



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HÉRYCA ALVES VIEIRA DO AMARAL

**USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA AVALIAÇÃO DA
EFICIÊNCIA DA RETENÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM
RESÍDUOS OLEOSOS DO PETRÓLEO COM USO DE POLIACRILAMIDA**

Florianópolis

2019

Héryca Alves Vieira do Amaral

**USO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA AVALIAÇÃO DA
EFICIÊNCIA DA RETENÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM
RESÍDUOS OLEOSOS DO PETRÓLEO COM USO DE POLIACRILAMIDA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Amaral, Héryca Alves Vieira do
Uso de ferramentas quimiométricas para avaliação da
eficiência da retenção de contaminantes inorgânicos em
resíduos oleosos do petróleo com uso de poliacrilamida /
Héryca Alves Vieira do Amaral ; orientadora, Tatiane de
Andrade Maranhão, 2019.
62 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Resíduos de petróleo. 3. Poliacrilamida
catiônica. 4. Quimiometria. I. Maranhão, Tatiane de
Andrade. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Héryca Alves Vieira do Amaral

Uso de ferramentas quimiométricas para avaliação da eficiência da retenção de contaminantes inorgânicos em resíduos oleosos do petróleo com uso de poliacrilamida

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Fernando Jorge Santos de Oliveira, Dr.
Petróleo Brasileiro S.A.

Gabrieli Bernardi, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa

Profa. Dra. Tatiane de Andrade Maranhão
Orientadora

Florianópolis, 19 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter sempre respondido às minhas orações, me abençoando e me dando forças para continuar, só Ele sabe como foi difícil.

À minha mãe Eliane, que mesmo estando longe nunca deixou de me apoiar e incentivar, apesar de qualquer dificuldade. Ao meu irmão, e a todos da minha família pela força, carinho e orações.

À Professora Tatiane, pela confiança, paciência, conselhos e orientação. É com grande felicidade que finalizo esse trabalho com uma pessoa tão competente.

Ao Guilherme, pelo amor, compreensão e companheirismo em todos os momentos.

Aos amigos que estavam longe mas que sempre torceram por mim. A todos do LEMA pelos ótimos momentos, churrasco, hamburgasso e por toda ajuda que me deram; e também à Lari pelo bom humor e sempre ouvir os desabafos dos dias lotados.

Aos Drs. Gabrieli, Luiz Augusto e Fernando, por aceitarem participar da banca avaliadora e disponibilizarem parte do seu tempo para leitura e correção desse trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química pela oportunidade e estrutura para realização do trabalho; à Central de Análises e aos técnicos pela ajuda e também a todos os docentes que contribuíram de alguma forma para o meu crescimento profissional.

À CAPES pelo financiamento da bolsa e à Petrobrás.

RESUMO

As borras oleosas são resíduos potencialmente tóxicos, gerados durante as etapas de perfuração, produção e refino do petróleo e o seu descarte inadequado pode ser prejudicial ao meio ambiente. Alguns métodos físicos, químicos e biológicos já são utilizados para o tratamento desse passivo, mas eles apresentam baixa eficiência além do elevado custo. A floculação é uma metodologia já aplicada e consolidada para tratamento de água e efluentes industriais, e se mostra como uma ferramenta interessante no tratamento de resíduos mais complexos. Desse modo, o trabalho visou utilizar ferramentas quimiométricas, com metodologia de superfície de resposta, para otimizar as condições experimentais da floculação da borra oleosa de petróleo usando a poliacrilamida catiônica modificada como floculante, de modo que os metais (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn) foram avaliados e quantificados por ICP-MS e as respostas obtidas foram tratadas com a função desejabilidade. Na etapa de triagem da significância das variáveis (concentração de polímero, massa de resíduo, tempo de agitação e temperatura) foi utilizado um planejamento fatorial completo, que apontou a significância de todos os fatores estudados e segundo a ANOVA 87% dos dados encontravam-se ajustados. Como o gráfico de paretos indicou que a redução da temperatura melhoraria a ação do polímero, esse fator foi retirado do planejamento seguinte e mantido à 20 °C. A condição ótima experimental foi obtida com um planejamento Box-Behnken, e os resultados apontaram as três variáveis estudadas como significativas e, segundo a ANOVA 71% dos dados encontram-se ajustados ao modelo matemático. O ponto ótimo da floculação foi obtido com uma massa de 10,0 g de borra oleosa, 0,0250% m v⁻¹ de concentração de polímero e uma agitação de 15 minutos; nessas condições observou-se que a poliacrilamida foi capaz de reter entre 80 e 100% da concentração dos metais presentes na borra. A exatidão foi avaliada a partir de testes de adição e recuperação dos analitos, sendo recuperado aproximadamente de 82 a 125% da quantidade fortificada para a maioria dos elementos. Além disso, foi realizado um planejamento do tipo Doehlert para otimização dos parâmetros instrumentais, sendo a melhor condição obtida para 1250 W de potência de rádio-frequência e 1,16 L min⁻¹ de vazão do gás nebulizador. Portanto, a poliacrilamida catiônica modificada se mostrou eficiente na remoção de contaminantes inorgânicos presentes na borra oleosa.

Palavras-chave: Quimiometria. Borra oleosa. Contaminantes inorgânicos. Floculação. Poliacrilamida catiônica modificada.

ABSTRACT

Oily sludge is potentially toxic waste generated during the drilling, production and refining stages of oil and its improper disposal can be harmful to the environment. Some physical, chemical and biological methods are already used to treat this liability, but they have low efficiency beyond high cost. Flocculation is a methodology already applied and consolidated for the treatment of water and industrial effluents, and is an interesting tool in the treatment of more complex residues. Thus, the work aimed to use chemometric tools, with response surface methodology, to optimize the experimental conditions of oil sludge flocculation using cationic polyacrylamide modified as flocculant, so that metals (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V and Zn) were evaluated and quantified by ICP-MS and the responses obtained were treated with the desirable function. In the stage of screening the significance of the variables (polymer concentration, mass of residue, agitation time and temperature) a complete factor planning was used, which pointed out the significance of all factors studied and according to ANOVA 87% of the data were adjusted. As the parity graph indicated that the reduction in temperature would improve the action of the polymer, this factor was removed from the following planning and maintained at 20°C. The optimal experimental condition was obtained with a Box-Behnken planning, and the results indicated the three variables studied as significant and, according to ANOVA, 71% of the data are adjusted to the mathematical model. The optimal flocculation point was obtained with a mass of 10.0 g of oil sludge, 0.0250% m v⁻¹ of polymer concentration and a stirring time of 15 minutes; in these conditions it was observed that the polyacrylamide was able to retain between 80 and 100% of the concentration of metals present in the sludge. The accuracy was evaluated from the addition and recovery tests of the analytes, being recovered approximately 82 to 125% of the fortified amount for most of the elements. In addition, a Doehlert type planning was performed to optimize the instrumental parameters, being the best condition obtained for 1250 W of radiofrequency power and 1.16 L min⁻¹ of nebulizer gas flow. Therefore, the modified cationic polyacrylamide proved to be efficient in removing inorganic contaminants present in the oil sludge.

Keywords: Chemometrics. Oil sludge. Inorganics contaminants. Flocculation. Modified cationic polyacrylamide.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Borra oleosa utilizada para o estudo. 18
- Figura 2.** Mecanismo de floculação de partículas suspensas no meio com o uso de polímeros.³⁵ 20
- Figura 3.** Representação da estrutura química da: **a)** PAM copolimerizada com grupo catiônico cloreto de glicidil trimetil amônio; **b)** monômero referente à PAM; **c)** grupo adicionado para modificação.¹⁸ 22
- Figura 4.** Representação gráfica dos planejamentos experimentais **a)** BBD para estudo de três variáveis com ponto central; **b)** DD para estudo de duas variáveis com ponto central.²⁰ 24
- Figura 5.** Curvas de **a)** TGA e **b)** DTG para a PAM-M. Condições experimentais: massa da amostra = 5,893 mg; atmosfera de nitrogênio. 34
- Figura 6.** Curva de DSC para PAM-M. Condições experimentais: massa da amostra = 5,300 mg; atmosfera de nitrogênio. 35
- Figura 7.** Espectros ATR dos polímeros **a)** poliacrilamida pura; **b)** poliacrilamida modificada. 36
- Figura 8.** Gráfico da análise quantitativa dos metais presentes na borra oleosa pela ICP-MS. (n = 5) 37
- Figura 9.** Comparação visual entre os resultados obtidos ao colocar em contato com a borra oleosa 50,0 mL de: **a)** água; **b)** solução de polímero 0,001 % m v⁻¹; **c)** solução de polímero 0,0025 % m v⁻¹; **d)** solução de polímero 0,01 % m v⁻¹; **e)** solução de polímero 0,025 % m v⁻¹ e **f)** solução de polímero 0,05 % m v⁻¹. Condições experimentais: massa de resíduo = 1,0 g; tempo de agitação = 30 min. 39
- Figura 10.** Gráfico de Pareto obtido com interação 2 a 2 entre as variáveis para o planejamento fatorial completo. 42
- Figura 11.** Estudo da viscosidade do polímero nas condições experimentais extremas de temperatura e concentração. 43
- Figura 12.** Gráfico de contorno para a função MR, obtido com interações entre as variáveis massa de resíduo e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C. 46
- Figura 13.** Gráfico de contorno para a função MR, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C. 46
- Figura 14.** Gráfico de contorno para a função MR, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e massa de resíduo através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C. 47

Figura 15. Gráfico de contorno para a função D, obtido com interações entre as variáveis massa de resíduo e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.50

Figura 16. Gráfico de contorno para a função D, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.50

Figura 17. Gráfico de contorno para a função D, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e massa de resíduo através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.51

Figura 18. Gráficos de contorno para a função MR, obtidos com interações lineares e quadráticas além de interações 2 a 2 das variáveis através do DD para otimização instrumental. Condições experimentais: Tempo de agitação: 15 min; massa de borra = 10,0 g; [polímero] = 0,0250 % m v⁻¹; volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais utilizados nas determinações dos metais por ICP-MS.....	28
Tabela 2. Níveis utilizados no planejamento fatorial completo para triagem dos parâmetros.	30
Tabela 3. Níveis dos fatores estudados no planejamento Box-Behnken para otimização experimental.....	31
Tabela 4. Programa de potência usado no forno de micro-ondas para digestão das frações aquosas após contato com a borra de petróleo.....	32
Tabela 5. Programa de potência usado no forno de micro-ondas para digestão da borra oleosa sem tratamento com polímero.	32
Tabela 6. Níveis estudados para otimização de RF.....	33
Tabela 7. Níveis estudados para otimização de NGF.....	33
Tabela 8. Dados da degradação térmica da PAM-M a partir das curvas de TGA e DTG.....	35
Tabela 9. Média da concentração dos metais na borra de petróleo, com desvio padrão e desvio padrão relativo. (n=5).....	38
Tabela 10. Resultados da análise semi-quantitativa do estudo univariado do contato entre a borra oleosa com diferentes concentrações de polímero.....	40
Tabela 11. Planejamento fatorial completo $(1) 2^4 + 3c_p$ para triagem das variáveis considerando tempo de agitação, temperatura, massa de resíduo e a concentração de polímero.	41
Tabela 12. Planejamento Box-Behnken $3^2 + 3 + 3c_p$ para estudo das variáveis experimentais e respostas globais obtidas.....	45
Tabela 13. Planejamento Box-Behnken $3^2 + 3 + 3c_p$ para otimização das variáveis experimentais e desejabilidades calculadas.....	48
Tabela 14. Análise de variância para o planejamento Box-Behnken.....	49
Tabela 15. Planejamento Doehlert para otimização instrumental e respostas globais calculadas.	52
Tabela 16. Média das concentrações dos metais que foram desprendidos para a fração aquosa após aplicação do polímero na borra e porcentagem de eficiência da poliácridamida.	54
Tabela 17. Média das concentrações dos metais que foram desprendidos para a fração aquosa após aplicação do polímero em comparação com a quantidade de metais lixiviados da borra, e porcentagem de eficiência da poliácridamida.	55

