

4

Metodologia Experimental: Materiais e Métodos

4.1.

Compostos húmicos

As três substâncias húmicas avaliadas no presente trabalho e identificadas como HMC-1, HMC-2 e HMC-3, foram sintetizadas pela companhia russa *Electrophysical and Acoustical Technologies (EPhAT Ltd.)*.

As substâncias húmicas HMC-2 e HMC-3 consistem em produtos comerciais da *EPhAT Ltd.*, obtidos a partir de carvão mineral. Enquanto o HMC-1 se trata de um produto não comercial, produzido a partir de carvão vegetal de eucalipto brasileiro pela própria *EPhAT Ltd.*

Enquanto o HMC-1 apresenta-se na forma de um material finamente granulado, o HMC-2 possui consistência pastosa e o HMC-3 trata-se de uma suspensão.

4.2.

Suspensões de compostos húmicos

Devido aos teores de umidade de HMC-1, HMC-2 e HMC-3 serem bastante distintos, inclusive visualmente, foram feitas suspensões de cada uma das três substâncias com teores de umidade equivalentes para a realização dos ensaios de sedimentação, tamanho de partícula e acompanhamento do teor de bário.

Para tal, após determinados os teores de umidade, foram adicionadas quantidades de água destilada às duas substâncias húmicas de menor umidade, de forma a igualar então o teor de umidade final das suspensões ao encontrado na substância húmica que apresentasse o teor mais elevado.

Nas três suspensões preparadas, HMC-1, HMC-2 e HMC-3, o pH medido foi 7,1, 7,6 e 13,0, respectivamente.

4.3.**Amostra de água de produção**

A água de produção utilizada nesse trabalho se trata de uma amostra única obtida junto à PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.. Sendo sua origem a área de produção de petróleo da Bacia de Campos.

Esta apresentava turbidez moderada, odor acentuado e um pH igual a 9,3.

4.4.**Ensaio de caracterização****4.4.1.****Teores de umidade**

Para a determinação dos teores de umidade foram separadas amostras determinadas de cada um dos três compostos, HMC-1, HMC-2 e HMC-3 que tiveram seu peso determinado em balança analítica.

As amostras foram deixadas em uma estufa a 60°C, por um período aproximado de 24 horas. Quando não apresentaram mais perdas de peso entre as pesagens, foi obtido então, por diferença de peso, o teor de umidade de cada uma das substâncias húmicas.

4.4.2.**Análise elementar (CHN)**

As composições elementares das substâncias húmicas HMC-1, HMC-2 e HMC-3, foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer PE-2400 CHNS. As análises foram feitas em duplicata, utilizando-se amostras de $1,1000 \pm 0,1000$ mg pesadas em microbalança acoplada ao aparelho.

O padrão de referência usado foi a acetanilida (C = 71,09%, H = 6,71%, N = 10,36%), sendo o aparelho padronizado diariamente e as leituras das amostras alternadas por leituras de brancos, na razão de um branco para cada quatro amostras.

4.4.3.

Tamanho de partícula: distribuições e diâmetros médios

Para as determinações de tamanho de partícula, foram introduzidas manualmente em um equipamento CILAS 1064 Líquido pequenas quantidades das suspensões preparadas de cada um dos compostos para os ensaios de acompanhamento da concentração de bário.

A cuba de amostragem do equipamento, em cada caso, foi cheia com água destilada e quantidades das suspensões de compostos húmicos foram adicionadas até a obtenção da faixa ideal de concentração para a leitura do aparelho, (aproximadamente 140 unidades). O agitador automático da cuba de amostragem foi mantido operando em todas as corridas realizadas, com o objetivo de garantir uma melhor homogeneização da amostras.

Foram realizadas cinco leituras para cada substância húmica, HMC-1, HMC-2 e HMC-3, espaçadas de três minutos.

4.5.

Ensaio de tratabilidade

4.5.1.

