (refinaria para os produtos petróleo e condensado do gás e empresa distribuidora de gás do produto gás natural), através de reuniões presenciais e/ou pelo <i>Microsoft Teams</i>, <i>e-mails</i> e/ou carta externa enviadas pelo <i>out look</i>, e normalmente essas reuniões são realizadas em períodos trimestrais, com pautas e atas cadastradas em sistema informatizado de controle de reuniões.</p>
		<p>Forneceram produtos e serviços, que atendem aos requisitos do cliente a partir da aquisição de produtos e de serviços de qualidade através de contratos com fornecedores de bens e de serviços, com tempo de contrato de 2 (dois) a 3 (três) anos e aditivo pelo mesmo tempo.</p>
		<p>Realizaram as reuniões de análises críticas dos requisitos relativos a produtos e serviços, definidos nos memoriais descritivos dos contratos, através de reuniões de análise crítica (RAC) realizadas a cada 3 (três) meses, a partir dos resultados dos indicadores de desempenho.</p>
		<p>Realizaram projeto e desenvolvimento de produtos e serviços de acordo com os requisitos das normas, padrões da indústria, com critérios e boas práticas de engenharia.</p>
		<p>Estruturaram e mantiveram cadastro de fornecedores qualificados segundo critérios rígidos de capacitação técnica, para a aquisição de materiais e equipamentos com base em padrões, normas e boas práticas de engenharia.</p>
		<p>Estabeleceram as responsabilidades e autoridades envolvidas no processo de projeto e desenvolvimento, para acompanhamento e controle das etapas com Anotações de Responsabilidade Técnica (ART) por profissionais de engenharia e geologia dos campos produtores.</p>

<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Definiram o nível de controle esperado para o processo de projeto e desenvolvimento por clientes e outras partes interessadas pertinentes, através do coordenador de projetos dos campos produtores, que acompanharam e monitoraram os indicadores de desempenho do projeto (escopo, custo, prazo) e comunicaram para as partes interessadas o andamento.
		Elaboraram documentação, desenhos e relatórios da execução do projeto nas áreas operacionais e procedimento operacional de entrega de obras ao cliente do campo produtor, com recebimento de um atestado de recebimento da obra, conhecido como termo de obra de investimento (TOI).
		Cadastraram os requisitos funcionais e de desempenho do projeto e armazenaram diversos documentos do projeto no sistema informatizado corporativo de documentação técnica, para rastreabilidade, revisão e controle.
		Desenvolveram controle de todos os projetos com acompanhamento e monitoramento do andamento das fases executadas e pendências em sistemas informatizados corporativos de gerenciamento de projetos, com realização de reuniões de análise crítica mensal e plano de ação para desvios.
		Para receber um empreendimento novo realiza auditoria para verificar se a obra atende aos requisitos e recebe a obra junto com a gerência de manutenção, para ambos assinarem um Termo de Recebimento de Obra de Investimento, para fazer a pré-operação e cadastrar os planos de manutenção preventiva e preditiva.
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	Identificaram, analisaram criticamente e controlaram mudanças feitas durante, ou subsequentemente ao projeto, nas fases de construção e instalação e no desenvolvimento de produtos e serviços através do sistema informatizado corporativo de gestão de mudança.
		Analisaram os riscos de mudança de especificação de projeto, de pessoas, tecnologia e/ou de procedimento, com plano de ação, prazo e responsável para a solução do problema.
		Registraram os desvios e falhas de produtos e serviços nos campos produtores em sistema informatizado corporativo de tratamento de anomalias, para análise por uma equipe multidisciplinar, com elaboração de plano de ação para correção.
		Determinaram e aplicaram critérios para a avaliação, seleção, monitoramento de desempenho e reavaliação de provedores externos no sistema informatizado corporativo SAP/R3-ERP, com informações de fornecedores de aquisição de bens e de serviços.
		Realizaram a retenção de informação documentada da avaliação, seleção, monitoramento de desempenho e reavaliação de provedores externos no SAP/R3-ERP.
		Estabeleceram comunicação para provedores externos, seus requisitos para os processos, produtos e serviços em procedimentos operacionais específico e no memorial descritivo de contrato de aquisição de bens e de serviços.
		Determinaram métodos eficazes para garantir a identificação e rastreabilidade dos produtos e serviços durante o processo de funcionamento, através da automação dos processos, equipamentos e monitoramento na sala da Central de Operação/Supervisorio da Produção (COP) durante 24 horas/dia, e também através da padronização das atividades e tarefas no sistema informatizado corporativo de padrões.



		<p>Realizaram o atendimento dos requisitos para atividades pós-entrega associadas com os produtos e serviços, conforme procedimento de execução/operacional (POP e PE) de transferência de obra de investimento, no que versa sobre a assistência técnica, que se estende por um período de 90 dias.</p> <p>Realizaram análise crítica dos riscos e controle das mudanças temporárias e permanentes para produção ou provisão de serviços, na extensão necessária para assegurar continuamente conformidade com requisitos do SGI em sistema informatizado corporativo de gestão de mudanças (SIGM) e no sistema informatizado corporativo de estudos de riscos de processos (ERP), com aplicação de técnicas de análise de riscos APR e HAZOP.</p>
<b>Do / Executado</b>	<b>8 - Operação</b>	<p>Realizaram comunicação e treinamento dos empregados próprios e contratados de operação, nos procedimentos e na documentação técnica da instalação afetada pela mudança através do envio de mensagens internas pelo correio notes, para que os mesmos façam a leitura e assinatura eletrônica via declaração nos procedimentos no sistema informatizado e também através da verificação de cumprimento de padrões (VCP).</p>
		<p>Realizaram a retenção da informação documentada (registros), que descreve os resultados das análises críticas de mudanças, através de sistemas informatizados corporativos, como: sistema de controle de plano de ação (CPA), sistema de programação e acompanhamento de reuniões (PROAR), sistema informatizado/integrado de gerenciamento de anomalias (SIGA) e o sistema informatizado de gerenciamento de mudanças (SIGM).</p>
		<p>Definiram as atividades de monitoramentos e medição para verificar os critérios de aceitação, controle de resultados de processo, conforme procedimentos operacionais (POP e PE), com atividades e tarefas, formulários de inspeção, monitoramento e acompanhamento de empreendimentos, indicadores de desempenho dos investimentos e de realização da obra, análise crítica interna mensal e trimestral com o cliente.</p>
		<p>Administraram os resultados do processo de não conformidades de modo a impedir seu uso intencional, através de procedimento operacional específico (POP e PE) de tratamento de anomalias, com ação, prazo e responsável, documentos em anexo de evidência objetiva da execução, verificação e avaliação da eficácia do tratamento da anomalia pelo gerente.</p>

Quadro 5 - Principais práticas de gestão operacional dos campos produtores para atender requisitos da fase *Do / Execução* do ciclo PDCA e seção 8.

Na fase “D” *Do / Executar* do ciclo PDCA e na seção 8 das normas ABNT NBR ISO do SGI as práticas de gestão operacional dos campos produtores caracterizam-se pela execução dos diversos programas desenvolvidos na fase de planejamento, com a aquisição de recursos humanos, realização dos treinamentos nos procedimentos operacionais padrão/ execução (POP e PE), realização de cursos de requisitos legais e de capacitação técnica e/ou de aperfeiçoamento, elaboração de contratos de prestação de serviços e de aquisição de materiais, realização de manutenções preventivas, preditivas, detectivas e corretivas, cumprir rotinas diárias de operação, acompanhamento e monitoramento dos processos, realização de estudos de riscos de processo, tratamento de anomalias, inspeções

planejadas, auditorias internas e externas, implantação de projetos, reuniões diárias, semanais, mensais e trimestrais de análise crítica da gestão e indicadores de desempenho e outros, conforme sistema de gestão global, para cumprir as políticas, diretrizes, missão, visão e valores esperados, objetivos, alcançar metas dos indicadores de desempenho, assim como atender as necessidades das partes interessadas e com controle de registros.

Na fase *Check / Verificar* do ciclo PDCA e seção 9 - Avaliação de Desempenho, das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001 e ISO 45001:2018 integrados com práticas de gestão dos RT's da ANP foram estruturados 35 (11%) perguntas de práticas de gestão operacional de um total de 328 perguntas do roteiro de entrevista, sendo identificados 13 principais práticas de gestão operacional na fase verificar e de avaliação de desempenho dos campos produtores de petróleo e de gás natural pesquisados, para atender requisitos normativos de qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QMS&ST) integrados com os requisitos de segurança operacional e de integridade estrutural das instalações (SOI) definidos nos regulamentos técnicos da ANP, que caracterizam o Sistema de Gestão Integrado (SGI) da QMSOI&ST, verificados no Quadro 6.

Fase do Ciclo PDCA	Seção das Normas ABNT NBR do SGI	Principais Práticas de Gestão Operacional dos Campos Produtores para Atender Requisitos Normativos e de Regulamentos Técnicos
<b>Check / Verifica</b>	<b>9 - Avaliação de Desempenho</b>	Determinaram o monitoramento, medição e análise de metas previsto versus realizada em indicadores de desempenho, estruturados nas quatro perspectivas do <i>Balanced Scorecard-BSC</i> (painel de bordo): indicadores de acionistas; clientes e mercados; processos internos; crescimento e desenvolvimento dos campos produtores, para avaliação da eficácia do SGI e dos RT's da ANP, conforme procedimentos de execução/operacionais específicos (POP e PE), para monitoramento e acompanhamento das metas nas reuniões de análise crítica mensal e trimestral.
		Monitoraram e avaliaram os resultados das inspeções e testes de integridade mecânica adotando frequência de inspeção e avaliando os resultados dos relatórios de inspeções de integridade mecânica das instalações e equipamentos, com ações, prazos e responsáveis, utilizando como referência as normas nacionais e internacionais e procedimentos operacionais vigentes.
		Executaram o monitoramento do desempenho das atividades e de garantia que as Permissões de Trabalho (PT) e os controles sejam atualizados até a conclusão dos trabalhos de manutenção preventiva e/ou corretiva, através do sistema informatizado corporativo de gerenciamento das permissões de trabalho (PT), quanto as PT's programadas, emitidas e encerradas nos campos produtores de petróleo, com armazenamento dos formulários da PT e demais documentos de análise de riscos em anexo.
		Definiram os objetivos, metas e indicadores de desempenho para medição e monitoramento dos processos, produtos e serviços, em procedimento operacional específicos (POP e PE) disponíveis no sistema informatizado corporativo de padrões, com controle, acompanhamento, monitoramento, análise e justificativas no sistema informatizado de gerenciamento de resultados.

		<p>Estabeleceram os métodos de monitoramento, medição, análise e avaliação dos indicadores de desempenho em procedimento de execução específico (POP e PE), para assegurar resultados válidos, em sistema informatizado corporativo de padronização, com cadastro dos indicadores de desempenho e métodos no sistema informatizado de gerenciamento de resultados.</p>
		<p>Definiram os períodos de monitoramento e de medição em procedimento operacional (POP e PE) de indicadores de desempenho dos campos produtores de petróleo, e também nos contratos de serviços constam a sistemática de medição dos serviços prestados, resultados de segurança, meio ambiente e saúde (SMS).</p>
		<p>Estabeleceram a sistemática de análise e avaliação dos resultados das metas negociadas, medição dos serviços prestados, resultados de segurança, meio ambiente e saúde (SMS).no memorial descritivo de contratos de aquisição de bens e de serviços.</p>
		<p>Estruturaram os objetivos, metas, avaliação de desempenho e de eficácia do SGI dos campos produtores a partir das análises dos contextos questões externos e internos dos campos produtores de petróleo, da política e diretrizes de qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QSMS&amp;T), assim como atendimento aos requisitos legais e estatutários.</p>
		<p>Monitoraram a satisfação de clientes, quanto ao grau em que suas necessidades e expectativas foram atendidas pelo sistema informatizado corporativo de gerenciamento de resultados.</p>
		<p>Estabelecem um sistema de ações corretivas e preventivas para desempenho insuficiente a partir das reuniões de análise crítica dos indicadores de desempenho disponíveis no sistema informatizado de gerenciamento de resultados.</p>
<b>Check / Verifica</b>	<b>9 - Avaliação de Desempenho</b>	<p>Avaliaram o atendimento aos requisitos legais e outros requisitos, através dos grupos de trabalhos multidisciplinar que analisam e avaliam o atendimento dos requisitos legais e estatutários, ações para desvios cadastradas no sistema informatizado de controle de plano de ação.</p>
		<p>Estabeleceram os meios para avaliação periódica do atendimento à legislação e regulamentos de segurança pertinentes, a partir da estruturação de grupos de trabalhos multidisciplinar para analisar e avaliar as ações e recursos necessários para atendimento aos requisitos legais e estatutários.</p>
		<p>Realizaram a retenção da informação documentada (registros) de monitoração e medição apropriada como evidência dos resultados de monitoramento e medição, com as devidas justificativas dos desvios no sistema informatizado de gerenciamento de resultados, estruturados num painel de bordo (<i>Balanced Scorecard-BSC</i>) em quatro dimensões: acionistas, clientes e mercado, processos internos, crescimento e aprendizagem.</p>

Quadro 6 - Principais práticas de gestão operacional dos campos produtores para atender requisitos da fase *Check / Verificar* do ciclo PDCA e seção 9.

Na avaliação do desempenho definida na fase *Check / Verificar* e seção 9 das normas ABNT NBR ISO do SGI os campos produtores acompanham e monitoram as atividades e tarefas das equipes de operação, as liberações e encerramento de permissão de trabalho, de ações preventivas, corretivas, inspeções planejadas, auditorias, desenvolvimento de projetos, treinamentos e cursos executados, avaliam requisitos legais e estatutários,

satisfação de clientes e outras partes interessadas, indicadores de desempenho do *Balanced Scorecard (BSC)* com análises, justificativas, plano de ação de correção, prevenção e de melhoria contínua, com retem de registros.

Na fase *Action / Agir* do ciclo PDCA e seção 10 - Melhoria, das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001 e ISO 45001:2018 integrados com práticas de gestão dos RT's da ANP foram estruturados 14 (4%) perguntas de práticas de gestão operacional de um total de 328 perguntas do roteiro de entrevista, sendo identificados 09 principais práticas de gestão operacional na fase agir e de melhoria dos campos produtores de petróleo e de gás natural pesquisados, para atender requisitos normativos de qualidade, meio ambiente, segurança e saúde no trabalho (QMS&ST) integrados com os requisitos de segurança operacional e de integridade estrutural das instalações (SOI) definidos nos regulamentos técnicos da ANP, que caracterizam o Sistema de Gestão Integrado (SGI) da QMSOI&ST, observados no Quadro 7.

Fase do Ciclo PDCA	Seção das Normas ABNT NBR do SGI	Principais Práticas de Gestão Operacional dos Campos Produtores para Atender Requisitos Normativos e de Regulamentos Técnicos
<b>Action / Agir</b>	<b>10 - Melhoria</b>	Determinaram e selecionaram as oportunidades de melhoria em produtos e serviços para atender a requisitos, corrigir, prevenir ou reduzir os efeitos indesejados, melhorar o desempenho e a eficácia do sistema de gestão da qualidade, meio ambiente, segurança operacional, integridade das instalações e a saúde no trabalho (QMSOI&ST), assim como abordam futuras necessidades e expectativas das partes interessadas.
<b>Action / Agir</b>	<b>10 - Melhoria</b>	<p>Implementaram ações necessárias e analisam criticamente a eficácia do tratamento das não conformidades identificadas em relatórios de auditorias internas e externas, nas reuniões trimestral de análise crítica, cadastradas em sistema informatizado corporativo de controle de plano de ação, para avaliação da eficácia pelos gerentes setoriais.</p> <p>Atualizaram os riscos e oportunidades do SGI e de RT's da ANP determinados na fase de planejamento dos campos produtores e definidos nos procedimentos operacionais específicos (POP e PE), por cada atividade de operação, na tabela de levantamento de aspectos e impactos e de ação de controle disponíveis no sistema informatizado de padrões, assim como nos estudos de riscos de processos (ERP) aplicados com as técnicas de APR e HAZOP, disponíveis para consulta no sistema informatizado de estudo de riscos.</p> <p>Reagiram e analisaram as não conformidades e determinam as suas causas, com ação para controlá-la, corrigi-la e/ou eliminar essa(s) causa(s), afim de que não se repita.</p> <p>Implementara as ações corretivas e/ou preventivas de recomendações dos estudos de riscos APR e HAZOP, gerenciadas no sistema informatizado corporativo de controle de plano de ação.</p> <p>Realizaram mudanças para melhoria contínua do SGI e de RT's da ANP através da realização de reuniões de gestão mensal, reuniões de análise crítica trimestral e dos ciclos de auditorias internas e externas, além de análise crítica e revisão dos procedimentos de diretrizes das 15 diretrizes de SMS, de processos, operacional padrão (POP e PE).</p>

	Estabeleceram a retenção da informação documentada (registros) da mudança como evidência objetiva, nos sistemas informatizados corporativos de gestão de mudança dos campos produtores.
	Desenvolveram a melhora contínua de adequação, eficiência e eficácia no atendimento de requisitos do SGI e de RT's da ANP a partir dos resultados de auditorias internas, externas, definidas em reunião mensal de gestão e de análise crítica trimestral, com elaboração e acompanhamento do plano de ação.
	Consideraram os resultados de análise crítica e de avaliação das saídas, para atender as necessidades e/ou oportunidades de melhorias, através da implementação de novos projetos, programas, atividades e tarefas (ação), com prazo e responsável.