Tabela 18. Parâmetros de mérito com resultados de recuperação após enriquecimento com 20,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito, limites de determinação e quantificação e coeficiente de determinação referente à faixa de 0,500 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.
.....56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância (do inglês <i>Analysis of variance</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo
APAM	Poliacrilamida aniônica (do inglês <i>anionic polyacrylamide</i>)
ATR	Reflexão total atenuada (do inglês <i>Attenuated total reflection</i>)
BBD	Planejamento Box-Behnken (do inglês <i>Box-Behnken design</i>)
CPAM	Poliacrilamida catiônica (do inglês <i>cationic polyacrylamide</i>)
CVG AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (do inglês <i>Chemical vapor generation atomic absorption spectrometry</i>)
D	Desejabilidade global (do inglês <i>Desirability</i>)
DD	Planejamento Doehlert (do inglês <i>Doehlert design</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês <i>Differential scanning calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada (do inglês <i>Derivative thermogravimetry</i>)
EPI	Equipamento de proteção individual
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama (do inglês <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>)
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (do inglês <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>)
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (do inglês <i>High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
LoD	Limite de detecção (do inglês <i>Limit of detection</i>)

LoQ	Limite de quantificação (do inglês <i>Limit of quantification</i>)
MR	Resposta global (do inglês <i>Multiple response</i>)
NBR	Normas Brasileiras
NGF	Vazão de gás nebulizador (do inglês <i>Nebulizer gas flow</i>)
PAH	Hidrocarboneto policíclico aromático (do inglês <i>Polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
PAM	Poliacrilamida (do inglês <i>polyacrylamide</i>)
PAM-M	Poliacrilamida modificada
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RF	Rádio frequência (do inglês <i>Radio-frequency</i>)
RSD	Desvio padrão relativo (do inglês <i>Relative standard deviation</i>)
RSM	Metodologia de superfície de resposta (do inglês <i>Response surface methodology</i>)
SD	Desvio padrão (do inglês <i>Standard deviation</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês <i>Thermogravimetric analysis</i>)
TPH	Hidrocarboneto total de petróleo (do inglês <i>Total petroleum hydrocarbon</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	PETRÓLEO	17
2.1.1	Resíduos gerados	18
2.1.2	Formas de tratamento	19
2.1.2.1	Floculação de resíduos.....	20
2.2	PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	22
2.2.1	Tratamento de dados multi-respostas	24
2.3	ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	25
3	OBJETIVOS	27
3.1	OBJETIVO GERAL.....	27
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4	METODOLOGIA	28
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	28
4.2	MATERIAIS E REAGENTES	29
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	30
4.4	DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS	31
4.5	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL.....	32
4.6	AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	POLIACRILAMIDA: CONHECENDO O POLÍMERO	34
5.2	QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS DO RESÍDUO	37
5.3	PLANEJAMENTO FATORIAL	38
5.4	PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN.....	44
5.5	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL.....	51
5.6	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS METAIS	53
5.7	PARÂMETROS DE MÉRITO.....	55
6	CONCLUSÃO	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um combustível de extrema importância para a economia mundial, mas uma problemática associada à exploração desse material diz respeito à geração de resíduos. Em 2017, cerca de 4% da carga total processada pelo parque de refino nacional foi de resíduo.¹ Resíduos sólidos, segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) Lei nº 12.305,² são todo e qualquer material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade nos estados sólido ou semissólido, gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água.

Os principais resíduos gerados por esse setor são os fluidos de perfuração, lodo de tanque, águas residuais de petróleo e as borras oleosas.^{3,4} As borras oleosas apresentam altos teores de hidrocarbonetos de petróleo e metais potencialmente tóxicos.⁵ Devido a essas características, as borras oleosas devem ser classificadas, processo que compreende a identificação de sua atividade de origem, além de seus constituintes e características; então, de acordo com suas propriedades quanto ao risco à saúde pública e ao meio ambiente determina-se a periculosidade do resíduo.⁶ Ademais, esses resíduos muitas vezes não são armazenados e/ou descartados de maneira adequada, podendo causar danos ao meio ambiente se atingir os solos ou ainda águas subterrâneas.⁷

Devido a esses fatores, métodos apropriados para seu manejo são necessários. Dentre os já conhecidos destacam-se os processos térmicos, físicos, químicos e biológicos, mas muitos deles não são completamente eficazes além de possuírem alto custo.^{8,9} Portanto, a floculação surge como uma metodologia interessante para gerenciamento desse resíduo. Esse método já é aplicado para tratamentos de água^{10,11} e efluente industrial^{12,13}, se mostrando bastante eficaz. No entanto, ainda é pouco explorado no tratamento de resíduos sólidos mais complexos¹⁴, como é o caso das borras oleosas, um resíduo multifásico.

Um dos principais fatores para eficiência da floculação é a escolha do agente floculante. Os polímeros se destacam por serem compostos bem estruturados e de massa molecular elevada. Podem também ser copolimerizados, adicionando grupos que conferem carga positiva ou negativa para a estrutura.^{15,16} Nesse contexto, a

poliacrilamida é um polímero interessante por possuir tais características e possibilitar a aglomeração entre as partículas suspensas no meio formando flocos maiores e de fácil remoção.^{17,18}

Para se obter uma máxima eficiência do processo, é fundamental avaliar fatores considerados importantes e a sua otimização. Desse modo, a quimiometria se mostra uma interessante ferramenta por possibilitar avaliar a significância dos fatores e suas interações com a realização de poucos experimentos; sendo a escolha do planejamento experimental que será utilizado uma etapa de extrema importância. Planejamentos de metodologia de superfície de resposta como Box-Behnken (BBD) e Doehlert (DD) são amplamente utilizados por serem eficientes e com fácil modelagem dos resultados.^{19,20} Por se tratar do estudo de várias respostas, todas igualmente importantes, faz-se necessário utilizar de metodologia para o tratamento dos dados de forma a combinar as respostas, para obter uma condição compromisso que atenda ao maior número de respostas possível. A resposta global (MR) e a função desejabilidade são estratégias eficientes, comumente adotadas para esse fim.^{21,22}

Assim, o uso do BBD foi estudado para otimização das condições experimentais da floculação da borra oleosa utilizando a poliacrilamida como floculante, sendo os metais (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn) quantificados pela espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e as respostras foram tratadas utilizando a função desejabilidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é um combustível fóssil ainda muito importante para a economia mundial, e matéria prima de produtos como gasolina, querosene, óleo diesel, plástico, tintas, além de outros. Trata-se de um material heterogêneo e, devido a isso, sua composição pode variar de acordo com a localização e profundidade de cada poço.^{23,24}

O petróleo é composto basicamente de carbono e hidrogênio, podendo também conter pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio, enxofre, metais, entre outros. Os constituintes orgânicos do petróleo apresentam classes de compostos alifáticos (alcanos ramificados e não ramificados, cicloalcanos), aromáticos (benzenos, aromáticos policíclicos) e com heteroátomos N, O e S (piridinas, furanos).²⁴

Além dos orgânicos, há ainda a presença de metais no petróleo bruto, sendo os principais Ni, V, Fe e Na; os primeiros de ocorrência natural e os dois últimos provenientes da salmoura de co-produção. Além desses, há ainda elementos como Zn, Ti, Ca e Mg que se encontram adsorvidos na interface água/óleo atuando como estabilizadores da emulsão. E esses compostos inorgânicos são indesejados principalmente devido a problemas de contaminação nos processos, por exemplo, em catalisadores, que são usados para remoção de enxofre e nitrogênio, corrosão ou até mesmo afetando a qualidade dos produtos refinados.^{23,25}

No âmbito internacional, segundo o anuário estatístico da Agência Nacional de Petróleo (ANP) referente ao ano de 2017, a produção mundial de petróleo foi de 92,6 milhões de barris/dia. O Brasil aparece na 10ª posição com 2,7 milhões de barris/dia, um crescimento de 4,2% em comparação com o ano anterior; esse aumento se deve principalmente à elevada produção no pré-sal, que representou 49,1% de toda produção nacional. Em relação ao consumo de petróleo no mundo, o anuário de 2017 aponta um total de 98,2 milhões de barris/dia, aumento de 1,8% em relação à 2016.¹

Uma carga de aproximadamente 1,7 milhão de barris/dia foi processada pelo parque de refino nacional, redução de 4,9% em relação à 2016. Desse total, 68,6 mil

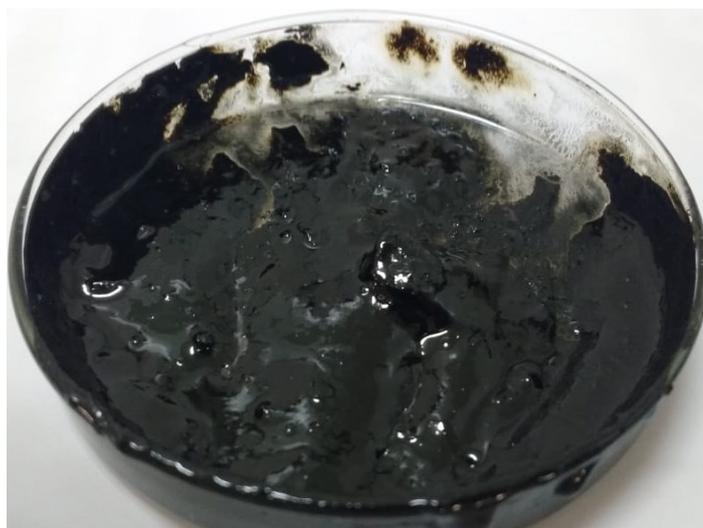
barris/dia foram de resíduos, que em comparação com o ano de 2016 apresentou um aumento de 3%. Sendo a geração de resíduos a maior problemática associada à extração de petróleo.¹

2.1.1 Resíduos gerados

Durante as etapas de perfuração, produção, transporte e refino do petróleo, são geradas grandes quantidades de resíduos, como fluido de perfuração, lodo de tanque, águas residuais de petróleo, entre outros.^{3,4} Esses resíduos possuem componentes orgânicos e inorgânicos, e o seu derramamento pode atingir águas subterrâneas e solos, acarretando em um sério problema ambiental.^{26,27}

Há ainda os resíduos oleosos, chamados borras de petróleo (**Figura 1**), que são uma emulsão de água/óleo em petróleo com uma fração inorgânica associada à presença de areia, e apresentam muitas vezes um aspecto pastoso. Além de óleo, sólidos e água, esses resíduos contêm altos teores de hidrocarbonetos de petróleo e compostos como benzeno, tolueno e metais potencialmente tóxicos. No geral, esses resíduos apresentam elevada viscosidade e o pH se encontra em torno de 6,5 a 7,5.^{3,28}

Figura 1. Borra oleosa utilizada para o estudo.



Fonte: o autor

Guimarães et al. (2015)²⁹ fizeram um estudo de caracterização da borra oleosa de petróleo, em que determinaram diversos fatores físico-químicos, orgânicos e inorgânicos do resíduo. O poder calorífico superior a volume constante que eles

obtiveram foi de 3229,25 kcal kg⁻¹, indicando que a borra é comburente e pode ser utilizada em tratamentos térmicos, e o pH encontrado foi de 6,80, levemente ácido.

Ainda de acordo com esses autores, as análises de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH's) indicaram a presença de substâncias como etil benzeno, naftaleno, p-xileno e entre outros. Dentre os metais presentes na amostra, foram encontrados cromo, bário, chumbo, arsênio e entre outros; que são elementos tóxicos e danosos à saúde. Por fim, eles determinaram a composição da borra oleosa em que cerca de 7% m m⁻¹ correspondem aos voláteis, 40% m m⁻¹ de umidade, 16,8% m m⁻¹ de cinzas e 36,2% m m⁻¹ de óleo.

A borra de petróleo é um resíduo que, além de seu potencial de periculosidade, gera custos para sua remoção e descarte; de modo que o descarte inadequado no meio ambiente pode atingir os solos resultando em modificações nas suas propriedades físicas e químicas.⁷ Como todo resíduo industrial, as borras oleosas devem ser classificadas quanto a periculosidade e inércia segundo as normas ABNT NBR 10004:2004. No Brasil, de acordo com o novo plano nacional de resíduos sólidos, há poucas diretrizes quanto ao que se fazer com o resíduo perigoso ao mesmo tempo que pretende-se incentivar novos tratamentos que possibilitem menor impacto ao meio ambiente.⁶

2.1.2 Formas de tratamento

Por se tratar de um resíduo potencialmente tóxico, faz-se necessário utilizar métodos apropriados para seu manejo. Dentre os processos já conhecidos e utilizados para o tratamento adequado desse resíduo, encontram-se métodos térmicos, físicos, químicos e biológicos.^{8,9}

Os processos oxidativos avançados são metodologias promissoras no tratamento de resíduos, Zhank et al. (2013) combinaram a reação Fenton com o uso do ultrassom no tratamento da borra³⁰; em contrapartida, Zhao et al. (2018) utilizaram a oxidação úmida para o tratamento de borra de petróleo³¹, essa técnica se mostra eficiente na remoção de compostos orgânicos tóxicos.