Ensaio de acompanhamento da coagulação/floculação

Para o acompanhamento visual e registro fotográfico da coagulação/floculação dos compostos húmicos em água de produção, montou-se um sistema para essa finalidade.

Uma proveta de base plástica móvel de capacidade de 50 mL teve sua base removida, para uma melhor visualização do fundo, sendo afixada a um suporte por meio de uma garra.

Com o intuito de garantir uma boa visualização da coagulação e um melhor acompanhamento da interface, uma folha de cartolina branca foi afixada imediatamente atrás do suporte e as marcações de volume já existentes na proveta foram reforçadas com uma caneta própria para escrita em vidraria.

A cada ensaio, à proveta limpa e seca eram adicionados 50 mL de água de produção. Nesse momento era tirada, para motivos de comparação posterior, a primeira foto do ensaio, relativa à água pura. Em seguida, eram adicionadas

quantidades determinadas de solução de composto húmico, sendo a mistura agitada, com um bastão de vidro por alguns segundos. Imediatamente após cessada a agitação, a segunda foto, relativa ao tempo zero de coagulação, era tirada. A partir daí, com o controle do tempo sendo realizado por um cronômetro, sucessivas fotos foram tiradas em intervalos de tempo determinados.

Foram realizados esses ensaios de coagulação para os casos de adição de 2, 4 e 6 mL de cada um dos três compostos húmicos estudados neste trabalho. No caso específico do composto HMC-3, o primeiro a ser estudado quanto sua coagulação, realizou-se ainda um ensaio com a adição de 1 mL.

Para se garantir uma melhor repetibilidade das fotos, as quais foram tiradas com uma câmera digital Sony Cybershot. As posições do suporte, da proveta na garra, da garra no suporte, da câmera digital no suporte, assim como a configuração das condições de captura de imagem da própria câmera digital foram mantidas iguais para todos os ensaios.

4.5.2.

Ensaio para acompanhamento da concentração de bário

Com o intuito de determinar a concentração de bário na água de produção in natura e acompanhar essa concentração após realização dos tratamentos com compostos húmicos, os procedimentos abaixo foram realizados.

50 mL de água de produção foram transferidos para um erlenmeyer de vidro de 125 mL e filtrados em filtro Millipore® de éster celulose, com malha de 3 micrometros, em um sistema composto de kitassato de vidro, suporte de filtro de cerâmica e sob vácuo.

Em outros erlenmeyers de vidro de 125 mL foram colocados 50 mL de água de produção. Alguns mililitros de solução de substância húmica foram adicionados e a mistura foi agitada manualmente por 30 segundos. Após a agitação, a mistura foi deixada em repouso durante alguns minutos, sendo então toda a mistura filtrada em filtro Millipore® de éster celulose de 3 micrometros em sistema de filtragem como o descrito acima.

Com o objetivo de atuar como branco dos experimentos, confeccionou-se, a partir de cloreto de sódio e água destilada, solução salina de condutividade elétrica igual à medida para a água de produção. Às alíquotas de 50 mL de solução salina

foi também adicionada solução de substância húmica, seguindo de agitação de 30 segundos, repouso, filtragem e determinação de teor de bário no filtrado, exatamente como realizado para as amostras de água de produção.

Os procedimentos acima descritos também foram realizados para as três substâncias húmicas, HMC-1, HMC-2 e HMC-3, em volumes de 2 e 4 mL de suas suspensões para o caso da água de produção e em apenas 2 mL no caso da solução salina.

O teor de bário em cada um dos filtrados foi determinado por medição em um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) Perkin Elmer, modelo Plasma 1000.

Diluições idênticas foram realizadas em todos os casos e uma curva de calibração foi construída, partindo-se de um padrão de bário (Titrisol, Merck®), diluído em HNO₃ 1% (v/v), com soluções de 0,05; 0,10; 0,20; 0,50 e 1,0 mg/L.