Quadro 7 - Principais práticas de gestão operacional dos campos produtores para atender requisitos da fase *Action / Agir* do ciclo PDCA e seção 10.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na fase *Action / Agir* e seção 10 definem as práticas de gestão operacional dos campos produtores para atender requisitos de melhoria contínua do sistema de gestão global integrados com os requisitos das normas ABNT NBR ISO do SGI e de RT's da ANP, a partir da execução, análise e avaliação do desempenho das inspeções planejadas, projetos em desenvolvimento e/ou implantados, das auditorias internas e externas, gerenciamento de desempenho de pessoal, tratamento das investigações de incidentes/acidentes, de não conformidades de auditorias, de atendimento de recomendações de estudo de riscos de processos (APR e HAZOP), dos objetivos e metas de QMSOI&ST, após as reuniões de análises críticas (RAC) das lideranças em frequência trimestral.

## 4 | CONCLUSÃO

Estruturamos um modelo de matriz de integração dos requisitos das normas ABNT NBR ISO do SGI: 9001:2015; 14001:2015 e 45001:2018, com Práticas de Gestão e requisitos de Regulamentos Técnicos da ANP: RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS e RTSGIP, distribuídos nas fases do ciclo PDCA, sendo na fase *Plan / Planejar* e nas seções 4; 5; 6; 7 com total de 131 requisitos; na fase *Do / Executar* e seção 8 com total de 148 requisitos; na fase *Check / Verificar* e seção 9 com 35 requisitos; na fase *Action / Agir* e seção 10 com 14 requisitos, com total geral igual a 328 requisitos de práticas de gestão operacional, para verificação periódica de conformidade e melhoria contínua da gestão, documentação técnica e condições de segurança e integridade estrutural das instalações, processos, equipamentos, procedimentos operacionais com atividades e tarefas, treinamentos dos empregados próprios e contratados e outras práticas executadas em campos de exploração e produção (E&P) de petróleo e de gás natural que atuam no Brasil.

Concluímos que as principais práticas de gestão operacional dos campos produtores

totalizaram no geral 177 práticas, referentes as respostas do roteiro de entrevista pela liderança, estruturadas nas fases do ciclo PDCA, sendo na fase *Plan* / Planejar e seções 4; 5; 6; 7 observado um total de 60 principais práticas; na fase *Do* / Executar e seção 8 identificado um total de 95 principais práticas; na fase *Check* / Verificar e seção 9 verificado um total de 13 principais práticas; e na fase *Action* / Agir e seção 10 constatado um total de 09 práticas de gestão operacional, ambas em conformidade para atender requisitos comuns e específicos das normas ABNT NBR ISO do SGI: ISO 9001:2015; ISO 14001:2015 e ISO 45001:2018 integrados aos requisitos dos RT's da ANP: RTSGSO; RTSGI; RTDT; RTSGSS e RTSGIP, assim como, proporcionar maior qualidade aos produtos e serviços, garantir a segurança operacional dos processos, das atividades e das tarefas, a integridade estrutural das instalações produtivas, a preservação do meio ambiente e a saúde dos trabalhadores, com redução de riscos, maior competitividade e sustentabilidade dos negócios.

## REFERÊNCIAS

ABNT NBR ISO 9001. **Sistema de Gestão da Qualidade**. Requisitos, 2015.

ABNT NBR ISO 14001. **Sistema de Gestão Ambiental**. Requisitos, 2015.

ABNT NBR ISO 45001. **Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no Trabalho**. Requisitos com Orientações para uso, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 43**, de 6.12.2007 - DOU 7.12.2007 – Retificada DOU 10.12.2007 e DOU 12.12.2007. Anexo - Regulamento Técnico do Sistema de Gerenciamento da Segurança Operacional (RTSGSO).

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 2**, de 14.1.2010 - DOU 18.1.2010. Anexo - Regulamento Técnico do Sistema de Gerenciamento da Integridade Estrutural das Instalações Terrestres de Produção de Petróleo e Gás Natural (RTSGI).

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 6**, de 3.2.2011 - DOU 7.2.2011. Anexo - Regulamento Técnico ANP nº 2/2011 -Regulamento Técnico de Dutos Terrestres para Movimentação de Petróleo, Derivados e Gás Natural (RTDT).

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 41**, de 9.10.2015 - DOU 13.10.2015. Anexo - Regulamento Técnico do Sistema de Gerenciamento de Segurança Operacional de Sistemas Submarinos (RTSGSS).

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 46**, de 1º.11.2016 - DOU 3.11.2016. - RETIFICADO DOU 7.11.2016. Anexo - Regulamento Técnico do Sistema de Gerenciamento da Integridade de Poços (RTSGIP).

ALVES, M. R. F. V. **Reciclagem de borra oleosa**: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo. 182 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe. UFSE, Aracaju, 2003. Disponível em: <[http://btdt.ibict.br/vufind/Record/UFS-2\\_8ea2df0dcf73f52e33fd112b84acaa10](http://btdt.ibict.br/vufind/Record/UFS-2_8ea2df0dcf73f52e33fd112b84acaa10)>. Acesso em: 23 jul. 2019.

ANP. **Resolução ANP nº 43**, de 6.12.2007 - DOU 7.12.2007. Anexo - Regulamento Técnico do Sistema de Gerenciamento da Segurança Operacional (RTSGSO), 2007.

CANTO, L. S. ANP Resolution 43: Operational Safety Management System – SGSO. Society of Petroleum Engineers – SPE 126895. **International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**. - Rio de Janeiro, Brazil, 2010.

FERNANDES, J. L. S. et al. Etapas necessárias para a implantação de um sistema de gestão integrado. **Rev. Adm. UFSM**, Santa Maria, v. 8, nº 1, p. 60-72, MAR, 2015.

FERREIRA FILHO, V. J. M. **Gestão de operações e logística na produção de petróleo**: fundamentos, metodologia e modelos quantitativos. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. - 6ª ed. - 7. Reimpressão - São Paulo: Atlas, 2016.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. - 6ª ed. São Paulo: Atlas, 2017.

LACERDA, M. R. **Metodologias da pesquisa para a enfermagem e saúde**: da teoria à prática. - Porto Alegre: Moriá, 2015.

MANÇÚ, R. J. de S.; GOUVEIA, L. B.; CORDEIRO, S. dos S. B. Proposta de Integração dos Sistemas de Gestão ISO 9001:2015, ISO 14001:2015 E ISO 45001:2018, com o Sistema de Gerenciamento de Segurança Operacional-SGSO da ANP. **V Simpósio Internacional de Inovação e Tecnologia (V SIINTEC) - Economia circular**, no período de 09 a 11/10/2019, em Salvador-Bahia, 2019a.

MANÇÚ, R. J. de S.; GOUVEIA, L. B.; CORDEIRO, S. dos S. B. **Modelo de Matriz de Diagnóstico e Avaliação de Desempenho de Sistemas de Gestão Integrados (SGI) da Qualidade, Meio Ambiente, Segurança e Saúde no Trabalho**. Gestão da Produção em Foco - Volume 38/ Organização Editora Poisson – Belo Horizonte - MG: Poisson, 2019. ISBN: 978-85-7042-205-7. DOI: 10.5935/978-85-7042-205-7. CAP.07, 2019b

MANÇÚ, R. J. de S.; GOUVEIA, L. B.; CORDEIRO, S. dos S. B. Análise Comparativa de Atendimento à Requisitos de Regulamentos Técnicos da ANP de Sistemas de Gerenciamento de Segurança Operacional (RTSGSO), Integridade Estrutural das Instalações (RTSGI) e de Dutos Terrestres (RTDT), em Campos Produtores de Petróleo e Gás<sup>o</sup>. **17th International Conference on Information Systems and Technology Management - 17th CONTECSI VIRTUAL - USP, 2020**. Brasil. ISSN 2448-1041. Disponível em: <https://www.tecsi.org/contecsi/index.php/contecsi/17thCONTECSI/rt/metadata/6505/4044>. [Consultado em 16 de nov. de 2020].

MANÇÚ, R. J. de S.; GOUVEIA, L. B.; CORDEIRO, S. dos S. B. **Análise Comparativa de Integridade da Instalação e de Segurança Operacional em Poços, na Percepção de Operadores de Campos Terrestres Produtores de Petróleo**. Engenharia 4.0: a era da produção inteligente. / Eduardo Mendonça Pinheiro, Patrício Moreira de Araújo Filho e Glauber Tulio Fonseca Coelho, (Orgs.). - São Luís: Editora Pascal, 2021. 565 f.; il. – (Engenharia 4.0; v. 5). ISBN: 978-65-86707-36-6. D.O.I.: 10.29327/528129. CAP.03

MARTINS, G. de A.de. **Metodologia da investigação científica para ciências sociais aplicada** . – 3. ed. – São Paulo: Atlas, 2016.

QUEIROZ, M. M. de. **A cadeia de petróleo no Brasil**: o caso da indústria de apoio marítimo. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Naval e Oceânica. – Versão corr. – São Paulo, 2017, 167 p.

SANTOS, G., *et al.* **Sistemas integrados de gestão**: qualidade, ambiente e segurança. 3.<sup>a</sup> Edição. Revista e Aumentada. Editora Engebook, 2018.

TRIVIÑOS, A. N. S. **Introdução à pesquisa em ciências sociais**: a pesquisa qualitativa em educação. - São Paulo: Atlas, 1987.

VERGARA, S. C. **Métodos de pesquisa em administração**. - São Paulo: Atlas, 2005.

YIN, R. K. **Estudo de caso**: planejamento e métodos / Robert K. Yin; tradução: Cristhian Matheus Herrera. - 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.



## MELHORIA DA DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE APARENTE DE PÓS COM AUXÍLIO DE DISPOSITIVO FEITO COM GARRAFA DE REFRIGERANTE

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 27/09/2021

**Edison Paulo De Ros Triboli**

Centro Universitário do Instituto Mauá de  
Tecnologia – CEUN-IMT  
Departamento de Engenharia Química e  
Engenharia de Alimentos  
São Caetano do Sul – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/2925772617738181>

**Marina Piasentini Oliva**

<http://lattes.cnpq.br/6211295049226313>

**RESUMO:** Os índices de Hausner e de Carr, ou compressibilidade, para pós são uma propriedade de importância tecnológica para a caracterização e manuseio industrial de materiais particulados. Esses índices são normalmente obtidos de forma manual por meio da determinação da densidade aerada ou aparente. Foi construído um dispositivo em forma de funil, com a utilização de uma garrafa de refrigerante, com o objetivo de padronizar as condições de alimentação e distribuição de pó na proveta para o ensaio de densidade aerada. A influência do dispositivo foi analisada por meio de análise de variância (ANOVA). Os resultados revelaram que o funil tem influência significativa na determinação dos valores da densidade aparente, auxilia na padronização do teste e aumenta sua precisão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Índice de Hausner. Índice de Carr. Densidade aparente. *Bulk density*.

### IMPROVING BULK DENSITY DETERMINATION METHOD BY A SODA BOTTLE MADE DEVICE

**ABSTRACT:** The Hausner ratio and Carr index, or powder compressibility, have technological importance for the characterization and industrial handling of particulate materials. These parameters are usually manually obtained in bulk density determinations. With the purpose of standardizing the conditions of feeding and distribution of powder in the graduated cylinder for the bulk density test a device was built, using a funnel-shaped soda bottle. The influence of the device was studied by analysis of variance (ANOVA). The results revealed that the funnel has a significant influence on the determination of bulk density values, helps standardize the test and improves its precision.

**KEYWORDS:** Hausner ratio. Carr index. Untapped bulk density. Bulk density.

## 1 | INTRODUÇÃO

Para a utilização industrial, os produtos em pó são muito vantajosos quanto ao seu manuseio e conservação. O baixo teor de água inibe o crescimento microbiano e aumenta sua vida de prateleira. O transporte de matéria-prima é facilitado e seu custo é menor, quando comparado ao do produto hidratado. Contudo, a produção de pós em escala industrial envolve problemas referentes à equipamentos e técnicas que necessitam ser estudados, como operações de mistura e transporte pneumático. Assim, para

o projeto de equipamentos devem ser determinadas as características e propriedades de escoamento para o armazenamento e transporte de pós (STANIFORTH, 2005).

A fluidez de um pó é um índice de importância tecnológica que pode ser caracterizada pelos índices de Hausner e de Carr, também conhecido como índice de compressibilidade (TRIBOLI, 2014). O equipamento utilizado para a determinação da densidade compactada dos pós, parâmetro que combinado com o valor da densidade aerada, permite o cálculo dos referidos índices, custa relativamente caro. Dessa forma, frequentemente, essas determinações são feitas manualmente em laboratório com o uso de condições padronizadas. O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de um funil feito de uma garrafa de refrigerante (PET) que, com pequenas intervenções no desenho do recipiente, gerou um dispositivo auxiliar que padroniza as condições de queda do material para a realização do ensaio de densidade aerada, ou não compactada.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados oito pós obtidos por diferentes processos de secagem de iogurte por atomização (TRIBOLI, 2014). Para cada amostra foram feitas determinações da densidade aerada em quadruplicata, com e sem a utilização do funil desenvolvido, totalizando 64 ensaios, que foram executados em ordem aleatória previamente determinada por sorteio.

A densidade aerada foi determinada de acordo com o método descrito na monografia 616 (USP 37, 2014) adaptado para uma proveta de 100 mL. Para cada réplica foi transferida uma quantidade de cerca de 30 mL do pó considerado. O funil proposto foi feito com o bocal e o fundo de uma garrafa PET de 1,5 litros do refrigerante Coca-Cola®. A base da garrafa foi recortada conforme mostra a Figura 1, e adaptada em sua posição invertida no bocal da garrafa por meio de grampos. Esse arranjo faz com que o pó alimentado no centro do funil caia primeiramente na base existente no centro do dispositivo, neutralizando o efeito da altura da queda. Depois o pó cai pelos orifícios recortados na base e escoar para a proveta por meio do bocal da garrafa. Isso padroniza as condições de queda, que é um fator crítico para o resultado desse ensaio. Os pós foram alimentados por meio de uma colher, sendo padronizadas a distância entre colher e proveta e colher e funil, para os ensaios sem e com o dispositivo, respectivamente.

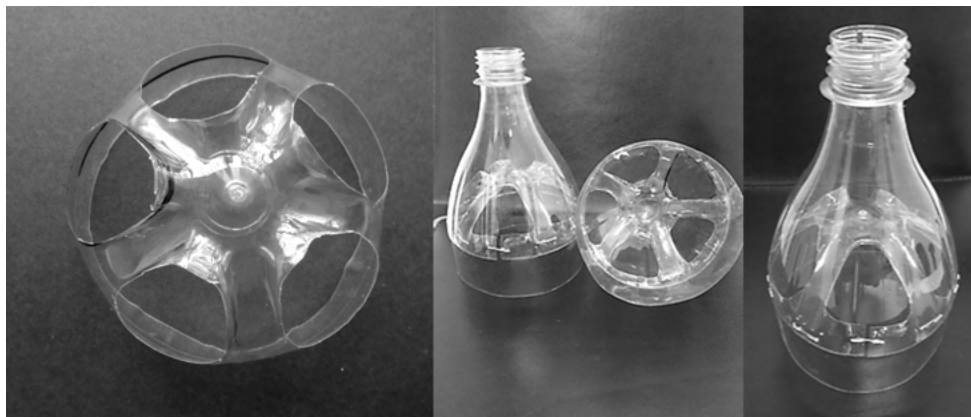


Figura 1 — Aspectos dos cortes e da montagem do funil com auxílio de grampos.

Inicialmente foram registrados os valores da massa e do volume inicial do material. A etapa seguinte consistiu na obtenção do volume compactado. A compactação consiste na repetição de choques da proveta contra uma superfície por um período de tempo até que não se observe mais redução no volume do pó. Ao final desse processo se obtém o volume compactado do pó.