Koolivand et al. (2019) estudaram o processo de biodegradação com o intuito de degradar os TPH's presentes nos tanques de armazenamento de borra oleosa³²; Andrade et al. (2014) estudaram o tratamento da borra oleosa com cimento Portland

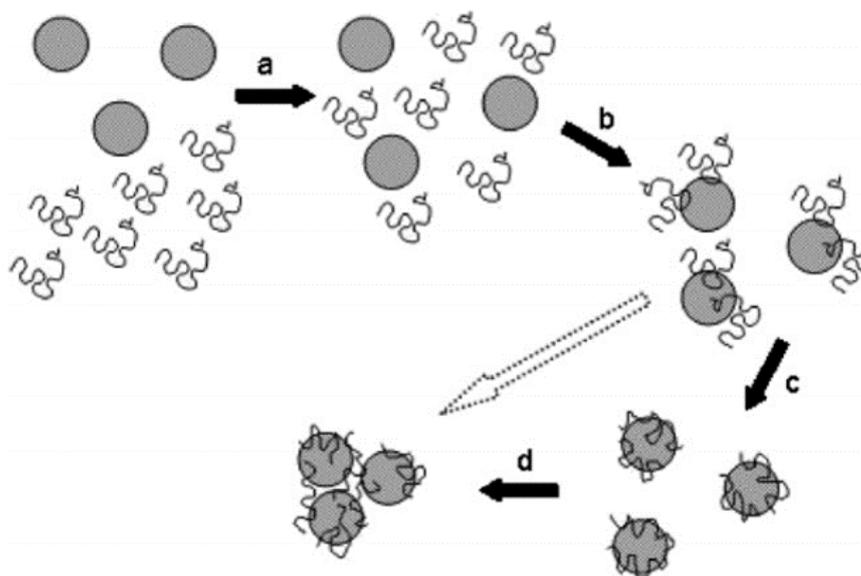
através da técnica de estabilização por solidificação, alcançando bons resultados de modo que os contaminantes ficaram aprisionados na matriz sólida.³³

Entretanto, muitos deles possuem elevado custo e não são completamente eficazes, com isso faz-se necessário a utilização de um método alternativo. A floculação se mostra uma interessante ferramenta de tratamento de resíduos, ampliando as possibilidades de gerenciamento deste tipo de resíduo sólido.

2.1.2.1 Floculação de resíduos

A floculação compreende a formação de flocos, a partir da aglomeração de partículas presentes no meio. Nesse processo ocorre uma etapa de agregação entre as partículas pela diminuição de suas cargas superficiais, seguido do desenvolvimento dos flocos e, por fim, a sua degradação,³⁴ o mecanismo mais difundido na literatura é apresentado na **Figura 2**.

Figura 2. Mecanismo de floculação de partículas suspensas no meio com o uso de polímeros.³⁵



Fonte: Bolto e Gregory (2007).

Para a eficiência do processo, é imprescindível a escolha adequada dos floculantes/coagulantes que serão utilizados; além disso fatores como a sedimentação dos flocos, volume de sedimentos, turbidez do sobrenadante, quantidade de remoção de poluentes e entre outros também são levados em consideração.^{16,34} A floculação já é um procedimento conhecido e aplicado,

principalmente quando se deseja aliar eficiência e baixo custo; sendo amplamente empregada em tratamento de água¹⁰, efluentes industriais, como resíduos da fábrica de papel e celulose^{12,36}, polímeros¹³, e entre outros rejeitos.^{37,38}

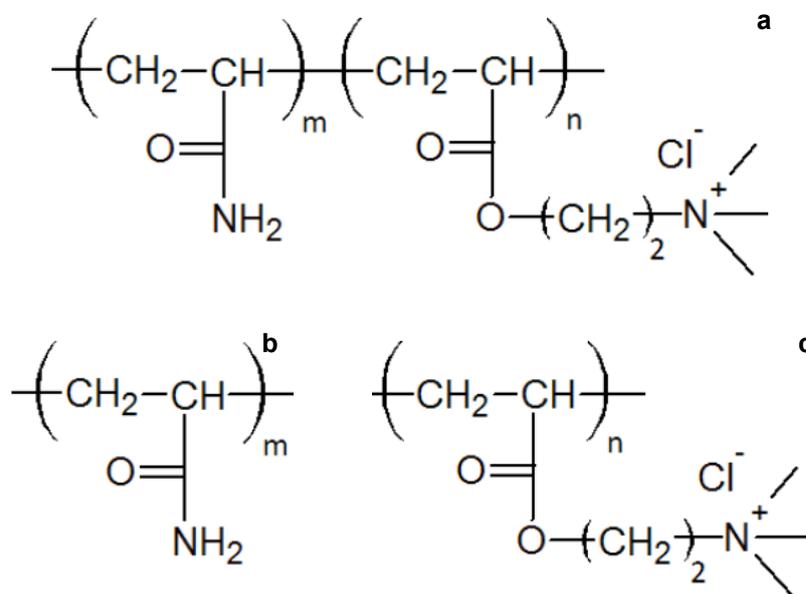
Dentre os principais flocculantes/coagulantes utilizados encontram-se sais como sulfato de alumínio, cloreto férrico, cloreto de poli-alumínio, além de polímeros orgânicos naturais e sintéticos. Os polímeros se destacam, principalmente, devido à sua elevada massa molecular, diversidade em estrutura (linear ou ramificada) e carga (catiônico, aniônico ou não-iônico). Os flocculantes poliméricos agem como pontes, de modo a juntar as partículas suspensas formando flocos que posteriormente podem ser retirados por sedimentação.^{15,16}

Polímeros derivados da poli(acrilamida) (PAM) são bastante utilizados como flocculantes devido, principalmente, à sua elevada massa molecular (superior à $1,0 \times 10^7$ g mol⁻¹) e tamanho dos flocos formados.^{17,39} Além da massa molecular e densidade de carga do polímero, outro fator importante no processo de floculação é a quantidade de flocculante adicionada. Para polímeros de alta massa molecular, é requerida uma baixa dose do polímero; no caso da PAM, por exemplo, a eficiência de floculação aumenta com a adição de maiores quantidades de polímero no meio até uma condição ótima.¹⁸

A PAM não iônica pode ser modificada através de uma copolimerização para se obter poli(acrilamidas) catiônicas (CPAM) ou aniônicas (APAM). Soares e Motta (2018)⁴⁰ sintetizaram uma série de possíveis flocculantes a partir da poli(acrilamida) com adição de diferentes grupos, conferindo assim diferentes características para o composto. Eles ainda citam as vantagens de cada polímero, como seriam os flocos formados e a finalidade para sua utilização.

É reportado que a CPAM se destaca devido à sua elevada eficiência de desidratação. Dependendo da substituição feita na PAM, algumas estruturas da sua forma catiônica podem ser encontradas. Dentre as formas comerciais mais comuns se destaca a estrutura referente à adição de um grupo quaternário como o cloreto de glicidil trimetil amônio à acrilamida (**Figura 3**), que é a possível estrutura do polímero utilizado como flocculante neste estudo.¹⁸

Figura 3. Representação da estrutura química da: **a)** PAM copolimerizada com grupo catiônico cloreto de glicidil trimetil amônio; **b)** monômero referente à PAM; **c)** grupo adicionado para modificação.¹⁸



Fonte: Adaptado de Vedoy e Soares (2015).

O preparo de amostras é sempre o maior desafio em uma metodologia analítica, devido a possibilidade de diferentes etapas compor o processo com diferentes fatores críticos que se avaliados separadamente podem não possibilitar a correta interpretação do fenômeno estudado. Os métodos quimiométricos neste sentido permitem uma maior observação dos fatores críticos, e suas interações, associados a um método de preparo de amostra.

2.2 PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

A otimização das variáveis experimentais é uma das partes mais trabalhosas e importantes de um trabalho científico, e por muitas vezes ela se dá de forma univariada, sendo monitorado um parâmetro por vez. Em contrapartida, tem-se a otimização multivariada que vem sendo cada vez mais utilizada, principalmente por apresentar vantagens como a possibilidade de observar a significância das variáveis estudadas, realização de menos experimentos, além de avaliar a interação entre as variáveis.^{19,20,41}

A aplicação da quimiometria na química analítica é muito ampla, podendo ser utilizada na otimização de um método de preparo de amostras, ou ainda na otimização de parâmetros instrumentais. Devido a sua vasta aplicação, uma

importante etapa da otimização multivariada é a escolha do planejamento utilizado, de acordo com as informações já conhecidas, número de variáveis estudadas e restrições experimentais.²¹

Os planejamentos em dois níveis, fatoriais completos ou fracionários, são utilizados na etapa de triagem, em que se pretende conhecer as variáveis estudadas e estabelecer sua significância. No planejamento fatorial completo todas as combinações das variáveis experimentais (k) são estudadas em dois níveis, sendo o número de experimentos igual a 2^k . Para se obter informações sobre o erro experimental, uma estratégia adotada é a repetição de experimentos no ponto central. No planejamento fatorial fracionário algumas variáveis não são diretamente estudadas, de modo que o número de experimentos nesse tipo de planejamento é menor e dado por 2^{k-x} , em que x é o número de variáveis não diretamente estudadas. Em comparação com o planejamento fatorial completo, o fracionário fornece menos experimentos, mas se perde em informação de algumas variáveis.^{41,42}

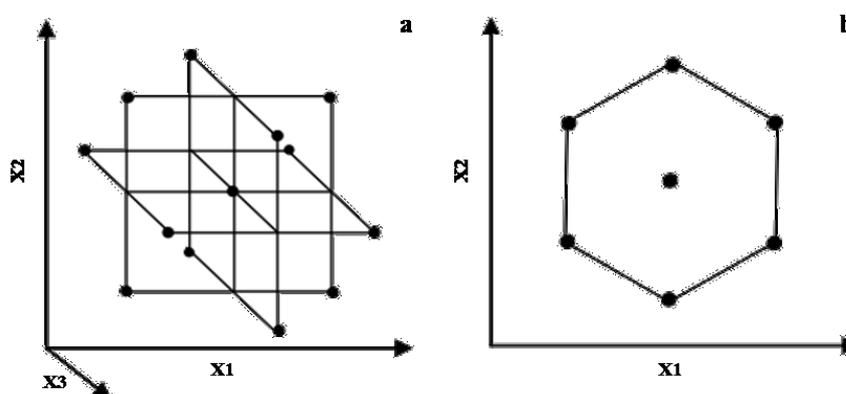
Uma vez que os fatores significativos para o estudo foram definidos, uma estratégia adotada é a utilização de planejamentos de metodologia de superfície de resposta (RSM) para otimização da condição experimental. Essa metodologia se destaca pela sua eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados.²⁰

A RSM é fundamentada em modelos matemáticos e estatísticos que utilizam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado, baseado no ajuste do modelo empírico com os dados experimentais. Dentre os planejamentos que utilizam a RSM se destacam o Box-Behnken e o Doehlert.^{19,20}

O BBD é baseado em planejamentos fatoriais incompletos de três níveis, se mostrando bastante eficiente, mas com menos experimentos que um planejamento fatorial completo em três níveis em que o número de experimento é 3^k . O número de experimentos do BBD é dado por $2k(k-1) + c_p$, sendo k as variáveis experimentais e c_p as replicatas do ponto central. Assim, comparando um planejamento fatorial completo em três níveis com o BBD, para 3 variáveis, o primeiro resultaria em 27 experimentos, enquanto que o BBD em 15. Esse planejamento é obtido com a combinação em três níveis dos parâmetros estudados, mas sem considerar as condições extremas (+1, +1, +1) e (-1, -1, -1). Os pontos do BBD estão dispostos nas arestas de um cubo, conforme mostra a **Figura 4a**.^{19,20,43}

Uma alternativa aos modelos de segunda ordem é o DD, que se destaca pela sua eficiência com um número reduzido de experimentos ($N = k^2 + k + c_p$). No DD os parâmetros são estudados em diferentes níveis, podendo assim obter mais informações do parâmetro que se julgar com maior significância. Para o caso de duas variáveis, por exemplo, os pontos experimentais se encontram nos vértices de um hexágono, assim um dos fatores é variado em 5 níveis, enquanto o outro em 3, **Figura 4b**.^{20,44}

Figura 4. Representação gráfica dos planejamentos experimentais **a)** BBD para estudo de três variáveis com ponto central; **b)** DD para estudo de duas variáveis com ponto central.²⁰



Fonte: Adaptado de Novaes et al. (2017).