Foi utilizado um tempo de aspiração de 15 segundos antes do início das leituras e água Milli-Q (água purificada por destilação e deionizada em sistema Milli-Q da Millipore) foi utilizada para as diluições e como branco.

Para o monitoramento da qualidade das determinações, foram medidas soluções padrões de 0,20 mg/L intercaladas entre, aproximadamente, 15 amostras analíticas no processo de medição.

4.5.3.

Ensaio para acompanhamento do comportamento de algas

Para os ensaios de acompanhamento do comportamento de algas, foram feitas monoculturas de uma alga clorofícea típica da Baía de Guanabara em provetas de vidro de 2,0 L com sistema de aeração forçada.

Com o objetivo de atuar como controle nos experimentos, tinha-se três provetas: uma com água do mar de praia oceânica, filtrada em malha de 0,45 micrometros da Millipore® e autoclavada para esterilização; outra com esta mesma água e água de produção, em proporção de 2%; e a terceira com água, água de produção tratada (sobrenadante), via sedimentação, com um dos composto húmicos produzido a partir de carvão mineral, o HMC-3. Sendo, neste último caso, as proporções 2% para água de produção tratada e 2% m/m de substância húmica, usada no tratamento.

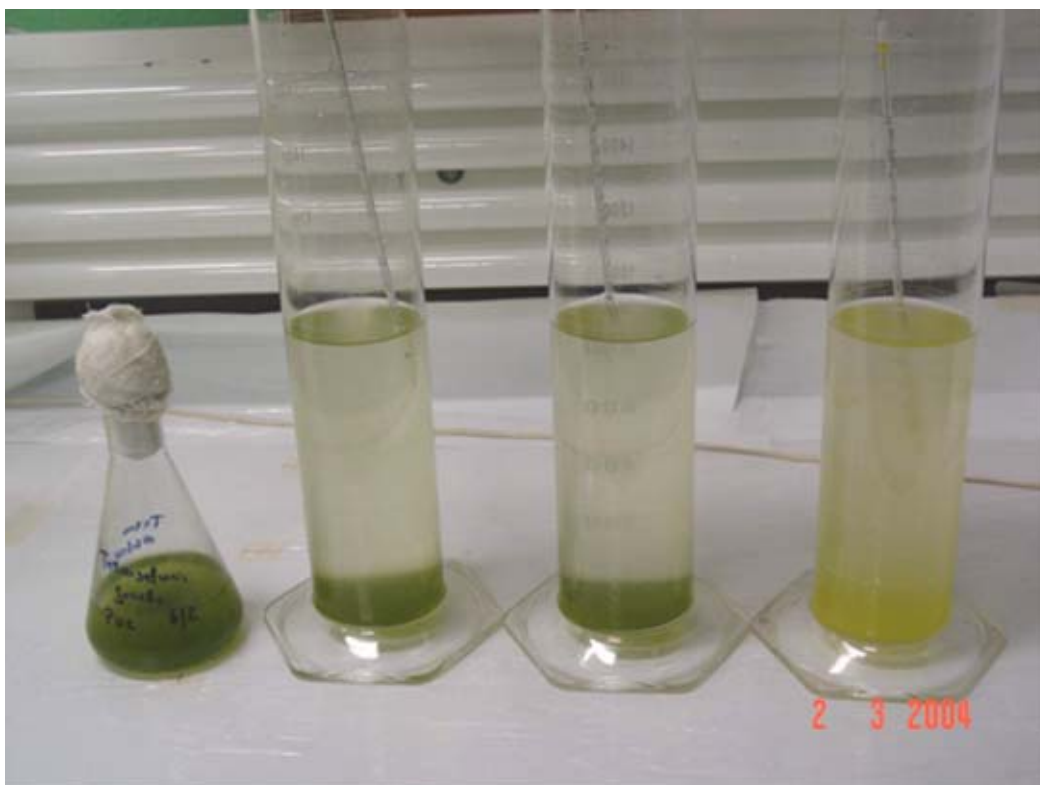


Figura 1 – Provetas de teste e inócuo

Já para os ensaios em si, tinha-se três amostras em duplicata. A primeira com água, a clorofícea e um meio de cultivo padrão. A segunda com água, a clorofícea e água de produção. E a terceira com água, a clorofícea, água de produção tratada com substância húmica, em proporções idênticas às das provetas de controle.