A densidade aparente aerada ( $\rho_a$ ) é definida pela relação obtida pela massa de produto vertida por derramamento lento por meio de funil em cilindro graduado até volume determinado ( $V_i$ ), sem perturbar ou alterar o empacotamento. A densidade aparente na condição de máximo empacotamento ( $\rho_c$ ) é obtida pela relação entre a massa de produto já determinada e o volume compactado ( $V_c$ ) da amostra por meio de procedimento padronizado de impactos até que se obtenha volume constante. Dessa forma foram calculados os índices de Hausner ( $I_H$ ) e de Carr ( $I_C$ ), conforme as expressões (1) e (2), a seguir (USP 37, 2013).

$$I_H = \frac{\rho_c}{\rho_a} = \frac{V_i}{V_c} \quad (1)$$

$$I_C = 100 \times \frac{(\rho_c - \rho_a)}{\rho_c} = 100 \times \frac{(V_i - V_c)}{V_i} \quad (2)$$

O coeficiente de variação (CV) de uma amostra é dado pela razão entre o desvio-padrão e a média dessa amostra. Esse parâmetro é uma medida de dispersão relativa e serve para estimar a precisão de experimentos, sendo sua qualidade principal a capacidade de comparar distribuições de diferentes naturezas (COSTA, 1992). A comparação dos coeficientes de variação dos valores dos índices de Hausner e de Carr pode revelar se a utilização do dispositivo desenvolvido afetou ou não a precisão dos resultados. Por fim, os dados foram tratados com auxílio do programa Minitab 16 (State College, PA, EUA) por

meio de análise de variância com fator duplo (delineamento de blocos ao acaso).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados mostraram seguir uma distribuição normal com resíduos distribuídos de forma aleatória, além de a verificação de que os conjuntos de dados apresentam variâncias semelhantes, que são as condições exigidas para a validade da análise de variância.

Os resultados foram tratados por meio de análise de variância (ANOVA) com os dados organizados em blocos (*two-way*) para nível de significância de 5 % e o resultado permitiu verificar que tanto o bloco (os pós), o fator (utilização ou não do funil) e a interação entre blocos e fatores apresentam influências significativas nos resultados de densidade encontrados experimentalmente. Para avaliar a influência da utilização ou não do funil na precisão dos resultados se realizou nova análise de variância, de forma semelhante à já realizada e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Fonte	GL	Soma quadrática	Média quadrática	F	p
Fator (com ou sem funil)	1	4,8666	4,86658	6,54	0,038
Bloco (pós)	7	11,3749	1,62499	2,18	0,162
Erro	7	5,2091	0,74415		
Total	15	21,4506			

Tabela 1 — Análise de variância com blocos para os coeficientes de variação.

Fonte: Minitab, 2016. Notas:  $R^2 = 75,7 \%$ ;  $\alpha = 0,05$ .

O resultado da análise da variância para o coeficiente de variação mostra que a presença ou não do funil é significativa e que a natureza dos pós utilizados no estudo não afeta a precisão dos resultados de forma significativa para o nível de significância considerado.

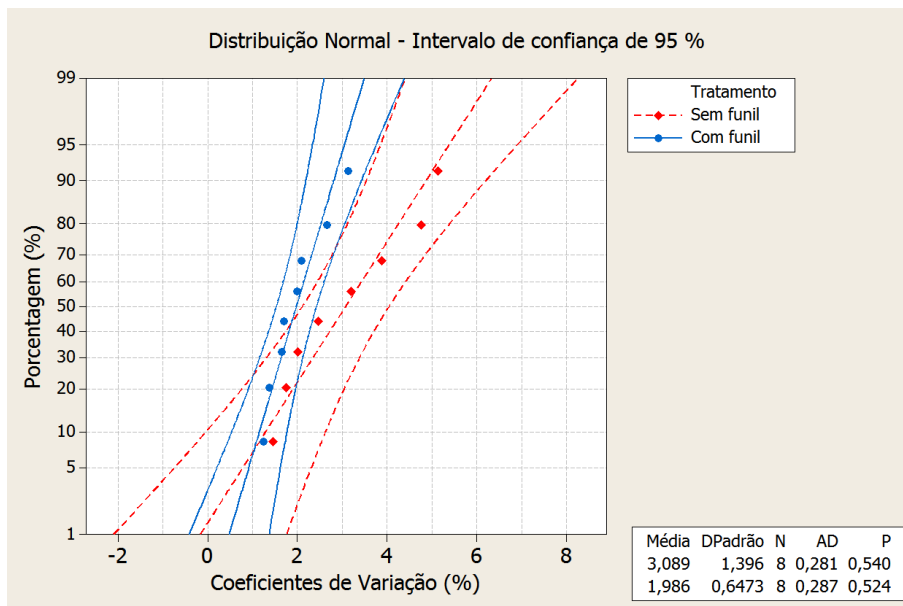


Figura 2 — Diagrama de probabilidade para os Coeficientes de Variação.

Na Figura 2, é possível verificar que os valores obedecem, razoavelmente, a uma distribuição normal e que os valores dos coeficientes de variação obtidos com o uso do funil sempre são inferiores àqueles determinados sem a sua utilização. Para os coeficientes de variação determinados com o uso do funil foi obtido o valor médio de  $(1,9 \pm 0,6) \%$ , enquanto que para os determinados sem o auxílio do dispositivo, o valor médio foi de  $(3,1 \pm 1,4) \%$ . Além disso, é possível observar que o intervalo de confiança com 95 % de confiabilidade é visivelmente mais estreito para os valores obtidos com o auxílio do funil. Dessa forma, fica evidenciado que o dispositivo desenvolvido tem a capacidade de afetar a determinação da densidade aerada e, conseqüentemente, todos os parâmetros calculados com base nela. A utilização do dispositivo produziu resultados com menor variabilidade e mais precisos, demonstrando ser uma proposta válida a ser adotada no procedimento analítico para a determinação da densidade aerada.

#### 4 | CONCLUSÕES

O resultado da análise estatística comprova que o dispositivo desenvolvido tem influência significativa no ensaio, contribuindo para a padronização do teste de determinação da densidade aerada e aumentando a precisão dos resultados. A construção do funil foi feita com material de fácil obtenção, barato e com auxílio de tesoura e grampos, agregando valor e utilidade a um produto que seria descartado, contribuindo para o uso racional e sustentável de recursos.

## REFERÊNCIAS

COSTA, S. F. **Introdução ilustrada à estatística**. 2. ed. São Paulo, Harbra, 1992.

STANIFORTH, J. Fluxo de pós. In: AULTON, M. E. **Delineamento de formas farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed. Cap. 14, p. 208-221, 2005.

TRIBOLI, E. P. D. R. **Estudo e otimização de processo de secagem de iogurte por atomização com secador em escala piloto**. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014. p. 340. Tese de doutorado.

USP 37. Bulk density and tapped density of powders. In: \_\_\_\_\_ **United States Pharmacopeia**. 37. ed. Rockville, MD.: The United States Pharmacopeial Convention, 2013. Cap. Physical tests. Disponível em: <<http://www.uspnf.com/>>. Acesso em: 16 julho 2014. Monografia 616, p. 298.

## ANÁLISES DA GEOMETRIA, DILUIÇÃO E QUALIDADE DE REVESTIMENTOS DE AÇO AISI 317L APLICADOS PELO PROCESSO GTAW COM ADIÇÃO DE ARAME FRIO

*Data de aceite:* 27/09/2021

*Data de submissão:* 04/08/2021

### **Rafael Barbosa Carneiro dos Santos**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande - Paraíba  
<https://orcid.org/0000-0002-7641-4846>

### **João Pedro Inácio Varela**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande - Paraíba  
<https://orcid.org/0000-0003-1386-3430>

### **Mathews Lima dos Santos**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande - Paraíba  
<https://orcid.org/0000-0002-4478-1887>

### **Marcos Mesquita da Silva**

Instituto Técnico Federal da Paraíba  
Campina Grande - Paraíba  
<https://orcid.org/0000-0001-9942-2964>

### **Renato Alexandre Costa de Santana**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande - Paraíba  
<https://orcid.org/0000-0002-7075-7709>

### **Raimundo Nonato Calazans Duarte**

Universidade Federal de Campina Grande  
Campina Grande - Paraíba  
<http://lattes.cnpq.br/6888984510203323>

**RESUMO:** O presente trabalho objetiva apresentar técnicas operacionais, bem como os resultados obtidos, na aplicação de

revestimentos em substrato de aço de carbono, a fim de obter melhorias no processo de soldagem GTAW mecanizada com adição de arame frio. As soldagens foram realizadas com o metal de adição AISI 317L, com diâmetro de 1,2mm e um aço de baixo carbono como substrato. Ademais, algumas técnicas e parâmetros de soldagem provenientes de um trabalho anterior, com os melhores resultados, foram empregados. As análises se basearam em exame visual, geometria dos revestimentos e ensaios eletroquímicos de corrosão. Verificou-se que os revestimentos feitos com os parâmetros da técnica 3 não prosseguiram para as análises seguintes à inspeção visual pela forte presença de falha de preenchimento entre os cordões. Já na análise geométrica, alguns revestimentos com e sem pré-aquecimento apresentaram resultados satisfatórios, mas alguns que não receberam pré-aquecimento também mostraram falhas de preenchimento e não foram estudados nos ensaios eletroquímicos de corrosão. Baseado em todas essas análises, viu-se que o pré-aquecimento diminuiu a incidência de defeitos, que a sinergia entre a velocidade de alimentação e a corrente foi fundamental para a obtenção de altura e largura satisfatória, bem como uma boa diluição e que o revestimento 3 apresentou bons resultados nos ensaios de corrosão, mas a necessidade de realizar correção de geometria nos cordões tornou sua aplicação inviável e assim, o revestimento 2 com pré-aquecimento mostrou-se o mais apropriado pelas falhas mínimas, parâmetros geométricos aceitáveis e resultados de impedância e resistência à polarização satisfatórios.

**PALAVRAS-CHAVE:** Soldagem GTAW, Arame frio, Revestimento, Corrosão.

## GEOMETRY, DILUTION AND QUALITY ANALYSIS OF AISI 317L STEEL COATINGS APPLIED BY THE GTAW PROCESS WITH ADDITION OF COLD WIRE

**ABSTRACT:** The present work aims to present some operational techniques, as well as the results obtained, in the application of coatings on carbon steel substrate, in order to obtain improvements in the mechanized GTAW welding process with the addition of cold wire. The welds were performed with AISI 317L filler metal, 1.2mm in diameter and a low carbon steel as substrate. Furthermore, some welding techniques and parameters from a previous work, with the best results, were used. The analyzes were based on visual examination, coating geometry and electrochemical corrosion tests. It was found that the coatings made with the parameters of technique 3 did not continue for the analyzes following the visual inspection due to the strong presence of filling failure between the cords. In the geometric analysis, some coatings with and without preheating showed satisfactory results, but some that did not receive preheating also showed filling failures and were not studied in the electrochemical corrosion tests. Based on all these analyses, it was seen that preheating reduced the incidence of defects, that the synergy between feed speed and current was essential to obtain satisfactory height and width, as well as good dilution and that the coating 3 showed good results in corrosion tests, but the need to perform geometry correction on the beads made its application unfeasible and thus, coating 2 with preheating proved to be the most appropriate due to its minimal flaws, acceptable geometric parameters and results of satisfactory impedance and polarization resistance.

**KEYWORDS:** GTAW Welding, Cold Wire, Coating, Corrosion.

### 1 | INTRODUÇÃO

O petróleo e o gás são responsáveis por 56% da matriz energética mundial, suprimindo mais de 96% da necessidade energética do setor de transporte. Esses dois recursos atendem a 64% da necessidade energética do setor industrial e respondem por 25% da geração elétrica mundial. Além disso, grande parcela dos produtos manufaturados do mundo contemporâneo decorre dos derivados de petróleo e petroquímicos (MENDES, 2017).

Arelado a grande escala de utilização, surge a preocupação com o transporte desses produtos. Visando garantir a confiabilidade dos dutos de transporte, permitindo que eles operem com total segurança ao longo do tempo, torna-se necessário protegê-los contra a corrosão proveniente da agressividade desses fluidos transportados. Por esse motivo, torna-se necessário uma série de cuidados para evitar que problemas de corrosão interfiram nessas operações de transporte (MENEZES, 2016).

Uma solução para esse problema seria o uso de materiais resistentes à corrosão na fabricação dessas tubulações para transporte de petróleo e gás. Todavia, devido a questões econômicas (alto custo), torna-se inviável a produção de dutos 100% constituídos de



metais nobres. Logo, são realizadas deposições desses metais nobres (aços inoxidáveis, ligas de níquel, etc.) na forma de camadas protetoras (revestimentos), atendendo assim a necessidade de proteção, a um custo mais baixo.

Dentre as alternativas para deposição desses revestimentos anticorrosivos, normalmente se faz uso de processos de soldagem. Além da utilização visando deposição de revestimentos, a soldagem tem destaque como o principal processo de união devido à grande integridade e eficiência das juntas, diversidade nos materiais aplicáveis, custo relativamente baixo e rápida velocidade para execução. Exatamente por apresentar essas e outras vantagens, o processo de soldagem vem sendo amplamente utilizado, como por exemplo, nas atividades de exploração e produção de petróleo naval e offshore (BAEK et al., 2021; DE SOUZA et al., 2014; SATHISH et al., 2021).

Um desses processos que vem sendo empregado com sucesso é o GTAW (Gas-Shielded Tungsten Arc Welding), pela qualidade e aplicabilidade que esse proporciona. Essa técnica de soldagem pode ser realizada tanto de forma manual quanto de maneira mecanizada. O problema de ser manual, além da baixa produtividade, é a sujeição do processo a erros humanos (falta de constância durante a realização) e riscos ao operador. Já o processo mecanizado utilizando o arame frio como metal depositante (GTAW-MAF), segundo Miranda et al. (2011, apud HOBOLD, 2018), apresenta uma melhor estabilidade do arco, maior produtividade e qualidade na soldagem.

Ademais, o processo GTAW-MAF possibilita o controle dos parâmetros envolvidos e assim, é possível obter revestimentos no mínimo aceitáveis para serem aplicados nas tubulações de oleodutos e gasodutos. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é apresentar algumas técnicas operacionais usadas, bem como os resultados obtidos, na aplicação de revestimentos de aço inoxidável E317L em substrato de aço de baixo carbono.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo apresentar técnicas operacionais na aplicação de revestimentos em substrato de aço de carbono, a fim de obter melhorias no processo de soldagem GTAW mecanizada com adição de arame frio.

## 2 | METODOLOGIA

No estudo em questão, foi utilizado como substrato um aço de baixo carbono. Com relação ao revestimento, foi utilizado o aço inoxidável E317L como metal de adição. As Figuras 1 e 2 mostram suas composições químicas, respectivamente. Ademais, utilizou-se o Argônio com 25% de CO<sub>2</sub> como gás de proteção (com vazão de 15L/min), um eletrodo de tungstênio com diâmetro de 3,2mm e uma bobina de arame do metal de adição com diâmetro de 1,2mm.

C	Fe	Mn	Si	S	P	As	B	Bi	Ca	Ce	Co	Pb
0,166	99,100	0,550	0,027	0,005	0,019	0,009	0,000	<0,002	0,001	<0,003	0,007	<0,003
Cr	Cu	Zr	La	Mo	Nb	Ni	Al	Sn	Ti	V	W	Zn
0,012	0,008	<0,001	0,001	<0,002	<0,003	0,027	0,044	0,005	<0,001	<0,001	0,016	0,003

Figura 1: Composição química do aço carbono (substrato).

FONTE: autoria própria.

Metal de adição	Composição (% em peso)														
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Co	Ti	P	Cu	Al	S	N	B	Fe
E317L	0,018	18,84	13,66	3,56	1,34	0,42	0,18	0,003	0,021	0,11	0,003	0,013	0,058	0,0012	Bal.

Figura 2: Composição química do metal de adição E 317L.

Fonte: Sandvik (2010).

Para a realização dos revestimentos, algumas técnicas foram empregadas:

- *Limpeza mecânica*: limpeza da chapa com escova de aço, essa ação auxilia no preenchimento dos revestimentos e ajuda a diminuir a falta de fusão entre os cordões;
- *Afiação do eletrodo*: mantém a regularidade do arco elétrico;
- *Pré-aquecimento do substrato*: muito importante para diminuir as falhas de preenchimento (facilita a fusão). Foi realizado com valor de 150°C;
- *Sentido de soldagem “empurrando” nas técnicas 2 e 3*: realizar soldagens no sentido “empurrando” teoricamente promove menores penetrações e diluições o que seria apropriado para soldagens de revestimentos.
- *Sentido de soldagem “puxando” na técnica 3*: realizar a soldagem no sentido contrário ao convencional, pois aumenta a penetração (diluição) e pode promover redução de descontinuidades.

Atrelado ao uso dessas técnicas, fez-se três revestimentos para cada uma delas, com os parâmetros dos três ensaios que apresentaram os melhores resultados. Esses ensaios são provenientes de um trabalho anterior, no qual foi desenvolvido todo um planejamento experimental para estabelecimento e avaliação de parâmetros de soldagem (SANTOS *et al.*, 2020). A Tabela 1 apresenta os parâmetros utilizados nos revestimentos e a Tabela 2 as características de cada técnica utilizada.

Logo, a fim de estabelecer um padrão para as nomenclaturas dadas a cada revestimento, essas ficaram na forma apresentada na Figura 3.