2.2.1 Tratamento de dados multi-respostas

Após a execução do planejamento é obtida a resposta desejada, podendo esta ser concentração, absorvância, pH, entre outros. Mas há casos em que se deseja estudar mais de uma resposta, por exemplo otimizar um processo de modo a considerar vários analitos simultaneamente. Nesses casos, as respostas costumam ser combinadas de modo a escolher uma condição compromisso que atenda ao maior número de respostas possível. Dentre estas estratégias se destacam a resposta global (MR) e a função desejabilidade.²¹

A MR é uma função de tratamento de múltiplas respostas obtida matematicamente pelo somatório das respostas normalizadas em função do maior valor de cada resposta, de modo que as respostas normalizadas variam de 0 a 1.²² Portugal et al. (2007)⁴⁵ foram os primeiros a proporem essa forma de tratamento de dados ao desejarem obter uma condição simultânea de pré-concentração de íons chumbo e cádmio.

Tarantino et al. (2017) otimizaram as condições experimentais para 12 analitos (Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Se e Zn) usando a MR ao estudarem o uso de ácido diluído para digestão assistida por micro-ondas de amostra de arroz.⁴⁶ Santelli et al. (2012) também utilizaram a função MR para otimizar a separação e pré-concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb simultaneamente.⁴⁷

A função desejabilidade foi proposta por Derringer e Suich em 1980, e se baseia na conversão de cada resposta em uma escala adimensional de desejabilidades individuais (d_i); que variam de 0 a 1, ou seja, de um valor indesejável ao mais desejável, respectivamente. Com a média geométrica de d_i obtém-se a desejabilidade global (D), também variando de 0 a 1.⁴⁸ Assim sendo, o uso de ferramentas que permitam a maximização das múltiplas respostas em metodologias multielementares é algo extremamente interessante por permitir a obtenção matemática da condição compromisso para a metodologia que está sendo otimizada.

Após a etapa experimental, são necessárias ferramentas analíticas potentes para correta avaliação do processo em estudo, exigindo ampla exploração das diversas técnicas analíticas disponíveis.

2.3 ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Dentre as técnicas analíticas comumente utilizadas para determinação de elementos se destacam a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (F AAS), com atomização em forno de grafite (GF AAS) e geração química de vapor (CVG AAS)⁴⁹; a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)⁵⁰; espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Todas possuem elevada eficiência, no entanto a ICP-MS se destaca pela sua elevada sensibilidade e rapidez na determinação multielementar em níveis traço e ultra-traço.⁵¹

Em ICP-MS, a detecção dos elementos se dá na forma de íons positivos, e a configuração mais usual do espectrômetro de massas consiste em um sistema de geração, separação e detecção desses íons. A introdução das amostras, usualmente, é realizada por meio de soluções líquidas com a nebulização

pneumática e a ajuda de uma bomba peristáltica. A amostra é então nebulizada, formando um aerossol e as menores gotículas são direcionadas para o plasma, onde os elementos serão ionizados, sendo os íons transportados para um quadrupolo, em que são separados segundo a sua razão massa/carga, e então detectados.⁵²

O plasma é formado por um gás, normalmente argônio, que é parcialmente ionizado devido à aceleração dos elétrons pela bobina de rádio frequência. O quadrupolo é composto por quatro hastes metálicas hiperbólicas com cargas alternadas.^{52,53}

A principal desvantagem da técnica de ICP-MS é referente às interferências inerentes à técnica, separadas em dois tipos, espectral e não espectral. A primeira está relacionada principalmente às sobreposições isobáricas, formações de poliatômicos e íons de dupla carga, que podem causar o aumento do sinal analítico. Já as interferências não espectrais estão relacionadas aos efeitos da matriz, causando supressão ou aumento do sinal.⁵³

Considerando a influência das matrizes das amostras, outro fator importante referente à técnica é a necessidade de algum método de preparo da amostra. Em casos mais simples é feita uma diluição para introdução no equipamento, mas em alguns casos pode ser requerida algum tipo de digestão ou extração se a amostra for complexa, sólida ou viscosa. A digestão ácida assistida por micro-ondas é bastante utilizada, sendo normalmente empregada uma mistura de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio, por serem ótimos agentes oxidantes.^{54,55}

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Fazer uso de ferramentas quimiométricas para avaliar a capacidade do polímero catiônico poliacrilamida modificada, versão comercial, para reter contaminantes inorgânicos em amostras de resíduos oleosos gerados pela indústria do petróleo utilizando ICP-MS para quantificação dos metais.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conhecer as características da amostra de borra oleosa, quanto à concentração de metais e metaloides, através de uma análise quantitativa pela técnica de ICP-MS;
- Confirmar que o polímero trata-se de uma poliacrilamida modificada, através da espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial;
- Avaliar a influência de parâmetros na floculação, como massa de resíduo, concentração de polímero, temperatura e tempo de agitação;
- Otimizar as variáveis experimentais significativas advindas da triagem utilizando planejamento de superfície de resposta tipo BBD;
- Determinar a concentração de metais (^{27}Al , ^{138}Ba , ^{111}Cd , ^{59}Co , ^{53}Cr , ^{63}Cu , ^{69}Ga , ^{139}La , ^7Li , ^{24}Mg , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{88}Sr , ^{47}Ti , ^{51}V e ^{66}Zn) presentes na fração aquosa após o tratamento com o polímero;
- Otimizar as condições operacionais do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado utilizando RSM tipo DD;
- Avaliar a exatidão através de testes de adição/recuperação.

4 METODOLOGIA

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

A agitação das amostras foi feita com o agitador mecânico RW 20 digital da Ika (São Paulo, Brasil), à uma velocidade de aproximadamente 260 rpm. Para a digestão das amostras, foram utilizados os micro-ondas DGT 100 Plus da Provecto Analítica (São Paulo, Brasil) e mls 1200 mega da Milestone (Bérgamo, Itália). A quantificação de metais nas amostras foi feita pelo ICP-MS Elan 6000 da Perkin Elmer Sciex (Ontário, Canadá), utilizando a nebulização pneumática para introdução da amostra. Os parâmetros operacionais estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Parâmetros operacionais utilizados nas determinações dos metais por ICP-MS.

Cone <i>skimmer</i> e amostrador	Ni
Leituras por replicata	50
<i>Dwell time</i>	30 s
Potência de rádio frequência	1250 W
Voltagem de pulso	1200 V
Voltagem analógica	1825 V
Voltagem da lente iônica	9,75 V
Vazão de gás nebulizador	1,16 L min ⁻¹
Analitos	²⁷ Al, ¹³⁸ Ba, ¹¹¹ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵³ Cr, ⁶³ Cu, ⁶⁹ Ga, ¹³⁹ La, ⁷ Li, ²⁴ Mg, ⁶⁰ Ni, ²⁰⁸ Pb, ¹²¹ Sb, ⁸⁸ Sr, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V e ⁶⁶ Zn
Equações de correção	- 0,000901(¹³⁹ La) – 0,002838(¹⁴⁰ Ce) para ¹³⁸ Ba

A análise de infravermelho do polímero foi feita no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, do Departamento de Química da UFSC. Os espectros do polímero na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier por refletância total atenuada da Perkin Elmer Spectrum 100, com cristal de ZnSe (45°) e um detector TGS (*triglycine sulfate*), na região de 4000 a 600 cm⁻¹. As medidas das amostras foram corrigidas pelo espectro do branco que foi registrado somente com background feito com ar ambiente, ou seja, sem

nada sobre o cristal e posteriormente subtraído do espectro da amostra. A temperatura da sala encontrava-se em torno de 25 °C.

As análises térmicas foram feitas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Foi utilizado um analisador termogravimétrico modelo TGA-50 da Shimadzu, com aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C, com atmosfera de nitrogênio 50,0 mL min⁻¹ e célula de platina. Foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-50 da Shimadzu, com atmosfera de nitrogênio 50,0 mL min⁻¹ e célula de alumínio; para a corrida foi programado aquecimento de 10 °C min⁻¹ de -80 a 230 °C.

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Todas as soluções aquosas foram feitas com água deionizada purificada pelo sistema PURELAB Ultra (Elga) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm. Ácido nítrico PA 65% (m m⁻¹) (Reatec, Paraná, Brasil), ácido clorídrico PA 37% (m m⁻¹) (Neon, São Paulo, Brasil) e ácido fluorídrico PA 50% (m m⁻¹) (Química Moderna, São Paulo, Brasil) foram destilados em sistema sub-boiling de quartzo (Kürner, Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), ácido bórico PA 99,5% (m m⁻¹) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), peróxido de hidrogênio PA 35% (m m⁻¹) (Neon, São Paulo, Brasil). Para a curva de calibração foi usado um padrão multi-elementar contendo Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn à uma concentração de 1000 mg L⁻¹ para ICP (Merck, Hessen, Alemanha).

O polímero catiônico poliacrilamida de alta massa molecular e as amostras de borra oleosa utilizada foram disponibilizados por uma empresa do ramo petroquímico. A borra oleosa foi homogeneizada, particionada e armazenada em geladeira à 8 °C.

Todos os materiais utilizados foram submetidos ao procedimento de limpeza em solução de Extran por 48 horas lavados e em seguida foram imersos em solução de HNO₃ (20% v v⁻¹) por 48 horas, lavados com água deionizada e então colocados para secar em capela de fluxo laminar. Por se tratar de um resíduo sólido potencialmente tóxico e perigoso, durante todo o estudo foram utilizados os equipamentos de proteção individual (EPI) como jaleco fabricado em algodão e máscara respiratória facial; além disso o sistema de exaustão foi mantido ligado durante o período de manuseio com o material.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Antes da aplicação das ferramentas quimiométricas, foi feito um estudo univariado de modo que um volume de 50,0 mL de diferentes concentrações de polímero (0,001, 0,0025, 0,01, 0,025 e 0,05 % m v⁻¹) foram colocadas em contato com 1,0 g de borra e agitadas por 30 min com agitador magnético.

Para o estudo multivariado, primeiramente foi feita uma triagem com um planejamento fatorial completo com ponto central em dois níveis, a fim de se obter a significância dos fatores estudados, sendo eles concentração de polímero, massa de resíduo, tempo de agitação e temperatura; esses fatores foram variados conforme níveis apresentados na **Tabela 2**. A velocidade de agitação e o pH do meio foram mantidos constantes durante os experimentos.

Tabela 2. Níveis utilizados no planejamento fatorial completo para triagem dos parâmetros.

Fator	Nível mínimo	Ponto central	Nível máximo
Concentração de polímero / (% m v ⁻¹)	0,0010	0,0105	0,0200
Massa de resíduo/g	5,0	15,0	25,0
Tempo de agitação/min	0	30	60
Temperatura/°C	20	40	60

Na sequência optou-se pelo planejamento de metodologia de superfície de resposta sendo utilizado o BBD para estudar a concentração de polímero (0,001 a 0,021 % m v⁻¹), massa de resíduo (5,00 a 45,0 g) e tempo de agitação (0 a 30 min). Por se ter dúvidas com relação ao tempo de agitação, foi feito um outro BBD para otimizar os fatores significativos na remoção dos contaminantes inorgânicos; os fatores e níveis estudados neste planejamento encontram-se na **Tabela 3**. Ambos planejamentos foram feitos em duplicata.

Tabela 3. Níveis dos fatores estudados no planejamento Box-Behnken para otimização experimental.