Durante os dezoito dias dos ensaios de crescimento das algas, foram feitas medições quanto à intensidade de fluorescência das mesmas, em comprimento de onda de 532 nm, correspondente segundo harmônico de um laser Nd:YAG e característico para a clorofila, com equipamento desenvolvido na PUC-Rio, um sistema LIF-LIDAR.

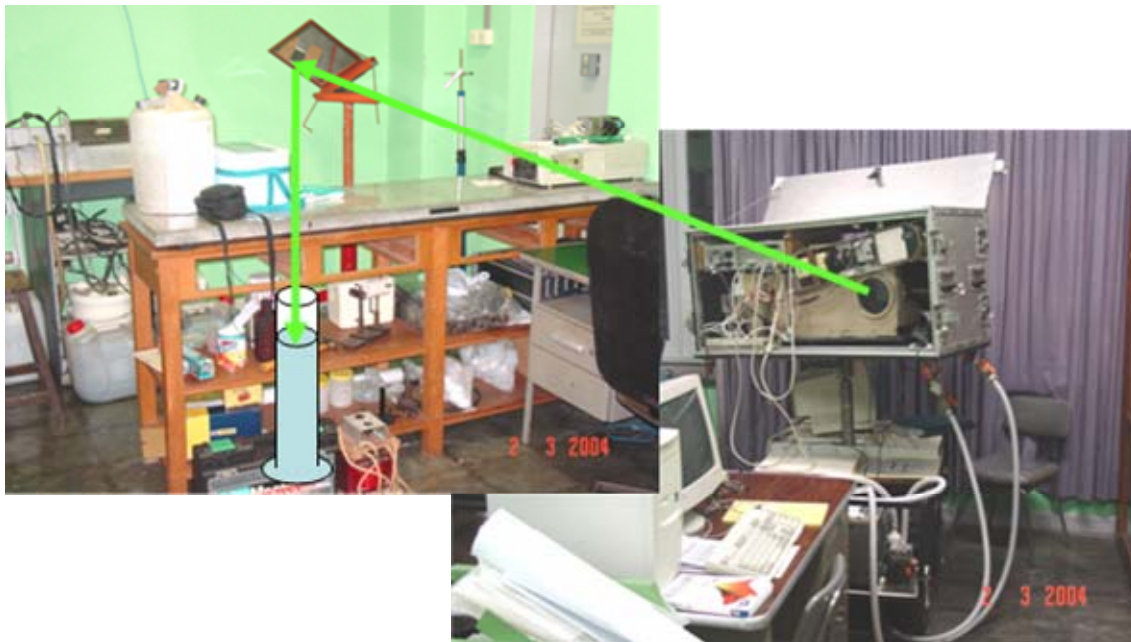


Figura 2 – Esquematização do arranjo no laboratório para incidência do laser e leitura de fluorescência

Depois de transcorrido o ensaio de crescimento das algas, foram preparadas amostras em lâminas para análise por microscopia óptica. Para cada amostra, 90 imagens foram capturadas em 90 campos distintos. As imagens foram processadas digitalmente para identificação e posterior medição de parâmetros geométricos das algas.

O processamento efetuado teve a seguinte sequência: correção de fundo (correção da não uniformidade de iluminação), segmentação (binarização da imagem, separando as algas do meio), eliminação de partículas pequenas (algas quebradas, sujeira, etc.), separação de objetos grudados (duas algas coladas) e medida de atributos geométricos (área convexa, razão de aspectos e diâmetro circular equivalente) dos objetos restantes (as algas). Ao final, uma série de histogramas de distribuição dos parâmetros medidos foi gerada.