Parâmetros do ensaio 1 (R1)	Parâmetros do ensaio 2 (R2)	Parâmetros do ensaio 3 (R3)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrente (I) = 200A;</li> <li>• Distância do eletrodo à peça (DEP) = 10mm;</li> <li>• Velocidade de alimentação (Va) = 3m/min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrente (I) = 240A;</li> <li>• Distância do eletrodo à peça (DEP) = 10mm;</li> <li>• Velocidade de alimentação (Va) = 5m/min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrente (I) = 220A;</li> <li>• Distância do eletrodo à peça (DEP) = 12,5mm;</li> <li>• Velocidade de alimentação (Va) = 4m/min.</li> </ul>

Tabela 1: Parâmetros utilizados nos revestimentos.

FONTE: autoria própria.

Primeira técnica (P1)	Segunda técnica (P2)	Terceira técnica (P3)
<p>Todos os cordões foram realizados no sentido “empurrando”, com limpeza mecânica e sem a realização de um pré-aquecimento do substrato.</p>	<p>Foi feito um procedimento semelhante ao primeiro. A diferença foi a inclusão do pré-aquecimento de 150°C no substrato.</p>	<p>Apenas o primeiro cordão foi feito no sentido “empurrando” (os demais foram no sentido convencional), com realização tanto da limpeza mecânica quanto do pré-aquecimento.</p>

Tabela 2: Técnicas utilizadas nos revestimentos.

FONTE: autoria própria.

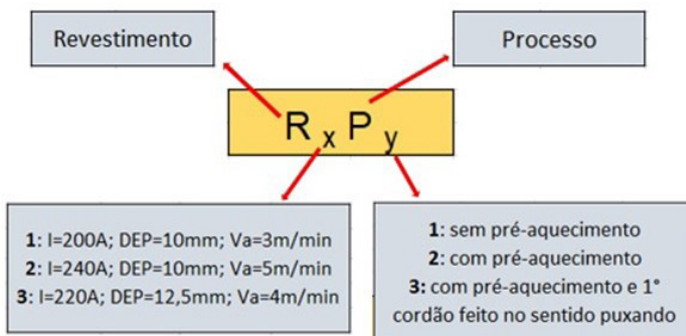


Figura 3: Nomenclatura dada aos revestimentos.

FONTE: autoria própria.

Para as análises dos revestimentos, primeiramente foi realizada uma análise visual, tanto na região superficial como interna (seção transversal), a fim de identificar falhas grosseiras como falta de preenchimento/fusão entre os cordões. A segunda análise foi baseada na geometria dos revestimentos, de onde se tirou medidas importantes ao estudo, como altura máxima, altura mínima (importante que se tenha um valor minimamente aceitável para garantir a proteção do substrato), largura (diretamente ligada ao nível de espalhamento e assim, a questões como economia de material e tempo) e diluição (porcentagem do substrato que participa do revestimento. Todas essas medições foram realizadas através de um programa computacional CAD (*Computer Aided Design*). As Figuras 5a e 5b apresentam a metodologia para realizar as medições desses parâmetros.

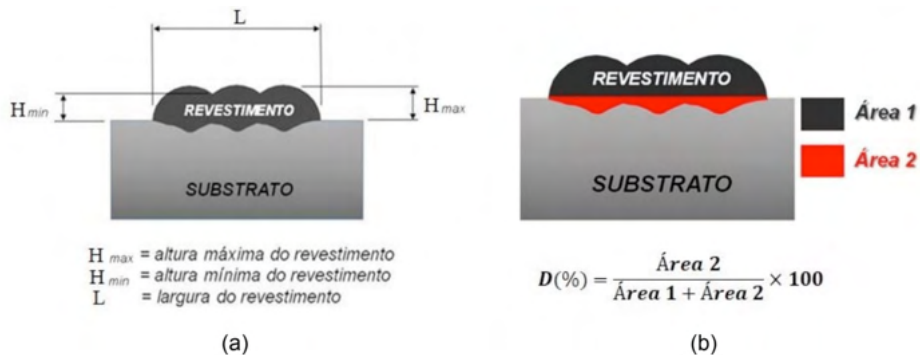


Figura 5: (a) método de medição da altura máxima, altura mínima e largura. (b) método de medição e cálculo da diluição.

FONTE: adaptado de SILVA (2013).

E por fim, foram feitos dois ensaios eletroquímicos de corrosão. Um foi a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) que baseia-se na imposição de pequenas perturbações de corrente alternada numa faixa de frequências determinadas, sendo então efetuada a medição da corrente de resposta do sistema como função da frequência e calculando a frequência da impedância (DOS SANTOS, 2016 apud MÁRQUEZ, 2016). Uma das principais vantagens da técnica de impedância é a baixa intensidade de excitação do sinal, permitindo assim, melhores aquisições nas medições, além de também ser considerada como uma técnica não destrutiva (FERNANDÉZ, 2014 apud MÁRQUEZ, 2016). O outro ensaio foi a Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL), através da qual aplica-se um potencial faz com que o eletrodo de trabalho tenha seu potencial alterado em relação ao seu potencial inicial (potencial de corrosão). Ele gera curvas que correspondem a um registro do potencial aplicado e da corrente resultante e quantifica a resistência de polarização de um material, sendo capaz de fornecer informações de dados cinéticos relativos às reações de oxidação que ocorrem na superfície metálica (ALMEIDA, 2019).

A partir dessas análises, foi possível selecionar o revestimento que apresentou os melhores resultados no estudo em questão, para aplicação em uma situação real, além de outras conclusões acerca dos processos realizados durante a pesquisa e questões relacionadas.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6 apresenta os revestimentos, feitos de acordo com os parâmetros de soldagem e técnicas escolhidas.

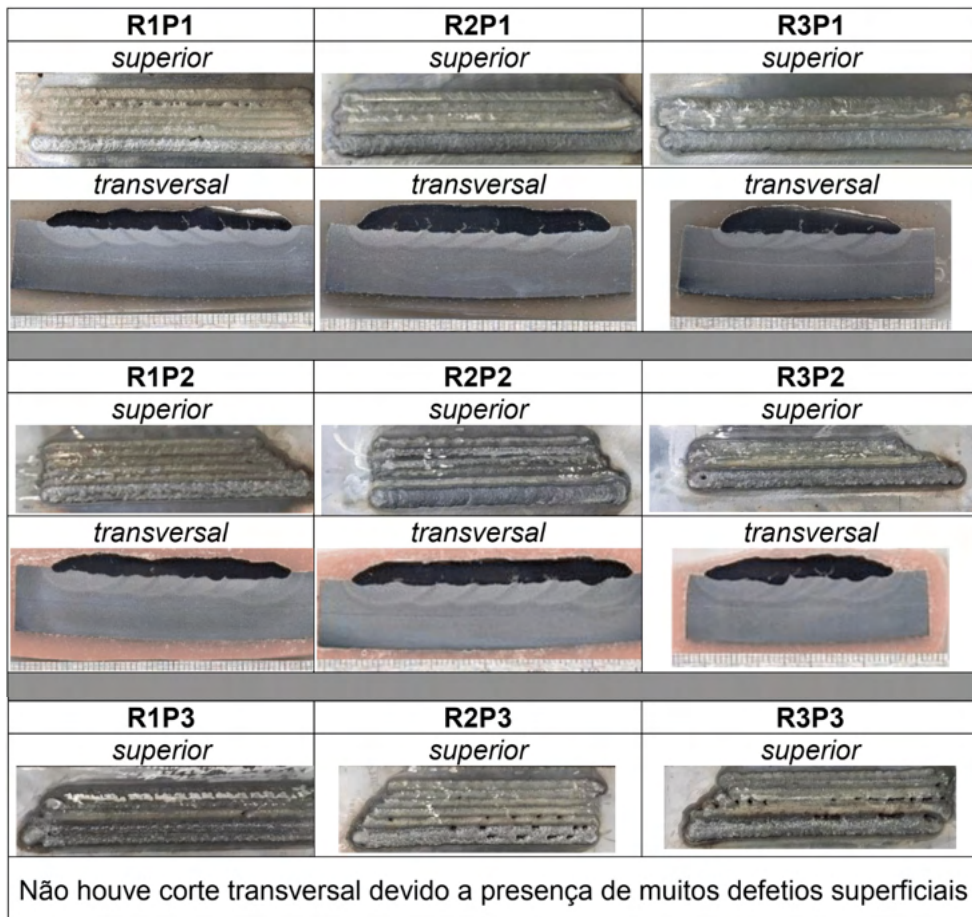


Figura 6: revestimentos aplicados.

FONTE: autoria própria.

Analisando as imagens de cada revestimento, percebe-se uma forte presença de falha de preenchimento entre os cordões, a partir da vista superior, nos revestimentos R2P3 e R3P3. Não se sabe ao certo até onde essas falhas se estendem, mas a sua presença já acarreta em riscos como o contato direto entre o produto que seria transportado no duto e o substrato utilizado para a fabricação dele, algo que essencialmente se deseja evitar. Devido a isso, os revestimentos feitos com os parâmetros da técnica 3 não prosseguiram para as análises seguintes do estudo.

Partindo para a análise da geometria dos revestimentos, os que seguiram no estudo tiveram suas imagens da seção transversal investigados a partir de um software CAD. Se tratando da análise da altura máxima (Figura 7a), percebe-se que os revestimentos com os parâmetros do ensaio R1 apresentaram menores alturas (devido ao fato da corrente e da velocidade de alimentação utilizadas serem menores do que os parâmetros dos ensaios R2

e R3) e ainda, que o uso do pré-aquecimento fez com que os valores das alturas máximas caíssem.

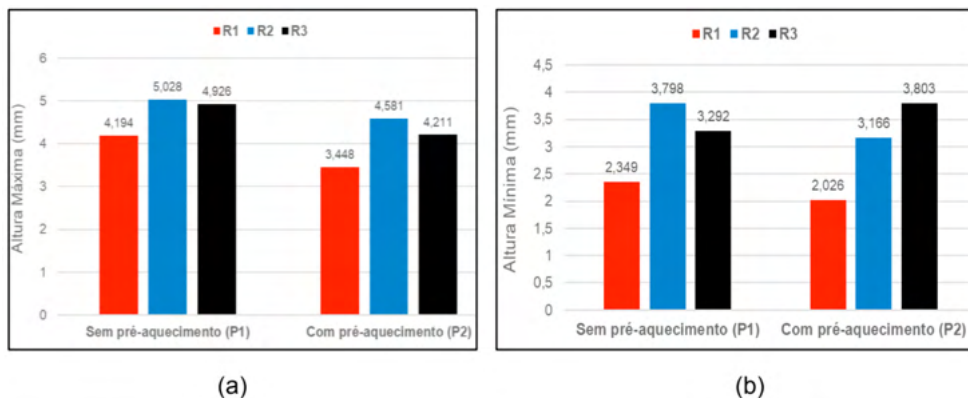


Figura 7: (a) análise das alturas máximas e das (b) alturas mínimas dos revestimentos.

FONTE: autoria própria.

Com relação a altura mínima (Figura 7b), vê-se que ocorreram comportamentos semelhantes aos da análise anterior, exceto no revestimento R3P2. Isso aconteceu porque sempre houve problema na molhabilidade (ângulo formado entre a extremidade do cordão e o substrato) dos cordões que se sobrepunham ao cordão anterior, como pode ser visto na Figura 8. Em (1) há uma falta de contato entre a borda do 2º cordão e o substrato e para resolver isso, foram feitas usinagens nessas bordas que apresentaram esse problema. A linha tracejada em (2) mostra o método utilizado para amenizar esse problema. E por fim, em (3) observa-se a nova molhabilidade após a correção com a usinagem. Logo, a realização desse procedimento de ajuste implicou em influências nos resultados geométricos de altura mínima no revestimento R3P2.

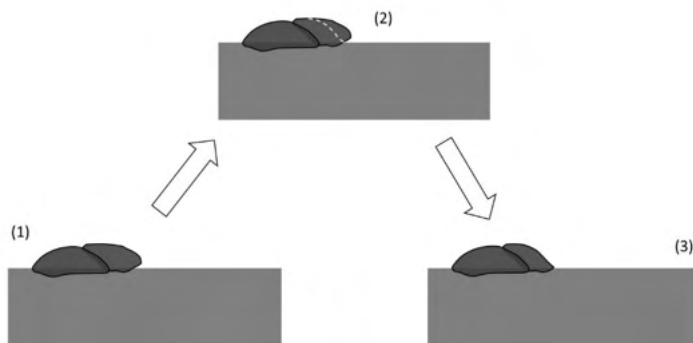


Figura 8: procedimento realizado para correção da molhabilidade dos cordões.

FONTE: autoria própria.

Quanto a largura (Figura 9a), nota-se que os revestimentos feitos com os parâmetros do ensaio 2 apresentaram maiores larguras em relação aos feitos com os do ensaio 1 devido ao aumento da corrente utilizada e que o revestimento R2P2 tem a maior largura pois o pré-aquecimento também influencia no aumento desse parâmetro geométrico. Se tratando dos revestimentos feitos com os parâmetros do ensaio 3, percebe-se um valor bem inferior em relação aos demais devido aos procedimentos de correção da molhabilidade citados anteriormente.

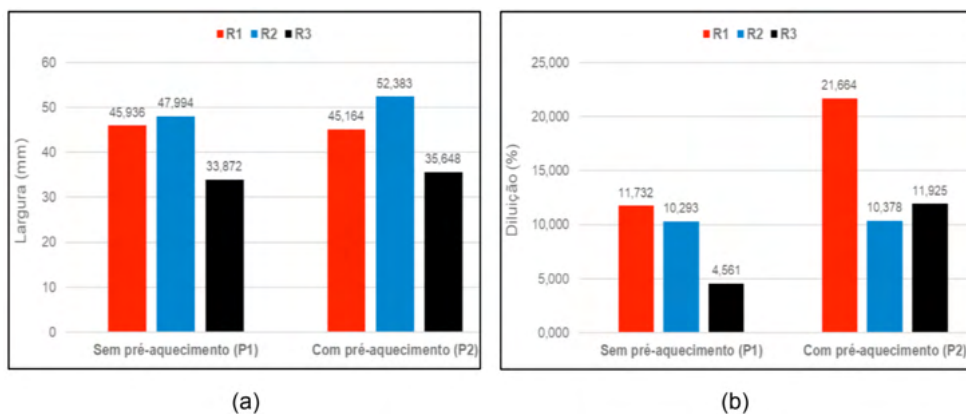


Figura 9: (a) análise das larguras e das (b) diluições dos revestimentos.

FONTE: autoria própria.

E por fim, analisando os resultados de diluição obtidos (Figura 9b), verifica-se um aumento um pouco maior nos revestimentos R1P2 e R3P2 devido ao pré-aquecimento (e uma menor velocidade de alimentação no caso de R1P2). Ademais, os revestimentos feitos com os parâmetros do ensaio 2 mostraram bons resultados de diluição e não apresentou aumento considerável.

Baseado nas medições obtidas, constata-se que alguns revestimentos com e sem pré-aquecimento apresentaram resultados satisfatórios para uma aplicação real em tubulações. Todavia, investigando novamente as imagens da parte superior e dos cortes transversais dos revestimentos, é possível enxergar que as seções dos que não receberam pré-aquecimento mostram falhas de preenchimento (sendo ela extremamente prejudicial para um material utilizado como proteção anticorrosiva), atributo este não presente nos que tiveram pré-aquecimento. Logo, escolheu-se para a aplicação dos ensaios eletroquímicos de corrosão o grupo de revestimentos que foi feito com a segunda técnica estabelecida nesse estudo.

A partir de um software utilizado para essas análises de corrosão, obteve-se resultados importantes para essa parte da pesquisa (Tabela 3). Um deles é o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), que é o potencial onde a velocidade das reações catódicas é igual ao

das reações anódicas (ou seja, que as de redução são iguais às de oxidação). Outro é a corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), que está diretamente relacionada com a taxa de corrosão do eletrodo. E por fim, a resistência à polarização ( $R_p$ ), que é inversamente proporcional a corrente de corrosão, sendo o valor da resistência que um material oferece quando exposto a um determinado meio oxidante.

Material	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	$R_p$ (Ohm)
Metal de base	-0,741	$1,07 \times 10^{-4}$	439,67
Revestimento 1	-0,475	$3,43 \times 10^{-5}$	1281,00
Revestimento 2	-0,450	$9,85 \times 10^{-5}$	1144,40
Revestimento 3	-0,444	$2,18 \times 10^{-4}$	1028,70

Tabela 3: resultados obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos de corrosão.

FONTE: autoria própria.

O ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Figura 10) mostrou uma tendência real de as resistências à polarização dos revestimentos ultrapassarem 1000 ohms (ressaltando que os valores ficaram bem próximos), enquanto a do metal de base se apresentou bem baixa em relação à deles, como era esperado. O revestimento 1 foi o que apresentou o maior valor de  $R_p$ .