Fator	Nível mínimo	Ponto central	Nível máximo
Concentração de polímero / (% m v ⁻¹)	0,010	0,030	0,050
Massa de resíduo/g	2,0	6,0	10,0
Tempo de agitação/min	10	20	30

O tratamento dos dados foi feito utilizando o software Statistica 13, versão disponível na plataforma da UFSC até 2018/02 (Statsoft, Tulsa, EUA). A função desejabilidade foi aplicada aos resultados obtidos para os metais a fim de maximizar a resposta compromisso para a metodologia de remoção dos metais dos resíduos oleosos.

Cada experimento foi feito seguindo o processo de homogeneização da borra oleosa para então ser pesado em um béquer, em seguida foram adicionados 50,0 mL da solução do polímero nas concentrações estudadas e então colocado para agitar no agitador mecânico de modo que o tempo foi monitorado. Com a agitação observa-se a aglutinação do resíduo, sendo separada a fração aquosa para digestão e posterior análise pela ICP-MS.

4.4 DETERMINAÇÃO DOS ANALITOS

Para quantificação de metais por ICP-MS foram feitas digestões ácidas tanto para as frações aquosas quanto para a borra oleosa em forno de micro-ondas com base nos métodos EPA 3051A e 3052. Para a fração aquosa foram utilizados 10,0 mL da amostra, 2,00 mL de HNO₃ e 1,00 mL de H₂O₂; o programa de potência utilizado está apresentado na **Tabela 4**. Para a digestão da borra oleosa foram utilizados 0,100 g da amostra, 5,00 mL de HNO₃, 1,50 mL de HCl, 1,00 mL de H₂O₂, 0,500 mL de HF e submetido ao programa de potência da **Tabela 5**, ao término da digestão foram adicionados 0,500 g de H₃BO₄, para remoção de fluoretos, e novamente aplicado o programa da **Tabela 5**.

Tabela 4. Programa de potência usado no forno de micro-ondas para digestão das frações aquosas após contato com a borra de petróleo.

Tempo/min	Potência/W
1	250
1	0
4	250
4	400
4	600

Tabela 5. Programa de potência usado no forno de micro-ondas para digestão da borra oleosa sem tratamento com polímero.

Tempo/min	Potência/W
2	250
2	0
6	250
6	400
6	650
6	250

Foi preparada uma curva de calibração com um padrão multielementar em oito níveis, com concentrações em uma faixa de 0,500 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, contendo Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, La, Li, Mg, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn. Devido à complexidade da amostra e eventuais efeitos das propriedades físico-químicas do polímero, foi adicionado em todas as soluções 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Rh, como padrão interno.⁵⁶

4.5 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

Após a obtenção da otimização experimental, foi feito um experimento em triplicata do ponto ótimo para otimizar o espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado através de um DD para obter uma condição compromisso entre potência de rádio frequência (RF) e vazão de gás nebulizador (NGF). Sendo a RF variada em 3 níveis, apresentado na **Tabela 6**, e a NGF em 5 níveis, apresentado na **Tabela 7**. O tratamento dos dados foi feito através da MR.

Tabela 6. Níveis estudados para otimização de RF.

Fator	-0,866	0	+0,866
Potência de rádio frequência/W	1000	1200	1400

Tabela 7. Níveis estudados para otimização de NGF.

Fator	-1	-0,5	0	+0,5	+1
Vazão de gás nebulizador/L min ⁻¹	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4

4.6 AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO

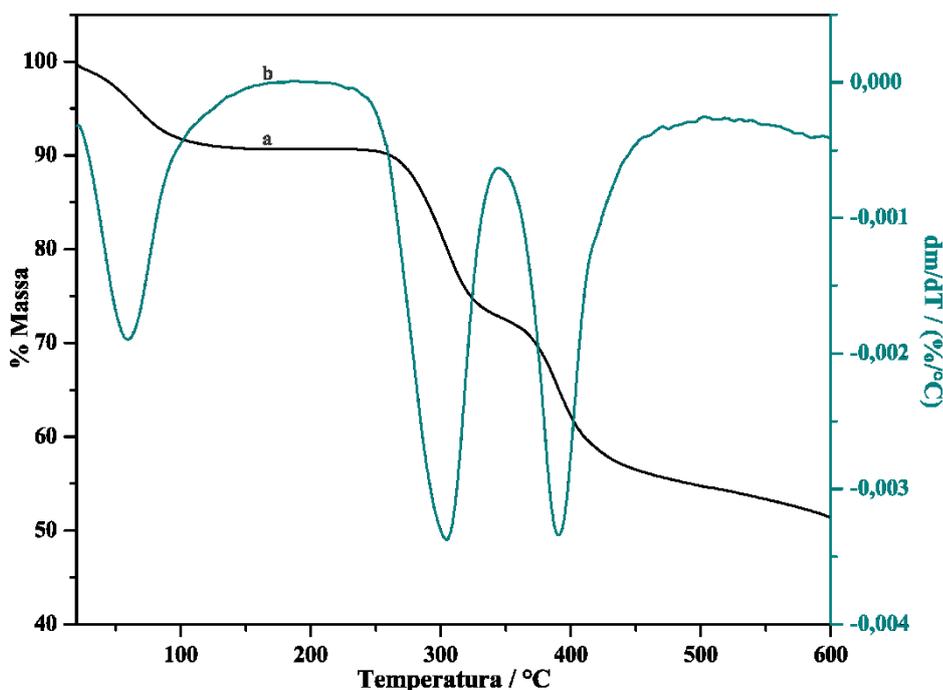
Após otimizações experimental e instrumental, foi realizado o teste de adição e recuperação para análise da exatidão, sendo adicionados 10,0; 20,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito nas amostras após a digestão e feita a determinação por ICP-MS. Foram também determinados os limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ) após 10 leituras do branco. Para todas as avaliações foi adicionado o Rh como padrão interno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 POLIACRILAMIDA: CONHECENDO O POLÍMERO

Foram feitos alguns estudos com a poliacrilamida modificada (PAM-M) utilizada como floculante no trabalho, para confirmar a sua estrutura. Assim, foi feita espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier modo de reflexão total atenuada (ATR) e análises térmicas como análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Figura 5. Curvas de **a)** TGA e **b)** DTG para a PAM-M. Condições experimentais: massa da amostra = 5,893 mg; atmosfera de nitrogênio.



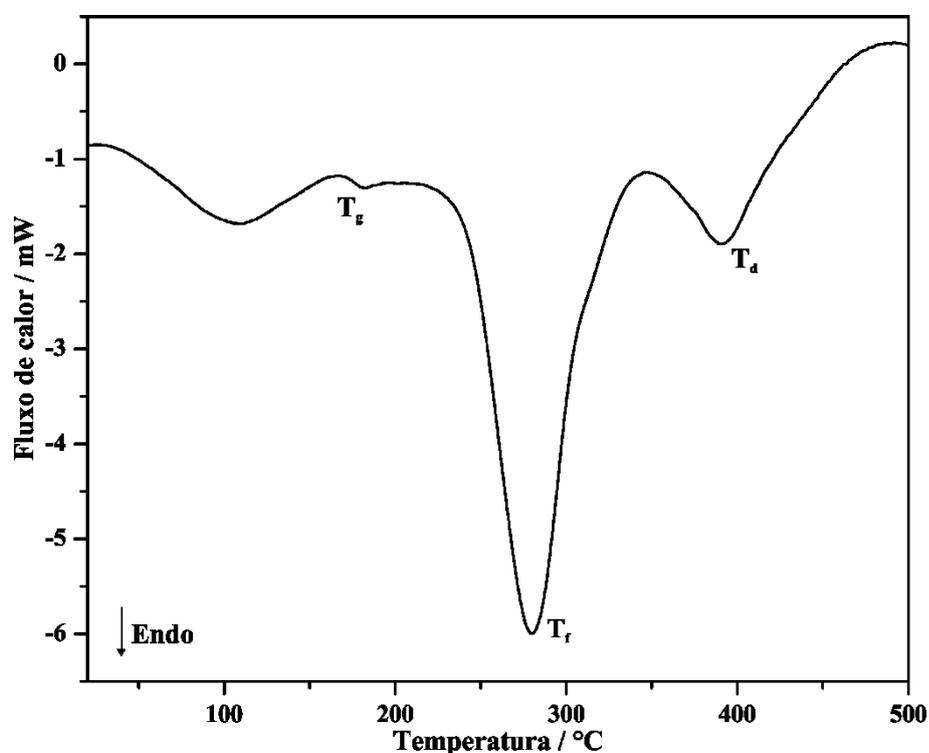
Analisando as curvas de TGA e termogravimetria derivada (DTG) da **Figura 5**, é possível observar a perda de aproximadamente 50% de massa, com três estágios térmicos em 59,44; 304,58 e 390,50 °C (**Tabela 8**). De acordo com Yang (2001)⁵⁷, a degradação térmica da poliacrilamida se dá em dois estágios, aproximadamente à 300 e 400 °C; assim, acredita-se que entre 32,34 e 94,67 °C a perda de cerca de 10% de massa é referente à evaporação de água que tenha sido absorvido pelo polímero, esse perfil também foi observado por Silva et al (2000)⁵⁸. O segundo estágio, com perda de 18% de massa pode estar relacionado à saída da amônia e

formação da imida e a última perda pode ser referente à degradação térmica da imida.⁵⁸

Tabela 8. Dados da degradação térmica da PAM-M a partir das curvas de TGA e DTG.

Estágio	T _{inicial} / °C	T _{final} / °C	Perda de massa / %
1°	32,34	94,67	9,27
2°	273,66	321,59	17,92
3°	366,15	417,61	18,31

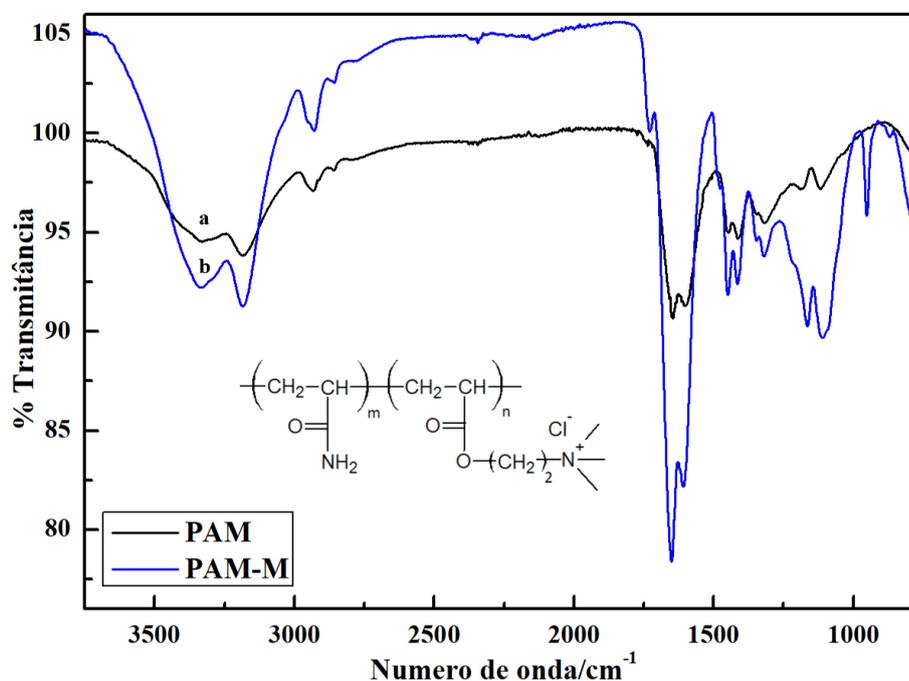
Figura 6. Curva de DSC para PAM-M. Condições experimentais: massa da amostra = 5,300 mg; atmosfera de nitrogênio.



Pela curva de DSC da **Figura 6**, observa-se a presença de alguns picos endotérmicos. O primeiro pico é possivelmente relacionado à perda de água, em correspondência com a primeira perda de massa observada na curva de TGA e DTG (**Figura 5**). Em 174,60 °C tem-se um ponto de inflexão referente à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero; assim em temperaturas inferiores a essa a PAM-M encontra-se em um estado rígido e acima dela em estado borrachoso.⁵⁹ O terceiro pico, em 241,21 °C, deve ser referente à temperatura de fusão (T_f) do polímero, por possuir características desse evento como o formato agudo e aparecer após a T_g.⁶⁰

Por fim, tem-se a temperatura de degradação (T_d) aproximadamente em 400 °C, corroborando com última perda de massa observada na **Figura 5**.