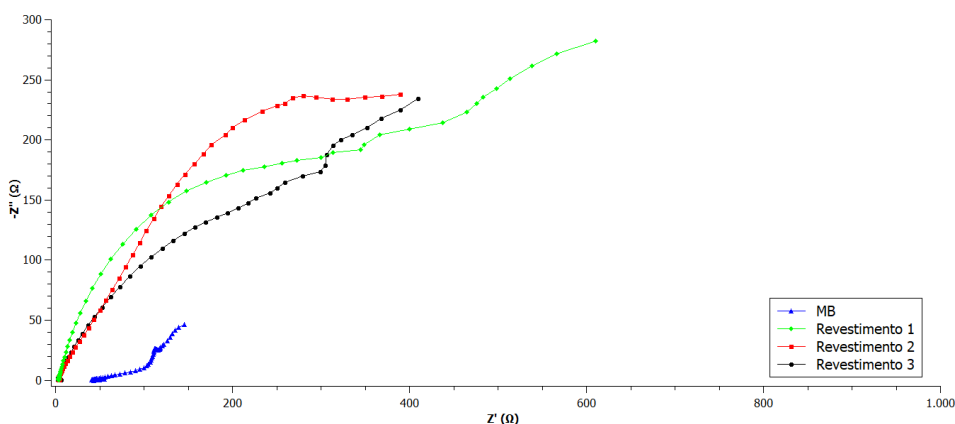


Figura 10: diagrama de Nyquist obtido no ensaio de EIE.

FONTE: autoria própria.

Com relação ao ensaio de Polarização Potenciodinâmica Linear (Figura 11), observou-se que tanto os potenciais de corrosão como as correntes de corrosão dos revestimentos também se mantiveram bem próximas, enquanto os do metal de base apresentou mais rapidamente o início do processo corrosivo. Nesse ensaio, entre os



revestimentos, o número 3 apresentou o maior  $E_{corr}$ , mas o menor  $I_{corr}$  foi visto no número 2.

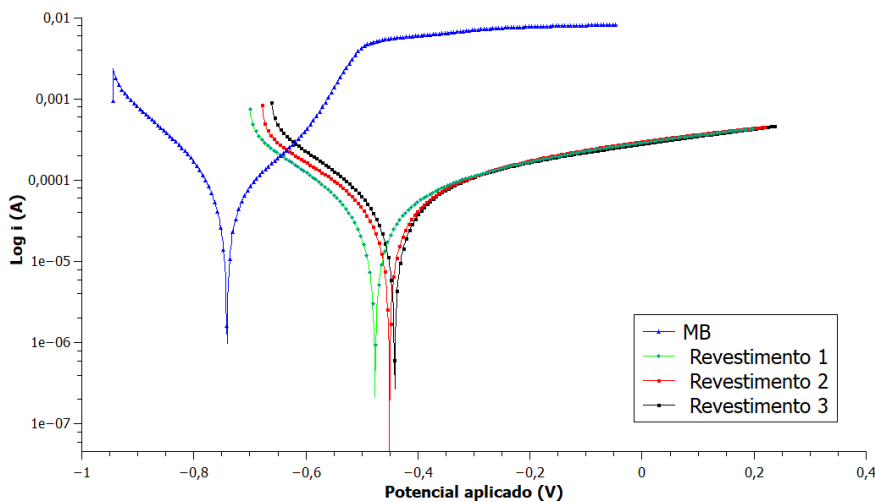


Figura 11: curvas de polarização obtidas no ensaio PPL.

FONTE: autoria própria.

#### 4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo desse trabalho foi apresentar algumas técnicas operacionais usadas, bem como os resultados obtidos, na aplicação de revestimentos de aço inox E317L em substrato de aço de baixo carbono, a fim de obter melhorias no processo de soldagem mecanizada. Sendo assim, viu-se que o pré-aquecimento diminuiu a incidência de defeitos, principalmente no revestimento 1, bem como reduziu as discontinuidades no revestimento 2 e ainda, que a sinergia entre a velocidade de alimentação e a corrente foi fundamental para a obtenção de altura e largura satisfatória, bem como uma boa diluição. Ademais, o revestimento 3 apresentou bons resultados nos ensaios de corrosão, mas a necessidade de realizar correção de geometria nos cordões (provavelmente devido ao aumento da DEP, que gerou um arco instável) tornou sua aplicação inviável e devido a isso, o revestimento 2 com pré-aquecimento mostrou-se o mais “completo” em termos de falhas mínimas, parâmetros geométricos aceitáveis e resultados de impedância e resistência à polarização satisfatórios. E por fim, concluiu-se que o planejamento experimental aplicado nesse estudo mostrou ter sido determinante para dispor e propiciar a seleção dos parâmetros mais eficientes para a realização dos revestimentos e que a segunda técnica estabelecida proporcionou revestimentos aplicáveis a situações reais na área de proteção de dutos de transporte de óleo, gás e demais derivados do petróleo.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal da Paraíba (IFPB), Campus Campina Grande, pela disponibilização de recursos através de edital Interconecta Edital 01/2019, e ao grupo PET e à Pós-Graduação do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Campina Grande pelo apoio a esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Arthur Filgueira de. **O estudo da eletrodeposição de ligas de Ni-Mo utilizando gluconato de sódio como complexante**. 2019. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

BAEK, Jong-hyun; JANG, Yun-chan; KIM, Ik-joong; YOO, Jung-soo; KIM, Cheol-man; KIM, Young-pyo. **Influence of welding processes and weld configuration on fatigue failure of natural gas branch pipe**. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, [S. l.], v. 193, p. 104474, 2021.

DE SOUZA, Guttemberg Chagas; DA SILVA, Adriana Loureiro; MAIOR TAVARES, Sergio Souto; PARDAL, Juan Manuel; RIBEIRO FERREIRA, Miguel Luiz; CARDOTE FILHO, Ismael. **Mechanical Properties and Corrosion Resistance Evaluation of a Superduplex Stainless Steel UNS S32760 Repaired by GTAW Process**. *SOLDAGEM & INSPECAO*, [S. l.], v. 19, n. 4, p. 302–313, 2014.

HOBOLD, Eduardo. **Desenvolvimento de uma concepção mecânica de um manipulador linear para soldagem de revestimentos TIG alimentado**. 2018. 62 f. Monografia (Especialização) - Curso de Tecnólogo em Fabricação Mecânica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Jaraguá do Sul, 2018.

MÁRQUEZ, Marcy Viviana Chiquillo. **Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono ASTM 572 GR50 exposto a óleo cru, água do mar e misturas de óleo/água do mar em condições estáticas e dinâmicas**. 2016. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MENDES, André Pompeo do Amaral *et al.* **Panoramas setoriais 2030: petróleo e gás**. 2017. Disponível em: [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14243/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14243/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s_P.pdf). Acesso em: 26 abr. 2021.

MENEZES, Vanessa Guimarães Soares de. **Estudo comparativo entre técnicas de alimentação de arame no processo TIG**. 2016. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Naval, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2016.

SANDVIK. **Certificado de qualidade - ER 317**. Mogi Guaçu: Sandvik, 2010. Metal de adição para soldagem: composição química.

SANTOS, Rafael Carneiro dos *et al.* **Emprego de planejamento experimental no processo de soldagem GTAW mecanizado com adição de arame frio**. Anais do I Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia. Diamantina (MG), Online, 2020. Disponível em: <<https://www.event3.com.br/anais/icobicit2020/269115-EMPREGO-DE-PLANEJAMENTO-EXPERIMENTAL-NO-PROCESSO-DE-SOLDAGEM-GTAW-MECANIZADO-COM-ADICAO-DE-ARAME-FRIO>>. Acesso em: 07/05/2021 18:33.

SATHISH, S.; KESAVARAJ, K.; GIRISHA, L.; DANIEL DAS, A.; JOHNSON, Pradeep; SUBBIAH, Ram. **Parametric optimization of explosive welding process on nickel-titanium alloys**. Materials Today: Proceedings, [S. l.], 2021.

SILVA, Marcos Mesquita da. **Avaliação da compatibilidade metalúrgica e da resistência à corrosão de revestimentos da liga AWS ER NiCrMo-4 aplicados por soldagem SAW sobre o aço API 51 Gr B**. 2013. 202 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

SOUSA, Mikarla Baía de. **Estudo da caracterização da liga Cu-Zn-Ni obtida pelo processo da eletrodeposição**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

## ESTUDO TEÓRICO: AUMENTO DA EFICIÊNCIA DE COLUNAS CROMATOGRÁFICAS POR APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 04/08/2021

### Afonso Poli Neto

Centro Universitário Sagrado Coração –  
Unisagrado  
Torrinha – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/7052574081196515>

### Herbert Duchatsch Johansen

Centro Universitário Sagrado Coração –  
Unisagrado  
Bauru – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/1881638655742736>

### Marcelo Telascrêa

Centro Universitário Sagrado Coração –  
Unisagrado  
Botucatu – São Paulo  
<http://lattes.cnpq.br/6397540464687782>

**RESUMO:** Este trabalho procura reunir conhecimentos teóricos referentes a síntese de nanopartículas de sílica realizadas a partir do método de Stöber modificado, e as suas respectivas caracterizações de tamanho médio das mesmas; e os conhecimentos no campo da cromatografia, como o aumento teórico da eficiência, da resolução e da quantidade de Pratos Teóricos desses equipamentos a partir da aplicação destas nanopartículas de sílica na fase estacionária das colunas cromatográficas, focando principalmente no aumento do Número de Pratos Teóricos e seus efeitos para aprimoramento da resolução desses

equipamentos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cromatografia; Nanopartículas; Coluna; Resolução.

### THEORETICAL STUDY: INCREASING THE EFFICIENCY OF CHROMATOGRAPHIC COLUMNS BY APPLICATION OF NANOPARTICLES

**ABSTRACT:** This work seeks to gather theoretical knowledge regarding the synthesis of silica nanoparticles carried out using the modified Stöber method, and their respective mean size characterizations; and knowledge in the field of chromatography, such as the theoretical increase in efficiency, resolution and quantity of Theoretical Plates of these equipment's from the application of these silica nanoparticles in the stationary phase of chromatographic columns, focusing mainly on increasing the Number of Theoretical Plates and its effects to improve the resolution of these equipment's.

**KEYWORDS:** Chromatography; Nanoparticles; Column; Resolution.

### INTRODUÇÃO

O estudo da cromatografia teve seu início por volta de 1906, pelo botânico russo Mikhail Semenovich Tswett que, ao fazer a passagem de extratos de folhas por um tubo de vidro recheado de carbonato de cálcio, fase estacionária, pela adição de éter de petróleo, fase móvel, apresentou a separação das substâncias desse extrato em diferentes cores.

Já nesse momento, foram estabelecidos

dois dos principais parâmetros que são levados em consideração em todas as análises feitas, que são as fases estacionária e a móvel. Pois, é por meio da interação, ou no caso, da não interação entre essas fases, que se dá a separação dos componentes das substâncias que está sendo analisada. Conforme elucidado por TONHI et al. (2002), estima-se que 90% dos laboratórios de análise ao redor do mundo utilizam um dos métodos que é a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Isso demonstra, principalmente, que os métodos cromatográficos são de extrema importância para todas as indústrias no mundo hoje e, aprimorar esses métodos, é também de vital prioridade.

Dentro da fase estacionária, existem as partículas que irão realizar a interação com os diferentes componentes do objeto de estudo. Segundo TONHI et al. (2002) “Por mais de 30 anos a sílica tem sido o material preferido para a preparação das fases estacionárias para CLAE-FR, sendo que é mecanicamente estável à altas pressões, pode ser facilmente modificada, existe um vasto conhecimento de sua estrutura e suas propriedades e é comercialmente disponível em uma grande variedade de tamanho de partículas, formas e tamanhos de poros.”

As partículas de sílica podem não só interagir diretamente com o objeto de análise, mas também, servir de suporte para outros componentes que por sua vez, irão realizar as interações, como as mais polares, exemplo a C8, ou as menos polares, exemplo a C18. “A uniformidade da forma e o tamanho das partículas propiciaram colunas melhores recheadas que resultaram no aumento de eficiência e de resolução. Para a obtenção dessas partículas, diferentes rotas de síntese foram empregadas: dispersões da sílica coloidal e geleificação num sistema de duas fases; hidrólise e policondensação de polietoxissiloxano (PES) em esferas de sílica hidrogel por agitação, em um sistema de duas fases (processo sol-gel); aglutinação de soluções coloidais de sílica na presença de polímero seguido de calcinação das esferas; secagem por vaporização de suspensões coloidais de sílica e, formação e crescimento de nano partículas de sílica em suspensões. Nos dias atuais, a obtenção de partículas esféricas de sílica porosa se dá basicamente por variações no processo sol-gel.” MALDANER et Al. (2010).

Dentro da análise cromatográfica, existem diversos fatores que influenciam na qualidade de uma análise, seja ela o tamanho da coluna, a concentração da amostra, o tipo de fases móveis e estacionárias que estão sendo utilizadas, solventes, e, como foco deste trabalho, o tamanho das partículas que compõem a fase estacionária, como descrito por Snyder et al. em seu livro *Introduction to Modern Liquid Chromatography*.

A síntese do tipo sol-gel ou método de Stöber, pode ser modificado, segundo a concentração de seus reagentes, e os próprios reagentes para obter partículas de sílica com diferentes tamanhos. “No método sol-gel, os precursores para a síntese de um sol podem ser compostos inorgânicos, como sais, ou um composto metalorgânico, como alcóxidos<sup>9</sup>. No caso da sílica, silicato de sódio (sal de silício) ou tetraetilsilicato – TEOS (alcóxico) são comumente utilizados para a preparação de sílica.” BELINI et al. (2012).

Dentro do método sol-gel, é possível modificá-lo, seja por concentração de reagentes, pH, temperatura, para que se obtenha partículas na escala nanométrica, estas por sua vez, podem ser empregadas dentro de colunas de cromatografia líquida, com o intuito de aumentar a eficiência das separações desses equipamentos.

## CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

Dentro do campo das análises que podem ser realizadas para a identificação e caracterização de nanopartículas de sílica, destaca-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS). O primeiro método tem como objetivo garantir a forma que as nanopartículas possuem além de identificar o diâmetro desses corpos, em paralelo e complementando uma à outra, o DLS tem como principal objetivo identificar o tamanho das partículas. O trabalho realizado por BELINI (2012), traz várias análises referentes as partículas de sílica obtidas através do método sol-gel, para poder elucidar as características da síntese realizadas. “A técnica de espalhamento de luz dinâmico determina o raio hidrodinâmico das partículas suspensas em um meio líquido relacionando-o ao movimento Browniano das mesmas. Aplicando a equação de Einsten-Stokes, obtêm-se uma boa estimativa do raio/diâmetro das partículas através dessa técnica.” BELINI et al. (2012).

Em seu trabalho, BELINI et al. (2012) demonstra, após todo o processo de síntese e preparação das nanopartículas (Pág. 21, 22) os resultados dessas análises (Pág. 33, 34, 35, 36, 37, 38) trazendo à tona o diâmetro médio encontrado em dois grupos que foram estudados pelo autor. Dentro do primeiro grupo, podemos observar um diâmetro médio das partículas de sílica girando em torno de 16,6 nanômetros; no segundo grupo, podemos já observar um diâmetro das partículas girando em torno de 54,8 nanômetros; conforme demonstrado em BELINI, Tábita Cristina et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de sílica contendo íons cobre (II) para aplicação agroquímica. 2012, pág. 37, Tabela 11.

Os estudos realizados por ANDRADE et al. (2014), também em relação ao processo de síntese e caracterização das nanopartículas de sílica, apresentam uma abordagem diferente, utilizando-se de uma rota diferente para a síntese das tais partículas, porém utilizando-se de métodos similares para a análise. Segundo os autores, o método que utilizaram para a síntese das nanopartículas obtiveram resultados de, em média, partículas de 400 nanômetros. “As nanopartículas de sílica MCM-41 foram sintetizadas com sucesso. Foi possível obter nanopartículas com tamanho médio de aproximadamente 400 nm. A funcionalização dessas nanopartículas com APTES e AS foi bem sucedida. A conjugação das nanopartículas com o aptâmero anti-CEA foi obtida e confirmada por PCR.” (ANDRADE, Edésia Martins Barros de Sousa et al. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA MESOPOROSA MCM-41 FUNCIONALIZADAS COM APTÂMERO E RADIOMARCADAS COM <sup>90</sup>Y. 2014).

No trabalho de 2019 de FONSECA et al. também tratando da síntese e caracterização das nanopartículas de sílica, em formato análogo as análises realizadas pelos outros dois estudos apresentados anteriormente. Nesse estudo, realizando as devidas análises, os autores apresentam diâmetros médios de nanopartículas de sílica em aproximadamente 51 nanômetros. “A morfologia das NSMs foi observada por MET, conforme mostrado na Figura 8. As nanopartículas exibiram formato esférico, com uma estrutura porosa caracterizada por uma topografia irregular e um diâmetro médio de  $51 \pm 8$  nm (Figura 9). A presença de fractais também é notada nas nanopartículas, sendo resultante da elevada quantidade de grupos fenil, que aumenta o espaçamento entre as caudas hidrofóbicas das micelas de CTAB durante o processo de co-condensação do PTES/TEOS. Ao redor desse espaçamento a casca de sílica é formada, gerando os fractais comentados.” (FONSECA, Leandro Carneiro et al. Desenvolvimento de nanocompósitos de óxido de grafeno decorado com nanopartículas de sílica mesoporosa como nanocarreadores de fármacos: síntese, caracterização e interações com sistemas biológicos. 2019. Pág. 44).

Com tais dados e informações em mãos é possível estabelecer três grupos de nanopartículas que serão utilizadas posteriormente neste mesmo trabalho. Utilizando de todos os três trabalhos, podemos estabelecer três tamanhos médios para as nanopartículas de sílica. O primeiro e mais próximo do que se apresenta hoje no mercado, espécies próximas de 1 micrômetro, é a do trabalho realizado por ANDRADE et al. (2014), que apresenta um tamanho médio de 400 nanômetros em suas partículas. Já um segundo grupo, unindo os trabalhos de FONSECA et al. (2019) e de BELINI et al. (2002), podemos chegar em um valor médio de 53 nanômetros para as nanopartículas de sílica. O terceiro grupo, utilizando-se como base o estudo realizado por BELINI et al. (2002), podemos chegar em um último valor médio para as nanopartículas de 17 nanômetros.

## DESCRIÇÕES MATEMÁTICAS DAS COLUNAS CROMATOGRÁFICAS

Dadas os vários mecanismos que podem ser alterados para melhorar o desempenho das colunas cromatográficas, como a diluição de solventes, a mistura de solventes, a variação de concentração da amostra a ser estudada, temperatura, entre outros diversos aspectos físico-químicos, o fator primário, como descrito por SNYDER et al. (2010), é o tamanho das partículas. Fazendo uma citação direta de seu livro *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, temos as relações matemáticas que descrevem o número e altura de ratos teóricos dentro de colunas cromatográficas a partir do tamanho da coluna e da partícula que está sendo utilizada.

“Particle size is a primary factor in determining column efficiency as measured by the plate number  $N$ . This is illustrated in Figure 5.3 for several columns of varied particle diameter; the plate height  $H$  (inversely proportional to  $N$ ) is plotted versus mobile-phase velocity  $u$  (proportional to flow rate). As the diameter  $d_p$  of the porous particles decreases

from 5 to 1.8  $\mu\text{m}$ , the plate height  $H$  decreases—corresponding to an increase in column efficiency per mm of column length. For well-packed columns of totally porous particles, the reduced plate height  $h = H/d_p$  for a small molecule is  $\approx 2$ , which until about 2006 was accepted as a lower limit for well-packed columns filled with totally porous particles (Section 2.4.1).” (SNYDER et al., 2010, Cap. 5, Pag. 205.)

“The value of  $N$  reported is usually for separation conditions that are close to “ideal” (low-viscosity mobile phase, a small, neutral solute molecule, near-optimum flow rate). This value of  $N$  will often differ from that found for other solutes and/or operating conditions, for reasons described in Section 2.4.1. For columns of totally porous particles, the following equation can be used to estimate the plate number for a well-packed column and conditions that have been optimized for maximum  $N$ :

$$N \approx \frac{500L}{d_p} \quad (5.5)$$

Here the column length  $L$  is in mm, and the particle diameter  $d_p$  is in  $\mu\text{m}$ . Table 5.10 shows typical plate-number values (neutral solute molecules with molecular weights of  $\approx 200$  Da) for well-packed HPLC columns of various lengths, particle sizes and types. The values in Table 5.10 assume a column diameter of 4.6 mm; a column diameter  $\leq 2$  mm can result in values of  $N$  that are lower, possibly because of the less-efficient packing of small-diameter columns, but mainly because of extra-column peak broadening.” (SNYDER et al., 2010, Cap. 5, Pag. 245.)

## APLICAÇÃO DAS FÓRMULAS REFERENTES AS NANOPARTÍCULAS

Conforme apresentado e descrito no Capítulo 3 deste mesmo artigo, as fórmulas matemáticas que descrevem a quantidade de pratos teóricos dependem do tamanho da coluna cromatográfica e do tamanho da partícula. Logo, podemos relacionar os métodos de síntese e análise descritos no Capítulo 2, referentes as nanopartículas de sílica e, principalmente, seu diâmetro, e como esses fatores interferem no desempenho de uma coluna de cromatografia. Para poder aplicar em um parâmetro comparável, o tamanho das colunas cromatográficas que serão abordadas, vão de: 30 mm de comprimento até 250 mm de comprimento, como descrito na Tabela 1. O diâmetro das nanopartículas que serão estudadas irá variar de acordo com o que foi observado por BELINI et al. (2012), ANDRADE et al. (2014) e FONSECA et al. (2019), que seguirá uma média referente ao diâmetro das nanopartículas, como descrito na Tabela 2.



Coluna Cromatográfica	Tamanho da Coluna (mm)
Coluna A	30
Coluna B	50
Coluna C	100
Coluna D	150
Coluna E	250

Tabela 1 – Tamanho das Colunas Cromatográficas em milímetros.

Partícula	Diâmetro Médio da Partícula (nm)
Partícula 1	400
Partícula 2	53
Partícula 3	17

Tabela 2 – Diâmetro Médio das Nanopartículas de Sílica a serem utilizadas nos cálculos.

Seguindo as fórmulas matemáticas apresentadas por SNYDER et al. (2010), a relação matemática que descreve o número de pratos teóricos dentro de uma coluna cromatográfica é:

$$N \approx \frac{500L}{d_p}$$

Sendo que, N representa o número de pratos teóricos; L é o comprimento da coluna;  $d_p$  é o diâmetro da partícula em micrometros ( $\mu\text{m}$ ). A partir dos valores obtidos na Tabela 1 e na Tabela 2, é possível determinar o número dos pratos teóricos.

Utilizando uma ferramenta de tabelamento e de cálculos automatizada, como o Microsoft Excel (365), podemos chegar a esses valores de maneira bastante simplificada.

As relações entre as duas tabelas, seguirão o esquema descrito na Tabela 3.

Coluna / Partícula	Coluna A	Coluna B	Coluna C	Coluna D	Coluna E
Partícula 1	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
Partícula 2	CP6	CP7	CP8	CP9	CP10
Partícula 3	CP11	CP12	CP13	CP14	CP15

Tabela 3 – Associações Entre as Tabelas 1 e 2.

O resultado dessas associações, CP, resulta em 15 possíveis combinações entre o tamanho das colunas e os diâmetros das partículas.

Realizando os cálculos seguindo a fórmula proposta e, transformando o diâmetro das nanopartículas de nanômetros para micrômetros, obtemos os resultados mostrados na Tabela 4.

Associação	Comprimento da Coluna	Diâmetro da Partícula	Número de Pratos Teóricos
CP1	30,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	37.500
CP2	50,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	62.500
CP3	100,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	125.000
CP4	150,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	187.500
CP5	250,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	312.500
CP6	30,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	283.019
CP7	50,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	471.699
CP8	100,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	943.397
CP8	150,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	1.415.095
CP10	250,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	2.358.491
CP11	30,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	882.353
CP12	50,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	1.470.589
CP13	100,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	2.941.177
CP14	150,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	4.411.765
CP15	250,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	7.352.942

Tabela 4 - Resultado do Cálculo do Número de Pratos Teóricos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises referentes ao possível aumento de resolução das colunas cromatográficas pode ser feito a partir da comparação entre os resultados obtidos e, cálculos já realizados com valores mais próximos do que é utilizado no mercado. No livro *Introduction to Modern Liquid Chromatography* de SNYDER, Lloyd R.; KIRKLAND, Joseph J.; DOLAN, os autores trazem uma tabela que apresenta o mesmo cálculo realizado Capítulo 4.

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho da Coluna (mm)	Número de Pratos Aproximado
5,000	30,000	2.500 – 3.000
5,000	50,000	4.500 – 5000
5,000	100,000	8.000 – 10.000
5,000	150,000	12.000 – 15.000
5,000	250,000	20.000 – 25.000
3,500	30,000	3.000 – 4.000
3,500	50,000	5.500 – 7.000
3,500	100,000	10.500 – 14.000
3,500	150,000	17.000 – 21.000
2,700	30,000	7.000 – 8.000
2,700	50,000	9.000 – 11.000
2,700	100,000	18.000 – 22.000
2,700	150,000	28.000 – 34.000

1,800	30,000	6.000 – 7.000
1,800	50,000	10.000 – 12.000
1,800	100,000	20.000 – 25.000

Tabela 5 - Valores Relacionados por SNYDER et al.

Segundo os dados reunidos pelos autores, podemos então comparar os valores dos Números de Pratos Teóricos, associados a diferentes diâmetros de partículas com os cálculos realizado e demonstrados na Tabela 4. Para tal, separaremos as discussões de acordo com o tamanho do comprimento das colunas cromatográficas, para melhor poder analisar as relações que podem ser feitas. Além disso, para aprimorar ainda mais as discussões, serão apenas consideradas os valores apresentados por SNYDER et al. (2010), das partículas totalmente porosas, pois, se alteramos o tipo de partícula, também é alterado a eficiência desta mesma coluna, como também demonstrados pelos autores.

## **COLUNAS CROMATOGRÁFICAS DE 30 MM**

Para determinar se existe melhoramento na qualidade das análises cromatográficas para esse comprimento de coluna, foi comparado os resultados obtidos a partir dos cálculos realizado em CP1, CP6, CP11, com os valores mostrados na tabela trazida por SNYDER et al. (2010).

A tabela de Snyder trás valores cada vez maiores de pratos teóricos conforme o tamanho da partícula diminui. Assim como é possível observar com os cálculos realizados, nesse sentido, as menores partículas geram números maiores de pratos teóricos, sendo que a menor partícula ( $0,017 \mu\text{m}$ ) está associada à CP11 e a maior ( $0,400 \mu\text{m}$ ) à CP1, para este comprimento de coluna. Assim também é possível notar que, o aumento do Número de Pratos Teóricos (N) é proporcional, de modo que para a CP1 o N equivale a aproximadamente 37.500 e para o CP11 o N equivale aproximadamente a 882.353.

A Tabela 6 mostra a associação de diferentes tamanhos de partículas, com o tamanho da coluna e os respectivos pratos teóricos. A ordem da tabela segue a ordem decrescente do diâmetro das partículas.

Associação	Tamanho da Coluna	Diâmetro da Partícula	Número de Pratos Teóricos
SNY <sup>1</sup>	30,000 mm	5,000 $\mu\text{m}$	2.500 - 3.000
SNY <sup>1</sup>	30,000 mm	3,500 $\mu\text{m}$	3.000 - 4.000
SNY <sup>1</sup>	30,000 mm	2,700 $\mu\text{m}$	7.000 - 8.000
SNY <sup>1</sup>	30,000 mm	1,800 $\mu\text{m}$	6.000 - 7.000
CP1	30,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	37.500
CP6	30,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	283.019

CP11	30,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	882.353
------	-----------	---------------------	---------

1 - Valores Trazidos por SNYDER et al. (2010).

Tabela 6 - Associação do Tamanho da Partícula e o Número de Pratos Teóricos.

Desse modo, podemos concluir que a diminuição dos diâmetros das partículas de 5  $\mu\text{m}$  para 0,017  $\mu\text{m}$ , resulta em um aumento do Número de Pratos Teóricos de 35.294,12%, ou em valores absolutos de 2.500 pratos teóricos 882.353 pratos teóricos.

## COLUNAS CROMATOGRÁFICAS DE 50 MM

Para determinar se existe melhoramento na qualidade das análises cromatográficas para esse comprimento de coluna, foi comparado os resultados obtidos a partir dos cálculos realizado em CP2, CP7, CP12, com os valores mostrados na tabela trazida por SNYDER et al. (2010).

A tabela de Snyder trás valores cada vez maiores de pratos teóricos conforme o tamanho da partícula diminui. Assim como é possível observar com os cálculos realizados, nesse sentido, as menores partículas geram números maiores de pratos teóricos, sendo que a menor partícula (0,017  $\mu\text{m}$ ) está associada à CP12 e a maior (0,400  $\mu\text{m}$ ) à CP17, para este comprimento de coluna. Assim também é possível notar que, o aumento do Número de Pratos Teóricos (N) é proporcional, de modo que para a CP2 o N equivale a aproximadamente 62.500 e para o CP12 o N equivale aproximadamente a 1.470.589.

A Tabela 7 mostra a associação de diferentes tamanhos de partículas, com o tamanho da coluna e os respectivos pratos teóricos. A ordem da tabela segue a ordem decrescente do diâmetro das partículas.

Associação	Tamanho da Coluna	Diâmetro da Partícula	Número de Pratos Teóricos
SNY <sup>1</sup>	50,000 mm	5,0000 $\mu\text{m}$	4.500 - 5.000
SNY <sup>1</sup>	50,000 mm	3,5000 $\mu\text{m}$	5.500 - 7.000
SNY <sup>1</sup>	50,000 mm	2,700 $\mu\text{m}$	9.000 - 11.000
SNY <sup>1</sup>	50,000 mm	1,8000 $\mu\text{m}$	10.000 - 12.000
CP2	50,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	62.500
CP7	50,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	471.699
CP12	50,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	1.470.589

1 - Valores Trazidos por SNYDER et al. (2010).

Tabela 7 - Associação do Tamanho da Partícula e o Número de Pratos Teóricos.

Desse modo, podemos concluir que a diminuição dos diâmetros das partículas de 5,000  $\mu\text{m}$  para 0,017  $\mu\text{m}$ , resulta em um aumento do Número de Pratos Teóricos de 32.679,76%, ou em valores absolutos de 4.500 pratos teóricos para 1.470.589 pratos teóricos.

## COLUNAS CROMATOGRÁFICAS DE 100 MM

Para determinar se existe melhoramento na qualidade das análises cromatográficas para esse comprimento de coluna, foi comparado os resultados obtidos a partir dos cálculos realizado em CP3, CP8, CP13, com os valores mostrados na tabela trazida por SNYDER et al. (2010).

A tabela de Snyder trás valores cada vez maiores de pratos teóricos conforme o tamanho da partícula diminui. Assim como é possível observar com os cálculos realizados, nesse sentido, as menores partículas geram números maiores de pratos teóricos, sendo que a menor partícula ( $0,017 \mu\text{m}$ ) está associada à CP13 e a maior ( $0,400 \mu\text{m}$ ) à CP3, para este comprimento de coluna. Assim também é possível notar que, o aumento do Número de Pratos Teóricos (N) é proporcional, de modo que para a CP3 o N equivale a aproximadamente 125.000 e para o CP13 o N equivale aproximadamente a 2.941.177.

A Tabela 8 mostra a associação de diferentes tamanhos de partículas, com o tamanho da coluna e os respectivos pratos teóricos. A ordem da tabela segue a ordem decrescente do diâmetro das partículas.

Associação	Tamanho da Coluna	Diâmetro da Partícula	Número de Pratos Teóricos
SNY <sup>1</sup>	100,000 mm	5,0000 $\mu\text{m}$	8.000 - 10.000
SNY <sup>1</sup>	100,000 mm	3,5000 $\mu\text{m}$	10.500 - 14.000
SNY <sup>1</sup>	100,000 mm	2,700 $\mu\text{m}$	18.000 - 22.000
SNY <sup>1</sup>	100,000 mm	1,8000 $\mu\text{m}$	18.000 - 20.000
CP3	100,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	125.000
CP8	100,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	943.397
CP13	100,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	2.941.177

1 - Valores Trazidos por SNYDER et al. (2010).

Tabela 8 - Associação do Tamanho da Partícula e o Número de Pratos Teóricos.

Desse modo, podemos concluir que a diminuição dos diâmetros das partículas de  $5,000 \mu\text{m}$  para  $0,017 \mu\text{m}$ , resulta em um aumento do Número de Pratos Teóricos de 36.764,7%, ou em valores absolutos de 8.000 pratos teóricos para 2.941.177 pratos teóricos.

## COLUNAS CROMATOGRÁFICAS DE 150 MM

Para determinar se existe melhoramento na qualidade das análises cromatográficas para esse comprimento de coluna, foi comparado os resultados obtidos a partir dos cálculos realizado em CP4, CP9, CP14, com os valores mostrados na tabela trazida por SNYDER et al. (2010).

A tabela de Snyder trás valores cada vez maiores de pratos teóricos conforme o tamanho da partícula diminui. Assim como é possível observar com os cálculos realizados, nesse sentido, as menores partículas geram números maiores de pratos teóricos, sendo que a menor partícula (0,017  $\mu\text{m}$ ) está associada à CP14 e a maior (0,400  $\mu\text{m}$ ) à CP4, para este comprimento de coluna. Assim também é possível notar que, o aumento do Número de Pratos Teóricos (N) é proporcional, de modo que para a CP4 o N equivale a aproximadamente 187.500 e para o CP14 o N equivale aproximadamente a 4.411.765.

A Tabela 9 mostra a associação de diferentes tamanhos de partículas, com o tamanho da coluna e os respectivos pratos teóricos. A ordem da tabela segue a ordem decrescente do diâmetro das partículas.