Figura 7. Espectros ATR dos polímeros **a)** poliacrilamida pura; **b)** poliacrilamida modificada.



O ATR foi feito tanto para a PAM-M quanto para a PAM pura, e o espectro é apresentado na **Figura 7**. Entre as bandas mais pronunciadas referentes à função amida, observa-se a presença de duas bandas próximas a 3250 cm⁻¹ referentes ao estiramento N-H, um pico estreito é observado próximo a 1690 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O, em 1550 cm⁻¹ uma banda forte que corresponde ao dobramento N-H do grupo NH₂ e em 1450 cm⁻¹ uma banda referente ao estiramento C-N, todas essas bandas referentes à amida primária. De modo que as diferenças mais significativas entre os espectros são observadas na **Figura 7b**, da PAM-M, com uma banda referente ao estiramento C-O de ésteres em aproximadamente 1100 cm⁻¹ e uma banda em 900 cm⁻¹ referente ao estiramento C-N de compostos alifáticos.^{61,62} Comparando os dois percebe-se a semelhança entre ambos espectros, confirmando assim que o polímero utilizado como floculante é uma poliacrilamida modificada.

Foi informado pela empresa que cedeu o polímero para o estudo, que tratava-se de uma poliacrilamida copolimerizada com um cloreto de amônio quaternário. De acordo com as análises térmicas, foi possível constatar que trata-se de uma poliacrilamida não podendo-se afirmar a modificação. No entanto, com o ATR

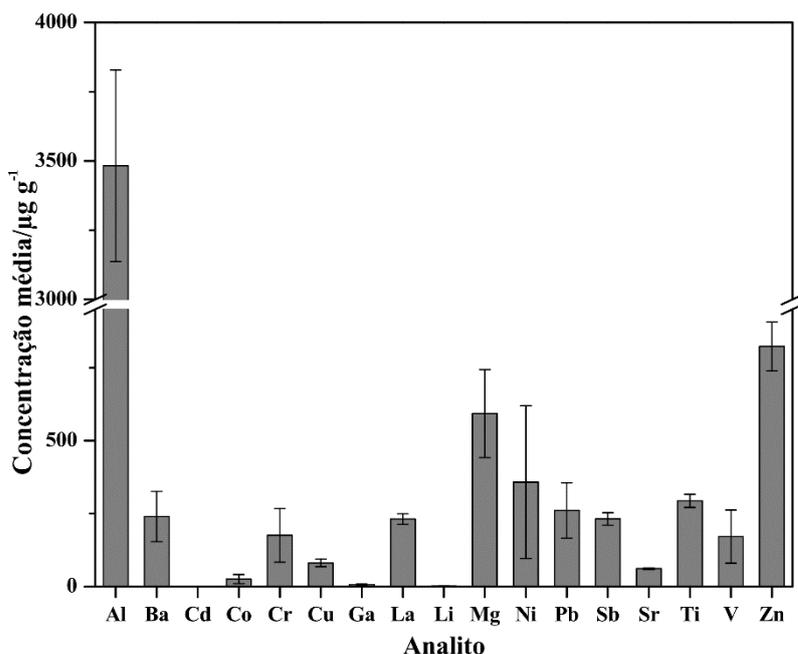
observa-se uma modificação da poliacrilamida pura que pode ser relacionado a um amônio quaternário.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS DO RESÍDUO

A fim de determinar quais os metais presentes na amostra de borra oleosa estudada e suas quantidades aproximadas, foi realizada uma análise semi-quantitativa pela técnica de ICP-MS para então definir os analitos que seriam avaliados quanto à sua remoção pela ação do polímero. A análise semi-quantitativa requer apenas que seja feita a leitura de um padrão multielementar de concentração conhecida, e ela foi escolhida por possibilitar uma varredura dos componentes de uma amostra em um curto intervalo de tempo. Com base nos resultados obtidos, os analitos escolhidos foram ^{27}Al , ^{138}Ba , ^{111}Cd , ^{59}Co , ^{53}Cr , ^{63}Cu , ^{69}Ga , ^{139}La , ^7Li , ^{24}Mg , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{88}Sr , ^{47}Ti , ^{51}V e ^{66}Zn , por apresentarem elevadas quantidades na borra.

Após a definição dos metais, foi realizada uma análise quantitativa e os resultados estão apresentados na **Figura 8** e de modo complementar na **Tabela 9**, com valores de desvio padrão (SD) e desvio padrão relativo (RSD).

Figura 8. Gráfico da análise quantitativa dos metais presentes na borra oleosa pela ICP-MS. (n = 5)



A quantificação mostra concentrações consideráveis de elementos poluentes danosos ao meio ambiente e à saúde presentes na amostra, como por exemplo Pb, Cr e Ba. Observa-se também elevadas concentrações de V e Ni, o que era esperado uma vez que esses metais estão presentes no petróleo bruto. Os altos valores de SD e RSD evidenciam a complexidade e heterogeneidade do resíduo.

Tabela 9. Média da concentração dos metais na borra de petróleo, com desvio padrão e desvio padrão relativo. (n=5)

Analito	Concentração		
	média dos analitos/ $\mu\text{g g}^{-1}$	SD	% RSD
Al	3483,225	345,82	9,9
Ba	239,679	86,28	36,0
Cd	0,372	0,04	11,2
Co	25,166	15,82	62,9
Cr	175,536	91,73	52,3
Cu	80,920	12,94	16,0
Ga	6,726	1,25	18,5
La	231,060	17,86	7,7
Li	1,764	0,17	9,7
Mg	592,858	150,68	25,4
Ni	357,813	261,62	73,1
Pb	260,564	94,95	36,4
Sb	231,527	21,25	9,2
Sr	61,017	3,03	5,0
Ti	293,530	22,45	7,6
V	170,808	91,33	53,5
Zn	822,645	83,52	10,2

5.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

De posse dos resultados da análise quantitativa referentes à borra, iniciaram-se os estudos para avaliação da poliacrilamida como floculante. Por ser um tipo de tratamento pouco explorado para esse tipo de resíduo, foi feito um estudo preliminar de modo univariado mantendo o tempo de agitação e a massa de borra constantes,

e variando a concentração de polímero. Os resultados da inspeção visual são apresentados na **Figura 9**.

Figura 9. Comparação visual entre os resultados obtidos ao colocar em contato com a borra oleosa 50,0 mL de: **a)** água; **b)** solução de polímero 0,001 % m v⁻¹; **c)** solução de polímero 0,0025 % m v⁻¹; **d)** solução de polímero 0,01 % m v⁻¹; **e)** solução de polímero 0,025 % m v⁻¹ e **f)** solução de polímero 0,05 % m v⁻¹. Condições experimentais: massa de resíduo = 1,0 g; tempo de agitação = 30 min.



Visualmente percebe-se a possível ação do polímero ao comparar o béquer em que foi adicionada água com os demais, visto que a fração aquosa está nitidamente mais suja no béquer referente à **Figura 9a**. Além disso, observa-se que com o aumento da concentração do polímero de 0,001 até 0,01 % m v⁻¹, **Figura 9b**, **9c** e **9d**, a solução fica mais límpida, mas ao continuar aumentando a concentração, **Figura 9e** e **Figura 9f**, a solução volta a ficar mais turva e com partículas dispersas no meio; provavelmente indicando o ponto de saturação da poliacrilamida. Essa observação é confirmada por Vedoy e Soares (2015)¹⁸ que explicam que o ponto ótimo de quantidade de polímero é encontrado quando o mesmo cobre parcialmente a superfície da partícula de resíduo, assim outras moléculas de polímero podem se adsorver na parte desocupada de modo que pode ocorrer a ligação entre polímeros de partículas diferentes, favorecendo assim uma floculação em ponte. De modo complementar, foi realizada uma análise semi-quantitativa das frações aquosas do estudo univariado, e os resultados são apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Resultados da análise semi-quantitativa do estudo univariado do contato entre a borra oleosa com diferentes concentrações de polímero.

Analitos	0%	0,001%	0,0025%	0,01%	0,025%	0,05%
	(m v ⁻¹)					
Concentração/ $\mu\text{g g}^{-1}$						
Ba	56,915	47,661	33,599	18,675	53,901	40,36
Cr	4,701	0	0	0	0,801	0
Ga	1,703	1,227	0,84	0,455	1,423	1,062
Co	4,136	2,379	1,872	0,619	1,625	1,31
Cd	0,11	0,132	0	0	0,028	0,054
Li	0,969	0,619	0	0,228	0,461	0,705
Pb	43,551	11,257	9,808	6,275	33,799	23,107
Cu	8,414	1,537	2,192	1,299	7,706	5,399
Al	819,472	159,159	122,283	93,15	339,294	333,41
La	11,909	3,290	3,591	1,569	12,154	8,223

Com os resultados observa-se que o polímero é capaz de reter os analitos impedindo a sua lixiviação para o meio. A análise semi-quantitativa corrobora com o observado na **Figura 9**, de modo que as concentrações dos analitos diminuí até a solução de polímero com concentração de 0,01% (m v⁻¹), sendo essa condição a melhor para praticamente todos os elementos avaliados, e em concentrações poliméricas maiores os valores dos analitos aumentam novamente. E a partir desses resultados foi elaborado o planejamento fatorial completo.

O planejamento foi executado submetendo massas de resíduos ao contato sob agitação com solução do polímero. Após os experimentos, os sobrenadantes foram separados, submetidos à digestão ácida para posterior quantificação por ICP-MS. Por serem muitos analitos estudados, foi utilizada a MR maximizada como resposta do planejamento, a fim de se obter uma mesma condição para todos os analitos estudados.²⁰ MR foi calculada pela expressão abaixo:

$$MR = \sum_{i=1}^{17} 1 - \left(\frac{[\text{Analito}]_i}{[\text{Analito}]_{\text{maior}}} \right)$$

Além disso, as concentrações de cada analito foram obtidas dividindo-se a concentração medida no equipamento pela massa de borra pesada em cada

experimento. Isso foi feito para que esse fator não cause tendência na interpretação dos dados, assim a massa não terá um peso maior no tratamento dos resultados. Para o estudo era importante avaliar a influência da massa no entanto, quanto maior a massa utilizada maiores as quantidades esperadas de analitos no meio. A **Tabela 11** apresenta o planejamento fatorial utilizado e a MR obtida.

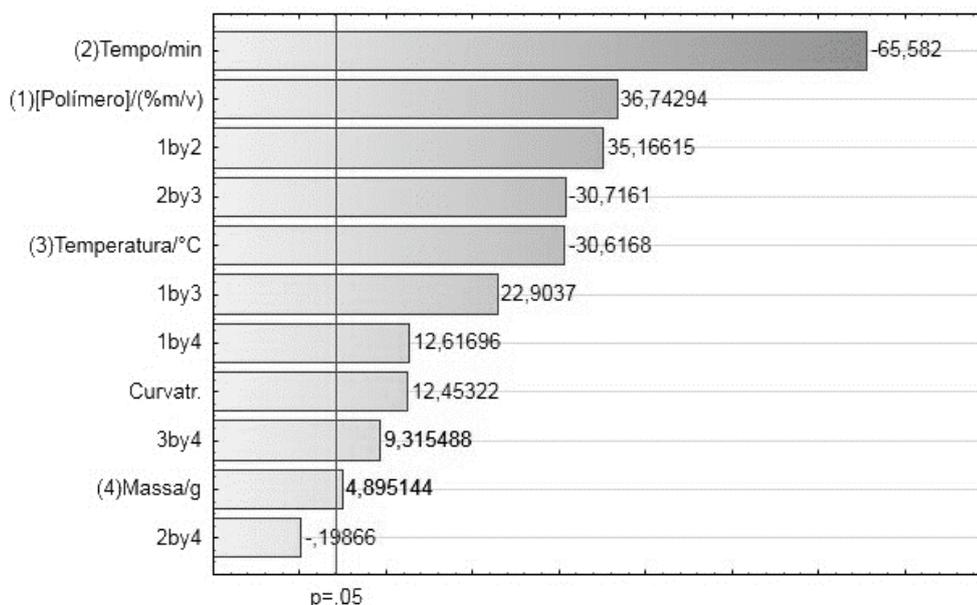
Tabela 11. Planejamento fatorial completo (1) $2^4 + 3c_p$ para triagem das variáveis considerando tempo de agitação, temperatura, massa de resíduo e a concentração de polímero.

Exp.	[Polímero]/ (%m/v)	Tempo/ min	Temperatura/ °C	Massa/ g	MR
1	0,0010 (-1)	0 (-1)	20 (-1)	5,0 (-1)	15,386
2	0,0200 (+1)	0 (-1)	20 (-1)	5,0 (-1)	14,898
3	0,0010 (-1)	60 (+1)	20 (-1)	5,0 (-1)	13,428
4	0,0200 (+1)	60 (+1)	20 (-1)	5,0 (-1)	13,178
5	0,0010 (-1)	0 (-1)	60 (+1)	5,0 (-1)	15,115
6	0,0200 (+1)	0 (-1)	60 (+1)	5,0 (-1)	15,458
7	0,0010 (-1)	60 (+1)	60 (+1)	5,0 (-1)	2,975
8	0,0200 (+1)	60 (+1)	60 (+1)	5,0 (-1)	10,892
9	0,0010 (-1)	0 (-1)	20 (-1)	25,0 (+1)	15,484
10	0,0200 (+1)	0 (-1)	20 (-1)	25,0 (+1)	15,868
11	0,0010 (-1)	60 (+1)	20 (-1)	25,0 (+1)	9,745
12	0,0200 (+1)	60 (+1)	20 (-1)	25,0 (+1)	14,414
13	0,0010 (-1)	0 (-1)	60 (+1)	25,0 (+1)	15,420
14	0,0200 (+1)	0 (-1)	60 (+1)	25,0 (+1)	15,674
15	0,0010 (-1)	60 (+1)	60 (+1)	25,0 (+1)	3,846
16	0,0200 (+1)	60 (+1)	60 (+1)	25,0 (+1)	13,930
17	0,0105 (0)	30 (0)	40 (0)	15,0 (0)	14,161
18	0,0105 (0)	30 (0)	40 (0)	15,0 (0)	13,899
19	0,0105 (0)	30 (0)	40 (0)	15,0 (0)	14,175

Como é possível perceber, o experimento 7, em que foi adicionada a menor concentração de polímero na menor quantidade de resíduo sob um maior tempo de agitação na maior temperatura, foi o experimento que apresentou menor valor de MR, ou seja, menor foi a eficiência de ação do polímero, pois mais analitos ficaram no sobrenadante. De posse dos resultados, foram obtidos os gráficos de Pareto para

o planejamento (**Figura 10**), em que é possível observar quais parâmetros e interações são significativos. A análise da variância (ANOVA) apontou mais de 87% de confiabilidade para o planejamento.

Figura 10. Gráfico de Pareto obtido com interação 2 a 2 entre as variáveis para o planejamento fatorial completo.



A avaliação do gráfico de Pareto para o planejamento fatorial mostra que todas as variáveis foram significativas. Observou-se ainda a significância da curvatura, ou seja, foi escolhido um bom intervalo de observação, de modo que quanto mais próximo dos valores máximos para a maioria das variáveis, melhores seriam os resultados em função da obtenção de um valor positivo de efeito da curvatura.

De acordo com o Pareto, os parâmetros mais significativos foram tempo e concentração do polímero. A concentração do polímero teve efeito positivo, significando que quanto maior a concentração do polímero melhor é a remoção dos analitos. O tempo foi o parâmetro mais significativo, com efeito negativo indicando que quanto menor o tempo de contato melhor a remoção dos analitos. A temperatura mostrou-se significativa com efeito negativo, o que indica que quanto menor a temperatura, mais próxima do nível mínimo avaliado no planejamento, melhor é a resposta de remoção dos analitos. A massa de resíduo também mostrou-se significativa sendo a variável com menor efeito, porém com efeito positivo indicando que quanto maior a massa de borra, menor a quantidade de analitos no meio o que indica que a normalização das respostas individuais pela massa foi

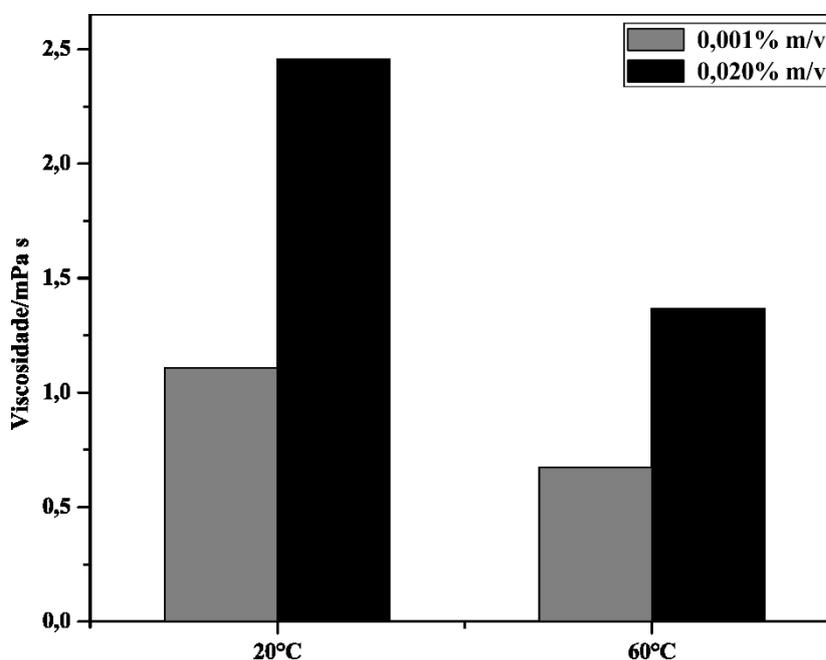
adequada não levando a falsas interpretações, no entanto essa resposta da massa pode indicar um efeito de saturação da ação o polímero requerendo melhor avaliação. Algumas interações foram significativas, principalmente as associadas a concentração do polímero e o tempo. Para se ter maiores informações sobre a influência da temperatura, foi feito um estudo reológico dos sobrenadantes.

Para a avaliação da viscosidade foi primeiramente obtida a densidade de cada sobrenadante e então medido o tempo de escoamento no viscosímetro de Stokes, e a viscosidade foi calculada combinando as equações da viscosidade cinemática (ν) e o resultado é apresentado na **Figura 11**.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \text{ e } \nu = K.t \quad \therefore \quad \mu = \rho.K.t$$

Em que ρ é a densidade, K é a constante do viscosímetro ($0,0335 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$).

Figura 11. Estudo da viscosidade do polímero nas condições experimentais extremas de temperatura e concentração.



Como esperado, observa-se que com a variação da temperatura ocorre uma variação na viscosidade do polímero; de modo que, com o aumento da temperatura há uma diminuição na viscosidade. Esse pode ser um fator importante com capacidade de explicar porque o aumento da temperatura diminui a eficiência do

encapsulamento, uma vez que menos viscoso, o polímero pode interagir menos com o resíduo podendo assim aumentar a quantidade de metais que se desprende para a parte aquosa.

5.4 PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN

Após análise dos resultados do planejamento fatorial em dois níveis, foi realizado um planejamento em três níveis com metodologia de superfícies de resposta e, assim, uma condição ótima de trabalho quanto à relação massa de resíduo, concentração de polímero e tempo. Então, foi retirada a temperatura, pois mesmo apresentando significância para o experimento, com efeito indicando que temperatura menores seria interessante para a resposta, a sua redução não é algo trivial, sendo assim a temperatura de execução dos experimentos foi fixada na mínima temperatura avaliada no planejamento anterior, que é a temperatura ambiente, assim sendo maior a aplicabilidade desta condição na situação dos tanques de tratamento nas refinarias. Para o novo planejamento também foi alterado o intervalo de dados, com base nos efeitos encontrados e a fim de melhorar os resultados.

Foi escolhido o planejamento do tipo Box-Behnken, de modo a avaliar a concentração de polímero, tempo de agitação e massa de resíduo, considerando a temperatura ambiente de 25 °C.

Para o tratamento dos dados foi feita novamente a normalização dos valores pela massa e calculada MR, sendo seu resultado apresentado na **Tabela 12** juntamente com o BBD utilizado.

Tabela 12. Planejamento Box-Behnken $3^2 + 3 + 3c_p$ para estudo das variáveis experimentais e respostas globais obtidas.

Exp.	[Polímero]/ (%m/v)	Tempo/ min	Massa/ g	MR rep 1	MR rep 2
1	0,011 (0)	0 (-1)	5 (-1)	15,445	14,276
2	0,011 (0)	30 (+1)	5 (-1)	14,331	10,963
3	0,011 (0)	0 (-1)	45 (+1)	16,330	16,684
4	0,011 (0)	30 (+1)	45 (+1)	8,520	12,015
5	0,001 (-1)	0 (-1)	25 (0)	15,388	16,261
6	0,001 (-1)	30 (+1)	25 (0)	2,525	8,354
7	0,021 (+1)	0 (-1)	25 (0)	16,394	16,811
8	0,021 (+1)	30 (+1)	25 (0)	14,956	12,869
9	0,001 (-1)	15 (0)	5 (-1)	6,139	2,281
10	0,001 (-1)	15 (0)	45 (+1)	8,480	11,439
11	0,021 (+1)	15 (0)	5 (-1)	11,459	14,142
12	0,021 (+1)	15 (0)	45 (+1)	15,162	15,565
13	0,011 (0)	15 (0)	25 (0)	14,485	12,860
14	0,011 (0)	15 (0)	25 (0)	14,633	12,542
15	0,011 (0)	15 (0)	25 (0)	14,508	13,422

De acordo com as respostas obtidas, os experimentos 3 e 7 apresentaram melhor eficiência de remoção dos metais com resposta próxima de 17, considerando a normalização da MR para 17 analitos, em que a condição comum de ambos experimentos foi o tempo de agitação. Com as respostas foram obtidos os gráficos de contorno (**Figura 12, 13 e 14**). A ANOVA apontou que 81% dos dados encontram-se ajustados ao modelo matemático obtido no planejamento.

Figura 12. Gráfico de contorno para a função MR, obtido com interações entre as variáveis massa de resíduo e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.

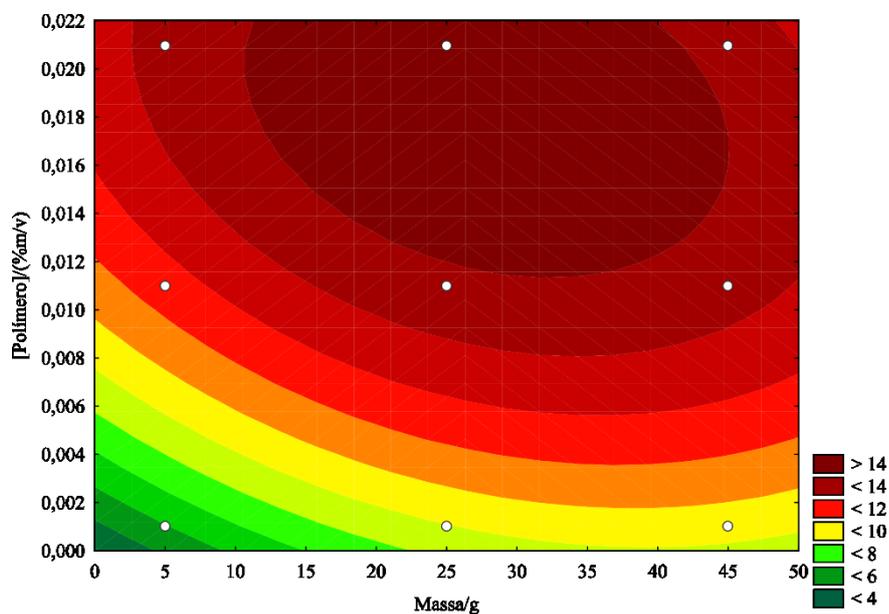


Figura 13. Gráfico de contorno para a função MR, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.