Associação	Tamanho da Coluna	Diâmetro da Partícula	Número de Pratos Teóricos (N)
SNY <sup>1</sup>	150,000 mm	5,0000 $\mu\text{m}$	12.000 - 15.000
SNY <sup>1</sup>	150,000 mm	3,5000 $\mu\text{m}$	17.000 - 21.000
SNY <sup>1</sup>	150,000 mm	2,7000 $\mu\text{m}$	18.000 - 34.000
CP4	150,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	187.500
CP9	150,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	1.415.095
CP14	150,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	4.411.765

1 - Valores Trazidos por SNYDER et al. (2010).

Tabela 9 - Associação do Tamanho da Partícula e o Número de Pratos Teóricos.

Desse modo, podemos concluir que a diminuição dos diâmetros das partículas de 5,000  $\mu\text{m}$  para 0,017  $\mu\text{m}$ , resulta em um aumento do Número de Pratos Teóricos de 36,764,71%, ou em valores absolutos de 12.000 pratos teóricos para 4.411.765 pratos teóricos.

## COLUNAS CROMATOGRÁFICAS DE 250 MM

Para determinar se existe melhoramento na qualidade das análises cromatográficas para esse comprimento de coluna, foi comparado os resultados obtidos a partir dos cálculos realizado em CP5, CP10, CP15, com os valores mostrados na tabela trazida por SNYDER et al. (2010).

A tabela de Snyder trás valores cada vez maiores de pratos teóricos conforme o tamanho da partícula diminui. Assim como é possível observar com os cálculos realizados, nesse sentido, as menores partículas geram números maiores de pratos teóricos, sendo que a menor partícula (0,017  $\mu\text{m}$ ) está associada à CP15 e a maior (0,400  $\mu\text{m}$ ) à CP5, para este comprimento de coluna. Assim também é possível notar que, o aumento do Número de Pratos Teóricos (N) é proporcional, de modo que para a CP5 o N equivale a

aproximadamente 312.500 e para o CP15 o N equivale aproximadamente a 7.352.942.

A Tabela 10 mostra a associação de diferentes tamanhos de partículas, com o tamanho da coluna e os respectivos pratos teóricos. A ordem da tabela segue a ordem decrescente do diâmetro das partículas.

Associação	Tamanho da Coluna	Diâmetro da Partícula	Número de Pratos Teóricos
SNY <sup>1</sup>	250,000 mm	5,000 $\mu\text{m}$	20.000-25.000
CP5	250,000 mm	0,400 $\mu\text{m}$	312.500
CP10	250,000 mm	0,053 $\mu\text{m}$	2.358.491
CP15	250,000 mm	0,017 $\mu\text{m}$	7.352.942

1 - Valores Trazidos por SNYDER et al. (2010).

Tabela 10 - Associação do Tamanho da Partícula e o Número de Pratos Teóricos.

Desse modo, podemos concluir que a diminuição dos diâmetros das partículas de 5,000  $\mu\text{m}$  para 0,017  $\mu\text{m}$ , resulta em um aumento do Número de Pratos Teóricos de 46.992,5%, ou em valores absolutos de 20.000 pratos teóricos para 7.352.942 pratos teóricos.

## CONCLUSÃO

Conforme apresentados nos capítulos anteriores, os métodos de síntese das nanopartículas de sílica apresentam eficácia comprovada por diversos autores, e tem-se em média, bons resultados quanto ao diâmetro dessas partículas, assim sendo, podendo ser aplicadas no propósito deste trabalho. Já na perspectiva matemática, conforme mostrado por SNYDER et al. (2010), o Número de Pratos Teóricos, o primeiro de muitos fundamentos para estabelecer a eficácia de colunas cromatográficas, depende do tamanho da coluna, quanto maior melhor será o desempenho, e o diâmetro das partículas, quanto menor melhor será o desempenho. Dessa forma é possível comparar colunas de mesmo comprimento com diferentes recheios, compostos de partículas de diferentes tamanhos, uma vez que é inútil comparar colunas de tamanhos diferentes, dado que as maiores terão logicamente um melhor desempenho e resolução.

Considerando todos esses aspectos é possível analisar o que se decorreu no capítulo 5. Colunas de mesmo comprimento com tamanhos de partículas tem aumentos significativos de Número de Pratos Teóricos, assim sendo, conforme apresentado no capítulo anterior, quando comparamos as maiores partículas trazidas por SNYDER et al. (2010) e as comparamos com as que foram apresentadas por BELINI et al. (2002), temos aumentos na casa dos 36.000%. Esse fator se deve principalmente a diferença entre a escala que está sendo analisada, em que 1 micrômetro equivale a 1000 nanômetros. Dessa forma, aumentos em percentuais na casa dos milhares são totalmente compreensíveis.

Esse aumento resulta em casos como, nas menores colunas, saltos de 2.500 Pratos Teóricos para cerca de 800.000 Pratos Teóricos. E essas proporções se repetem em colunas maiores, como mostrado principalmente pelos aumentos em percentual, que estão em média em 37.690,16%. Tendo como base as outras relações apresentadas por SNYDER et al. (2010) em seu livro *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, como a Altura dos Pratos Teóricos, Constante de Distribuição, Tempo de Retenção, Velocidade Média Linear, e a principal, a Resolução, de uma coluna cromatográfica são diretamente impactados pelos aumentos no Número de Pratos Teóricos.

Tendo que, a relação entre o Número de Pratos Teóricos sendo diretamente proporcional a Resolução, ou seja, quanto maior o Número de Pratos Teóricos maior será a Resolução de uma coluna, com os dados obtidos neste trabalho é possível corroborar a hipótese de que se forem aplicadas nanopartículas de sílica em colunas cromatográfica obteremos um aumento significativo na resolução. Também é possível concluir que os outros fatores que dependem do Número de Pratos Teóricos, como citados anteriormente, também sofrerão alteração com um aumento tão substancial no Número de Pratos Teóricos.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, Edésia Martins Barros de Sousa et al. Preparação e Caracterização de Nanopartículas de Sílica Mesoporosa MCM-41 Funcionalizadas com Aptâmero e Radiomarcadas com <sup>90</sup>Y. 2014.

BELINI, Tábita Cristina et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de sílica contendo íons cobre (II) para aplicação agroquímica. 2012.

CANELLA, Kathya M<sup>a</sup>; GARCIA, Rosangela Balaban. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel-influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 13-17, 2001.

CUNHA, Jamili Altoé da. **Encapsulamento de nanopartículas magnéticas e curcumina em sílica visando aplicações biomédicas**. 2018.

FONSECA, Leandro Carneiro et al. Desenvolvimento de Nanocompósitos de Óxido de Grafeno Decorado com Nanopartículas de Sílica Mesoporosa como Nanocarreadores de Fármacos: Síntese, Caracterização e Interações com Sistemas Biológicos. 2019.

LEAL, Vivane Lopes et al. Avanços recentes na miniaturização de colunas para cromatografia líquida. **Scientia Chromatographica**, v. 9, n. 2, p. 117-133, 2017.

LEAL, Vivane Lopes. **Desenvolvimento de colunas capilares e aplicação de programação de temperatura em cromatografia líquida capilar**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MALDANER, Liane; COLLINS, Carol H.; JARDIM, Isabel CSF. Fases estacionárias modernas para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1559-1568, 2010.



MALDANER, Liane; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. **Química nova**, v. 32, n. 1, p. 214-222, 2009.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVAA, Brunela P.; AOKIB, Idalina V. **Estudo de nanopartículas de sílica para encapsulamento de inibidor de corrosão**. 2018.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de **Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006. 2.

SNYDER, Lloyd R.; KIRKLAND, Joseph J.; DOLAN, John W. Introduction to Modern Liquid Chromatography. 3rd ed. WILEY. 2010.

TONHI, Edivan et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 616-623, 2002.

## BEBIDA FERMENTADA DE CAMOMILA COM COGUMELO *AGARICUS BRASILIENSIS*

Data de aceite: 27/09/2021

Data de submissão: 05/08/2021

### **Joseane Martins de Oliveira**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/7057101586976066>

### **Édipo Gulogurski Ribeiro**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/6336691094409813>

### **Meakaythacher Massayumi Takayanagui**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/1137698214587259>

### **Ana Carolina Dobrychtop**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/1596240400984695>

### **Camila Kaminski**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/2409403375421011>

### **Herta Stutz**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/4489383123499137>

### **Sueli Pércio Quináia**

Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Guarapuava – PR  
<http://lattes.cnpq.br/3256907601004018>

**RESUMO:** Chá é a segunda bebida mais consumida no mundo, estando somente a água em sua frente. *Matricaria chamomilla L.* conhecida popularmente como camomila, é utilizada devido às suas propriedades farmacológicas, como seus efeitos anti-inflamatórios, antioxidante e antimicrobiano. O cogumelo *Agaricus brasiliensis*, simultaneamente, destaca-se por seu valor nutricional e medicinal, possuindo propriedades antibactericida, antioxidante, antidiabética, antiangiogênica e anticancerígena. A partir disso, o objetivo do presente trabalho foi a elaboração de uma bebida fermentada a base de camomila com cogumelo *A. brasiliensis*, e a realização de análises físico químicas (acidez total titulável, açúcar redutor, sólidos totais e pH) e quantificação de minerais presentes no novo produto. Os resultados obtidos para acidez e pH não apresentaram diferença estatística entre si; sólidos totais e açúcares redutores não foram detectados em nenhuma das amostras. Nas infusões do novo chá fermentado, houve um grande aumento de Fe (0,30 mg.L<sup>-1</sup>) quando comparada com a amostra padrão (0,06 mg.L<sup>-1</sup>), porém o Mg não apresentou mudanças e o teor de Ca diminuiu na presença do fermentado com cogumelo. Para as amostras de substrato, pôde-se verificar que para os minerais Zn, Fe e Mg não houve alteração, já para os níveis de Ca verificou-se um aumento nas amostras fermentadas. Os resultados obtidos foram promissores, uma vez que o novo chá apresentou um aumento de Fe e Ca em sua composição. Além disso, não ocorreu aumento de acidez na bebida resultando em um sabor suave e agradável ao paladar.

**PALAVRAS-CHAVE:** Chá, *Agaricus brasiliensis*, minerais.

## FERMENTED CHAMOMILE BEVERAGE WITH MUSHROOM *AGARICUS BRASILIENSIS*

**ABSTRACT:** Tea is the second most consumed beverage in the world, second only to water. *Matricaria chamomilla* L. popularly known as chamomile is used due to its pharmacological properties as anti-inflammatory, antioxidant and antimicrobial effects. The Mushroom *Agaricus brasiliensis*, simultaneously, stands out for its nutritional and medicinal value, possessing antibacterial, antioxidant, antidiabetic, antiangiogenic and anticancer properties. Based on this, the objective of the present work was to elaborate a fermented chamomile beverage with *A. brasiliensis* mushroom, and the performance of physical-chemical analyses (total titratable acidity, reducing sugar, total solids and pH) and the measurement of the minerals presents in the new product. The obtained results for acidity and pH showed no statistics differences between them; total solids and reducing sugar were not detected in any of the samples. In the infusion of the new fermented tea, there was a wide increase of Fe (0,30 mg.L<sup>-1</sup>) compared to the standard sample (0,06 mg.L<sup>-1</sup>), however the Mg did not show changes and the Ca content decreased in the presence of the fermented mushroom. For the substrate samples, it could be verified that for the minerals Zn, Fe and Mg there was no variation, while for the Ca levels there was an increase in the fermented samples. The outcome were promising, since the tea showed increases of Fe and Ca in its composition. In addition, there was no increase in the acidity of the beverage, which resulted in a smooth and pleasant taste to palate.

**KEYWORDS:** Tea, *Agaricus brasiliensis*, minerals.

### 1 | INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, as plantas são utilizadas para diversos fins terapêuticos, sendo o chá um dos mais comumente conhecidos. Os chás possuem compostos biologicamente ativos, os quais contribuem na prevenção e tratamento de várias doenças, além de apresentarem aromas e sabores agradáveis (MOURA, 2013; BRAIBANTE et al., 2014).

*Matricaria chamomilla* L. é uma espécie de planta medicinal bem conhecida da família Asteraceae, chamada popularmente como camomila, muito usada na forma de infusões. A camomila é utilizada na medicina popular principalmente por suas propriedades farmacológicas, em virtude dos seus efeitos anti-inflamatórios, antioxidante e anti-microbiano (SANTOS et al., 2019).

Cogumelos comestíveis são alimentos de alta qualidade terapêutica e nutricional, possuem quantidades significativas de proteínas, fibra alimentar, minerais e vitaminas, além de serem fonte de diversos compostos nutracêuticos (DA SILVA et al., 2020).

O cogumelo *Agaricus brasiliensis*, destaca-se por seu valor nutricional e medicinal, possuindo propriedades anti-bactericida, antioxidante, anti-diabética, antiangiogênica e anticancerígena. As características sensoriais deste cogumelo são de grande importância, como seu sabor, fragrância de amêndoas (doce e fresca) e excelente textura, o que o torna

adequado na culinária (CÓRDOVA, 2012).

Conforme o micélio do cogumelo se desenvolve ocorre a degradação enzimática do substrato e, conseqüentemente, a absorção dos nutrientes presentes para o micélio e assim, as substâncias químicas podem ser absorvidas e acumuladas, e suas características como cor, sabor e aroma alteradas (OLIVEIRA et al., 2019). Ou seja, a adição de biomassa de fungos nos produtos alimentícios pode aumentar o nível proteico e de minerais desses alimentos (CÓRDOVA, 2012).

A procura por alimentos saudáveis vem ganhando cada vez mais espaço, onde o consumidor prioriza não somente o aspecto sensorial, mas também os benefícios que o produto acrescenta à sua saúde (MOURA, 2019).

O chá é uma das bebidas mais consumida no mundo, apreciado por apresentar características agradáveis de aroma e sabor, além de possuir propriedades medicinais de compostos biologicamente ativos como flavonoides, catequinas, polifenóis, alcaloides, vitaminas e sais minerais (BRAIBANTE, 2014). O consumo do chá foi crescendo e se fortificando e hoje é de grande importância socioeconômica, onde são produzidos anualmente no mundo cerca de três bilhões de toneladas e estima-se que essa taxa de produção crescerá 2,9 % ao ano até 2023 (BRAIBANTE, 2014; CHANG, 2015).

A produção de chá indica um aumento maior que o consumo o que promove a redução de seu custo (LIMA et al., 2009). Com isso, a inovação nesse nicho de mercado é de grande importância, uma vez que busca não somente diferencial de sabores, mas principalmente agregando valor nutricional e farmacológico no produto.

Dessa forma, o trabalho teve como objetivo a elaboração de uma nova bebida proveniente da fermentação do micélio da *A. brasiliensis* em *Matricaria recutita* L. promovendo uma bebida de maior qualidade nutricional, proporcionado pela união dos princípios ativos e os benefícios da erva quanto do cogumelo, acompanhado de sabor e odor agradáveis. Além da produção da nova bebida, foram realizadas análises físico e químicas do produto.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Fermentação

Os substratos contendo a camomila em seu estado de erva foram umedecidos e autoclavados, seguido de inoculação da cepa do cogumelo *A. brasiliensis*. As amostras foram incubadas em incubadora Bio-Oxygen Demand (B.O.D.) a 23°C por cerca de 30 dias. Após total miceliação do cogumelo no substrato, as amostras foram desidratadas e trituradas para posteriores análises.

### 2.2 Análises Físico e Químicas

As análises realizadas foram de acidez total titulável, açúcar redutor, sólidos totais

e pH, segundo métodos descritos pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) e pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1997).

## 2.3 Quantificação de Minerais

As determinações dos minerais foram realizadas após a digestão por via úmida das amostras usando HNO<sub>3</sub>, aquecimento em bloco digestor e solubilização final em banho ultrassom (BUTIK et al, 2018). As análises dos elementos metálicos foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido ao fato de os cogumelos crescerem em estado sólido, essa prática se tornou vantajosa para o desenvolvimento de bioprocessos envolvendo substratos a partir de resíduos agrícolas, ervas ou capins. Essa tecnologia denominada de fermentação sólida é um processo apropriado para o crescimento de fungos que exigem baixa umidade para crescimento, além de oferecer vantagens econômicas, produtividade volumétrica superior, equipamentos simples e substratos de baixo custo, se comparado à fermentação líquida (FONSECA et al., 2014).

O cogumelo *Agaricus brasiliensis* é nativo do Brasil e é considerado um alimento com propriedades benéficas à saúde, por isso se faz importante aumentar as alternativas do seu consumo, uma vez que a forma mais consumida através de comprimidos e cápsulas e o consumo direto possui custo elevado.

A forma em que cogumelos, em geral, são comercializados é limitada, sendo encontrado principalmente na sua forma de basidioma in natura ou desidratado, o que muitas vezes não satisfaz o consumidor, visto que não é um alimento de paladar comum a grande parte da população.

Devido à forma de alimentação, a qual pode ser caracterizada por excessos ou falta de alimentos, grande parte da população apresenta deficiência de diversos micronutrientes, sendo assim importante o desenvolvimento de produtos alimentícios que sejam nutritivos e atrativos nesse âmbito. Nesse sentido, o cogumelo *Agaricus brasiliensis*, é uma opção de complementação na erva de camomila, onde ambos possuem inúmeros benefícios, podendo uni-los em uma bebida saborosa e com alto valor nutricional agregado.

Desse modo a nova bebida de camomila a base de *A. brasiliensis* pode ser aliada no auxílio de resolução de muitos problemas e carências nutricionais, como no caso da deficiência de Fe, onde a infusão fermentada obteve resultados elevados desse mineral.

### 3.1 Análises Físico e Químicas

As análises de acidez total titulável, açúcar redutor, sólidos totais e pH foram realizadas nas infusões das amostras padrão (somente camomila) e nas amostras fermentadas (cogumelo *A. brasiliensis* fermentado em camomila).

Os resultados obtidos para acidez e pH não apresentaram diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre si (Tabela 1); sólidos totais e açúcares redutores não foram detectados nas amostras.

Análise	Amostra padrão	Amostra Fermentada
Acidez (%)	1,22a $\pm$ 0,00	1,24a $\pm$ 0,00
pH	5,34b $\pm$ 0,00	5,96b $\pm$ 0,08

Resultados são representados pela Média ( $n=3$ )  $\pm$  DV. Valores expressos em base seca. Colunas assinaladas com a mesma letra não diferem significativamente entre si ( $p < 0,05$ ), segundo ANOVA seguida de teste de Tukey.

Tabela 1 – Análises de acidez e pH nas amostras padrão e amostras fermentadas.

Os chás naturais não apresentam ácidos orgânicos, tendo assim baixos valores de acidez. Isso se diferencia de chás prontos para consumo, onde são adicionados ácidos para sua conservação e maior vida de prateleira, apresentando menores valores de pH e maiores valores de acidez titulável (FILHO, 2016). Logo, valores mais baixos de acidez são de melhor qualidade para ingestão.

O pH ideal para chás pode variar de 5,0 a 5,5 e essa variação se dá devido à qualidade do solo onde é cultivado (PAL et al., 2007). A mudança ocorrida no pH do meio quando fermentado, mesmo que sem diferenças estatísticas, se comparado ao substrato padrão, pode ser levada em consideração, pois o crescimento de fungos em diferentes substratos muitas vezes resulta na alteração de pH (MUKHOPADHYAY et al., 2002).

### 3.2 Quantificação de Minerais

As concentrações de minerais Zn, Fe, Ca e Mg quantificadas nas infusões da amostra padrão e do fermentado (0,8 g.100 mL<sup>-1</sup>) e em seus respectivos substratos (0,25 g) estão apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Nas amostras de infusão, isto é, nos chás preparados, houve um grande aumento de Fe na amostra fermentada (0,30 mg.L<sup>-1</sup>) quando comparada com a amostra padrão (0,06 mg.L<sup>-1</sup>), porém o Mg não apresentou mudanças e o teor de Ca diminuiu na presença do fermentado com cogumelo. O Ca é o macronutriente mais imóvel das plantas, isto é, seu transporte das folhas para outros órgãos pelo floema é muito baixa (CHISHAKI et al, 2007). Devido a isso, a extração do mesmo em infusões é mais dificultada quando comparado a elementos de elevada mobilidade na planta como é o caso do K, que é muito solúvel e tem uma baixa afinidade com os complexos orgânicos nas plantas.

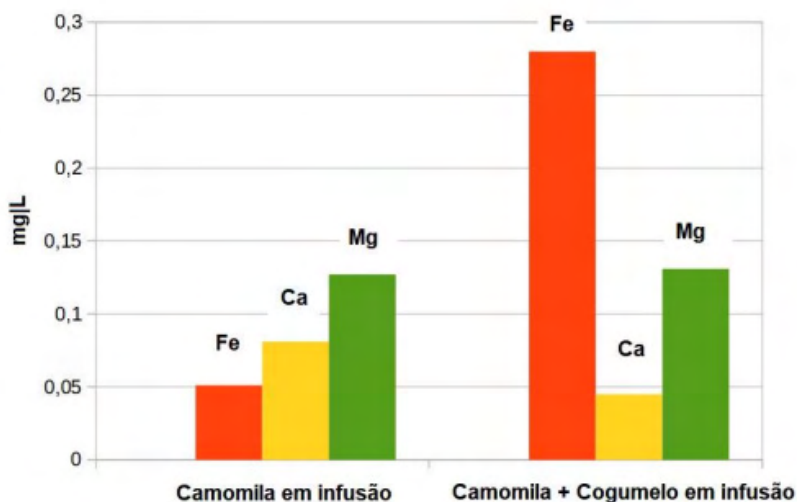


Figura 1 – Quantificação dos minerais Zn, Fe, Ca e Mg na infusão da amostra Padrão e amostra fermentada.

O cogumelo *Agaricus brasiliensis* possui em sua composição vários minerais, destacando-se o Zn ( $86,90 \mu\text{g}\cdot 100 \text{g}^{-1}$ ) e Fe ( $79,13 \mu\text{g}\cdot 100 \text{g}^{-1}$ ), além de possuir importantes relações na distribuição de nutrientes, apresentando elevadas concentrações de proteínas (ALLIATTI, 2014). Dessa forma, a concentração do mineral Fe presente no extrato de cogumelo *A. brasiliensis* pode ter causado o aumento do mesmo na infusão da fermentação com a camomila.

Ao analisar a quantificação dos substratos, pôde-se verificar que para os minerais Zn, Fe e Mg não houve alteração na quantidade dos mesmos entre a amostra padrão comparada à amostra fermentada. Entretanto, houve elevação dos níveis de Ca entre as amostras, de  $254,8 \text{mg}\cdot \text{g}^{-1}$  para  $377,3 \text{mg}\cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

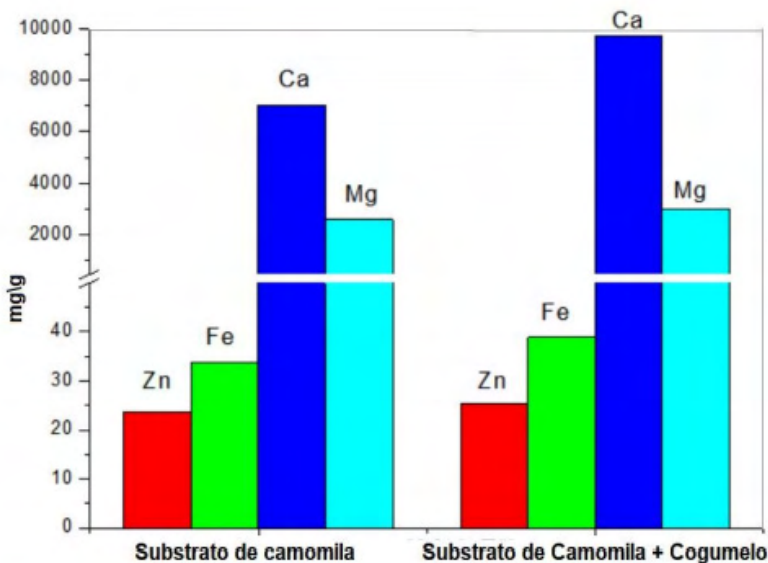


Figura 4 – Quantificação dos minerais Zn, Fe, Ca e Mg na amostra de substrato Padrão e de amostra fermentada.

## 4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos foram promissores, houve aumento de Fe na infusão contendo camomila e cogumelo *Agaricus brasiliensis*, e aumento de Ca quando analisado o substrato fermentado. Nas análises de acidez e pH as amostras se mostraram semelhantes; além disso, na nova bebida não ocorreu aumento da acidez, mostrando-se suave e agradável ao paladar.

Devido aos benefícios da erva e do cogumelo, acredita-se que o novo produto terá boa aceitação no mercado.

## REFERÊNCIAS

ALLIATTI, C. **Enriquecimento nutricional no cultivo do *Agaricus blazei* com ferro e zinco e elaboração de preparação alimentícia com a farinha do cogumelo**. Dissertação (Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento) Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2014

BRAIBANTE, M. E. F., SILVA, D. D., Braibante, H. T. S., & Pazinato, M. S. . **A química dos chás**. Química Nova na escola, 2014, 36.3: 168-175

BUTIK, M.; KELTE FILHO, I; PERES, J. A.; QUINÁIA, S. P. **Comparação entre Métodos de Solubilização Alcalina e Digestão Ácida de Tecido Animal para determinação de Metais Usando Espectrometria de Absorção Atômica em Chama**. Revista virtual de química. Guarapuava, v. 10, n. 4, no prelo, 2018.



CHANG, K. **Produção e comércio mundial de chá Desenvolvimento atual e futuro**. Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, Roma, 2015.

CHISHAKI, N.; YUDA, K.; INANAGA, S. **Differences in mobility of calcium applied to the aboveground parts of broad bean plants (*Vicia faba L.*)**. Journal Soil Science and Plant Nutrition. Volume 53, 2007 - Issue 3

CÓRDOVA, K. R. V. **Barras de cereais com *Agaricus brasiliensis* e minerais: elaboração, caracterização física, química e sensorial**. Tese apresentada ao Programa Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. CURITIBA, 2012.

DA SILVA, D. S. H.; TIMM, T. G.; COSTA, T. M.; HELM, C. V.; TAVARES, L. B. B. **Secagem de cogumelos comestíveis como prática sustentável**. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, 2020, 9.1 esp: 830-846

FILHO, E. W. **Caracterização quanto ao potencial erosivo de chás prontos para consumo e herbais**. Trabalho de conclusão de curso (Odontologia) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2016.

FONSECA, T. R. B.; BARRONCAS, J. F.; TEIXEIRA, M. F. S. **Production in solid matrix and proteases partial characterization of edible mushroom from amazon rain forest**. Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial v. 08, n. 01: p. 1227-1236, 2014

LIMA, J.D.; MAZZAFERA, P.; MORAES, W.S.; SILVA, R.B. **Chá: aspectos relacionados à qualidade e perspectivas**. Ciência Rural, v. 39, n.4, p. 1270-1278, 2009.

MOKOCHINSKI, J. B.; SOVRANI, V.; DALLA SANTA, H. S.; FELSNER, M. L.; SAWAYA, A. C. H. F.; GONZÁLEZ-BORRERO, P. P.; BATAGLION, G. A.; EBERLIN, M. N.; TORRES, Y. R. **Biomass and Sterol Production from Vegetal Substrate Fermentation Using *Agaricus brasiliensis***. Journal of Food Quality, v,38, p. 221-229, 2015.

MOURA, A. B. **Monitoramento do processo fermentativo da kombucha de chá mate**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Nutrição) Universidade Federal de Pernambuco, Vitória de Santo Antão, 2019.

MOURA, P. H. B. **Estudo etnobotânico e caracterização dos constituintes minerais de chás medicinais utilizados pela comunidade Rio Urubueua de Fátima, Abaetetuba-PA, Brasil**. 2012. 89p. Dissertação (Pós Graduação em Ciências Ambientais) Universidade do Estado do Pará, Belém-PA.

MUKHOPADHYAY, R.; CHATTERJEE, B. P.; GUHA, A. K. **Biochemical changes during fermentation of edible mushroom *Pleurotus sajor-caju* in whey**. Process Biochemistry 38 (2002) 723/725

OLIVEIRA, J. M.; STUTZ, H.; QUINÁIA, S. P. **Produção de *Hiratake* enriquecidos com minerais**. VI Semana de integração, ensino, pesquisa e extensão – SIEPE, Guarapuava, 2019.

PAL, K.; BHATTACHARYYA, P.; DAS, P.; CHAKRABARTI, K.; CHAKRABORTY, A.; KIM, K. **Relationship between acidity and microbiological properties in some tea soils**. Biol Fertil Soils (2007) 44:399–404

SANTOS, A. R. F. C.; CRUZ, J. H. A.; GUÊNES, G. M. T.; OLIVEIRA FILHO, A. A.; ALVES, M. A. S. G.  
**Matricaria chamomilla L: propriedades farmacológicas.** Arch Health Invest (2019) 8(12):846-852

SILVA, J. J. da; SANTANA, T. T.; OLIVEIRA, A. C. C.; ALMEIDA, P. H. de; SOUZA, S. G. H. de; LINDE, G. A.; COLAUTO, N. B.; VALLE, J. S. do. **Produção de lacase de fungos basidiomicetos por fermentação submersa com casca de café.** Arq. Ciênc. Vet. Zool. UNIPAR, Umuarama, v. 15, n. 2, supl. 1, p. 191-196, jul./dez. 2012.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA** - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea ( $\text{TiO}_2$ /UV-A e  $\text{TiO}_2$ /Solar,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza Pós-doutorado (maio de 2020 a maio de 2022) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ( $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-C,  $\text{TiO}_2$ /UV-A e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (vi) Educação Ambiental.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Adsorção 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 30, 31, 32, 72

Adsorvente 3, 4, 5, 6, 8, 20, 21, 61, 63, 64

Afluentes 19

Agência Nacional do Petróleo - ANP 157, 159, 160, 193

Águas subterrâneas 75

Águas superficiais 19, 57, 69, 70, 71, 81

Análise cromatográfica 216

Antibióticos 18, 80, 81

Atomização 87, 88, 89, 90, 91, 197, 201

### B

Bioadsorvente 238

Biochemical Oxygen Demand (BOD) 9, 10

Biocombustíveis 8, 93, 96, 98, 99, 101, 102, 105, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122, 123, 161, 193

Biodiesel 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100

### C

Carvão ativado 3, 10, 18, 21, 32, 72

Cascas de maracujá 1, 2, 3, 4, 6, 7

Catalisador 93, 94, 95, 98, 108, 109, 118

Chemical Oxygen Demand (COD) 9, 10

Cinética 18, 20, 21, 24, 26, 28, 41, 106

Colunas cromatográficas 215, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226

Combustíveis fósseis 94, 102

Compressibilidade 196, 197

Corpos hídricos 19, 57, 59, 60, 70

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) 33, 77, 216, 227, 228

### D

Densidade 88, 89, 92, 93, 96, 97, 98, 108, 119, 121, 127, 128, 149, 196, 197, 198, 199, 200

Densidade aerada 89, 196, 197, 200

Densidade aparente 92, 196, 198

## **E**

Efeito estufa 45, 46, 49, 94, 102

Efluentes 3, 5, 19, 31, 59, 60, 114, 116, 120, 123, 124, 182, 238

Efluentes domésticos 19

Efluentes industriais 59

Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) 217

Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) 76, 81, 119, 124, 238

## **F**

Fármacos 19, 32, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 218, 227

Fraturas induzidas 150

Fraturas naturais 148

Funil 4, 22, 196, 197, 198, 199, 200

## **G**

Garrafa PET 197

Grafeno 18, 21, 31, 218, 227

## **H**

Hidrofobizada 1, 6, 8

Hormônios 18, 60, 77

## **I**

Impacto ambiental 54, 55

Índices de fluidez de *Hausner* e de *Carr* 87

Inhame 87, 88, 89, 90, 91

Injeção de polímeros 145, 146, 147, 148, 149, 150, 154, 155

Ivermectina 18, 19, 21, 31, 32

## **M**

Materiais particulados 196

Matéria-prima 88, 95, 114, 115, 116, 117, 196

Matrizes aquosas 74, 82

Mesh 1, 2, 4, 6, 10, 36

Microplásticos 77

## **N**

Nanopartículas 215, 217, 218, 219, 220, 226, 227, 228

## **O**

Óleo de fritura 93, 94, 95, 97, 98, 99

Óleo de soja 93, 94, 95, 97, 98, 99

Óleo diesel 1, 4

Organic matter 9, 15, 16

## **P**

Pesticidas 18, 77, 79, 80, 81, 82

Petróleo 1, 2, 5, 8, 34, 35, 36, 37, 94, 96, 99, 102, 103, 104, 126, 127, 128, 129, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 173, 174, 176, 177, 178, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 203, 204, 212, 213, 215

Polímero 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 216

Processos convencionais de tratamento de água e esgoto 18, 78

## **R**

Reaproveitamento 123

Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) 126, 128, 145, 146, 147

Recursos hídricos 59, 61, 76, 82, 123

Renovável 93, 94, 95, 102, 104, 105

Reservatórios Não-Convencionais (RNC) 147

Resíduos agroindustriais 3, 5, 7, 122

## **S**

Separação granulométrica 1, 4

Sílica 215, 216, 217, 218, 219, 220, 226, 227, 228

Solução polimérica 147, 149, 150, 151, 154

Surfactantes 18, 34, 82

Sustentável 49, 94, 101, 193, 200, 236

## **T**

Transesterificação etílica 93, 98, 99

Turbidez 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

## **U**

Umidade 60, 88, 89, 90, 103, 107, 108, 109, 232

# COLEÇÃO DESAFIOS DAS ENGENHARIAS:

## ENGENHARIA QUÍMICA 2



[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)



[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

# COLEÇÃO DESAFIOS DAS ENGENHARIAS:

## ENGENHARIA QUÍMICA 2



[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)



[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)



[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)



[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)