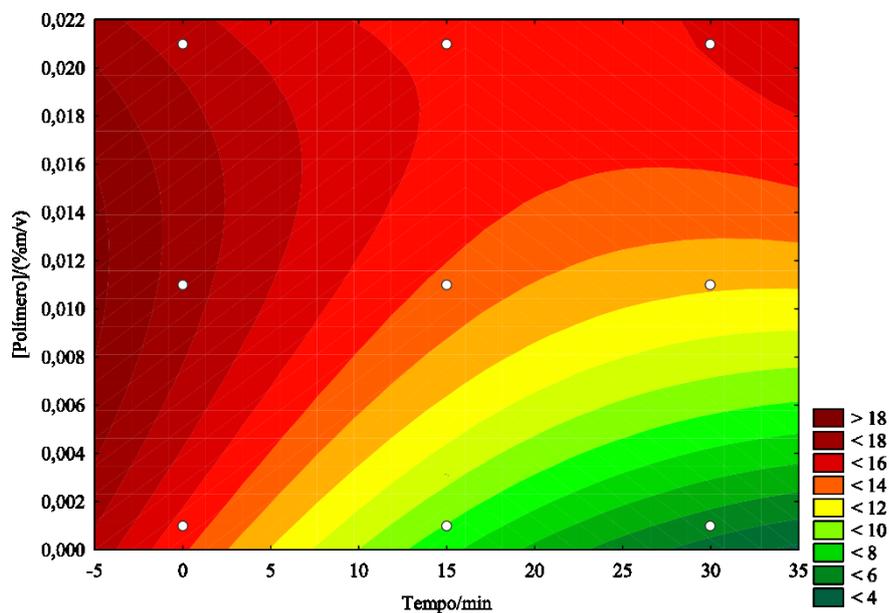
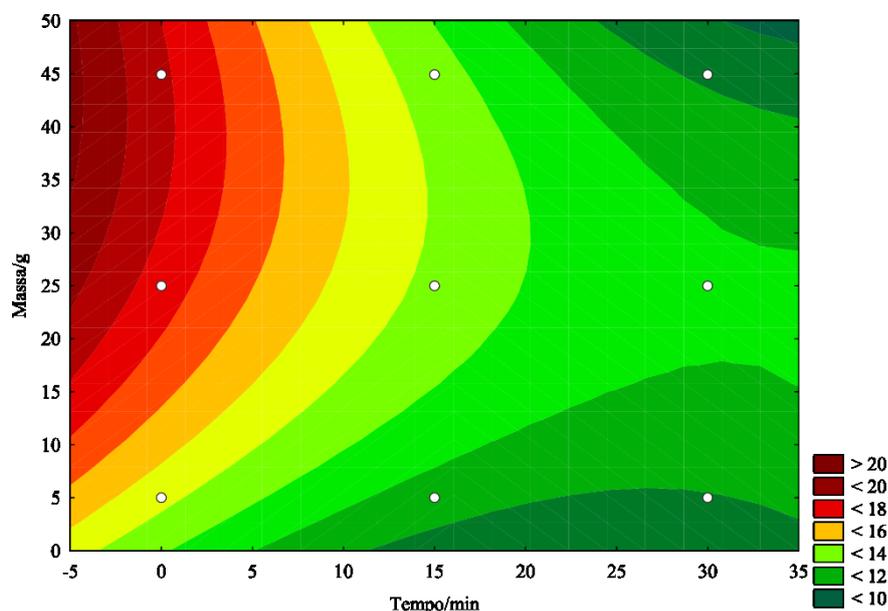


Figura 14. Gráfico de contorno para a função MR, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e massa de resíduo através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.



As superfícies de contorno geradas permitem através da inspeção visual observar a significância dos 3 parâmetros na eficiência de floculação do polímero para os analitos avaliados. Foi possível observar que as regiões de massas de resíduo intermediárias e maiores concentrações de polímero apresentam maiores taxas de eficiência de floculação. A relação massa de resíduo versus concentração de polímero encontrada no planejamento pela inspeção visual da superfície, aponta que a maior eficiência de encapsulamento dos analitos foi possível quando 25,0 g de resíduo é utilizada com um mínimo de $0,018\% \text{ m v}^{-1}$ de polímero. As superfícies mostram que quanto menor o tempo de agitação, melhor ação do polímero; mas na condição de 0 min apontada pelas superfícies praticamente não há interação do polímero com o resíduo, ou seja, sem agitação, sugerindo que possivelmente esta seja uma situação irreal e induzida a ser uma condição ótima.

Desse modo, optou-se por realizar um último planejamento, também do tipo Box-Behnken, mantendo as mesmas variáveis, uma vez que todas se mostraram significativas, e apenas ajustando os níveis de observação a fim de se obter uma condição experimental ótima. O tratamento dos dados foi feito utilizando a função desejabilidade maximizada e seu resultado é apresentado na **Tabela 13** juntamente com o BBD utilizado.

Tabela 13. Planejamento Box-Behnken $3^2 + 3 + 3c_p$ para otimização das variáveis experimentais e desejabilidades calculadas.

Exp.	[Polímero]/ (%m/v)	Tempo/ min	Massa/ g	D 1	D 2
1	0,03 (0)	10 (-1)	2 (-1)	0,000	0,560
2	0,03 (0)	30 (+1)	2 (-1)	0,000	0,678
3	0,03 (0)	10 (-1)	10 (+1)	0,821	0,947
4	0,03 (0)	30 (+1)	10 (+1)	0,975	0,983
5	0,01 (-1)	10 (-1)	6 (0)	0,807	0,966
6	0,01 (-1)	30 (+1)	6 (0)	0,555	0,766
7	0,05 (+1)	10 (-1)	6 (0)	0,813	0,207
8	0,05 (+1)	30 (+1)	6 (0)	0,696	0,000
9	0,01 (-1)	20 (0)	2 (-1)	0,000	0,000
10	0,01 (-1)	20 (0)	10 (+1)	0,931	0,860
11	0,05 (+1)	20 (0)	2 (-1)	0,000	0,000
12	0,05 (+1)	20 (0)	10 (+1)	0,867	0,900
13	0,03 (0)	20 (0)	6 (0)	0,929	0,832
14	0,03 (0)	20 (0)	6 (0)	0,961	0,840
15	0,03 (0)	20 (0)	6 (0)	0,566	0,883

Optou-se por utilizar a função desejabilidade para o tratamento das múltiplas respostas, pois ao avaliar os gráficos de contorno dos analitos de forma individual foi observado que alguns parâmetros eram significativos para uns analitos enquanto para outros não. Assim, foi obtida uma melhor combinação dos dados e então estabelecida uma condição ótima. Nessa função, cada concentração obtida após a normalização pela massa foi transformada em desejabilidade individual (d_i), que para a resposta maximizada foi calculada segundo a equação abaixo:

$$d = \begin{cases} 0, & \text{se } x = T \\ \left(\frac{T - x}{T - L} \right), & \text{se } L < x < T \\ 1, & \text{se } x = L \end{cases}$$

Em que T é o maior valor aceitável, L é o menor valor aceitável e x é a resposta monitorada. Foi então calculada a média geométrica dos valores de d_i e obtidos os valores da desejabilidade global (D), equação abaixo.⁶³

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m}$$

Em que m é o número de respostas estudadas. Com os resultados de D foram obtidos os gráficos de contorno (**Figura 15, 16 e 17**). A análise de variância para o modelo matemático é apresentada na **Tabela 14**.

Tabela 14. Análise de variância para o planejamento Box-Behnken.

Fator	SQ	gl	MQ	Valor F	Valor p
(1)Tempo (L)	0,0136	1	0,0136	0,242	0,629
Tempo (Q)	0,00628	1	0,00628	0,111	0,742
(2)Massa (L)	2,29	1	2,19	40,6	7.10⁻⁶
Massa (Q)	0,254	1	0,254	4,51	0,0486
(3)[Polímero] (L)	0,123	1	0,123	2,18	0,158
[Polímero] (Q)	0,310	1	0,310	5,51	0,0313
1L com 2L	0,000671	1	0,000617	0,0119	0,914
1L com 3L	0,00202	1	0,00202	0,0119	0,914
2L com 3L	7,7.10 ⁻⁵	1	7,7.10 ⁻⁵	0,00136	0,971
Falta de ajuste	0,259	3	0,0864	1,53	0,242
Erro puro	0,957	17	0,0563		
SQ total	4,17	29			

SQ = soma quadrática; gl = graus de liberdade; MQ = média quadrática

De acordo com a ANOVA, foram significativos os fatores massa linear e quadrático e concentração de polímero quadrático, pois os valores de p calculados foram menores que o valor de p crítico (0,05) para nível de confiança de 95%. Pode-se observar também que não houve falta de ajuste, seu valor de p (0,242) foi maior que p crítico, assim tem-se uma boa relação entre os valores esperados e os dados experimentais, sendo então o modelo válido.

Figura 15. Gráfico de contorno para a função D, obtido com interações entre as variáveis massa de resíduo e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.

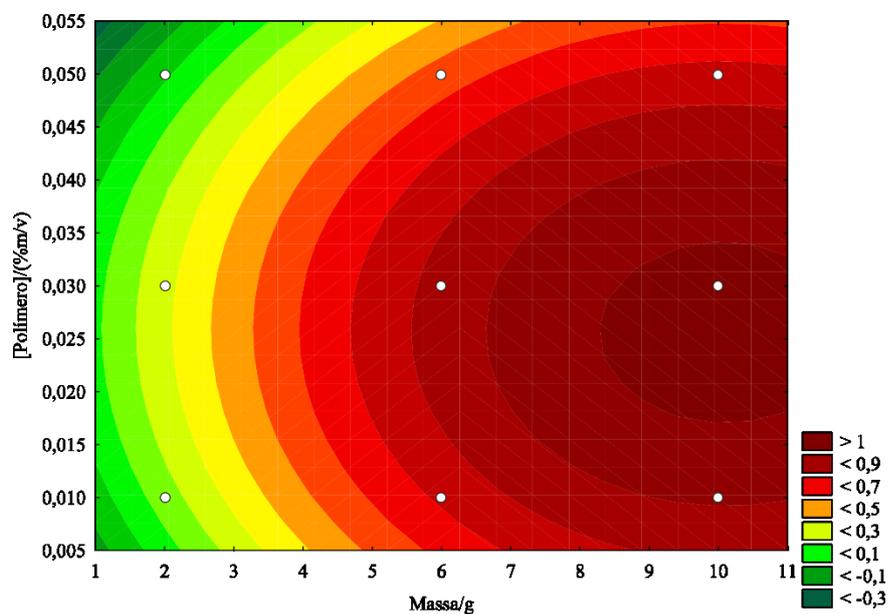


Figura 16. Gráfico de contorno para a função D, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e [polímero] através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.

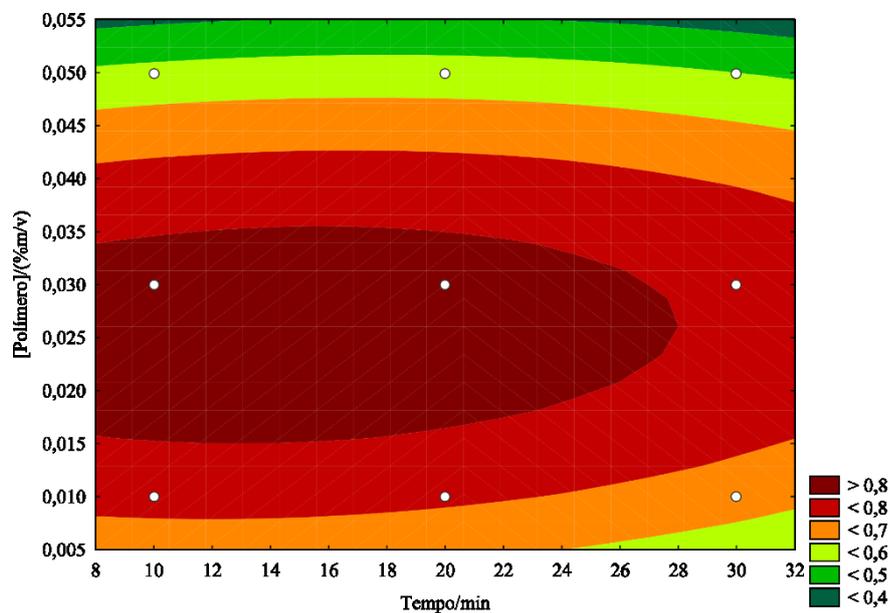
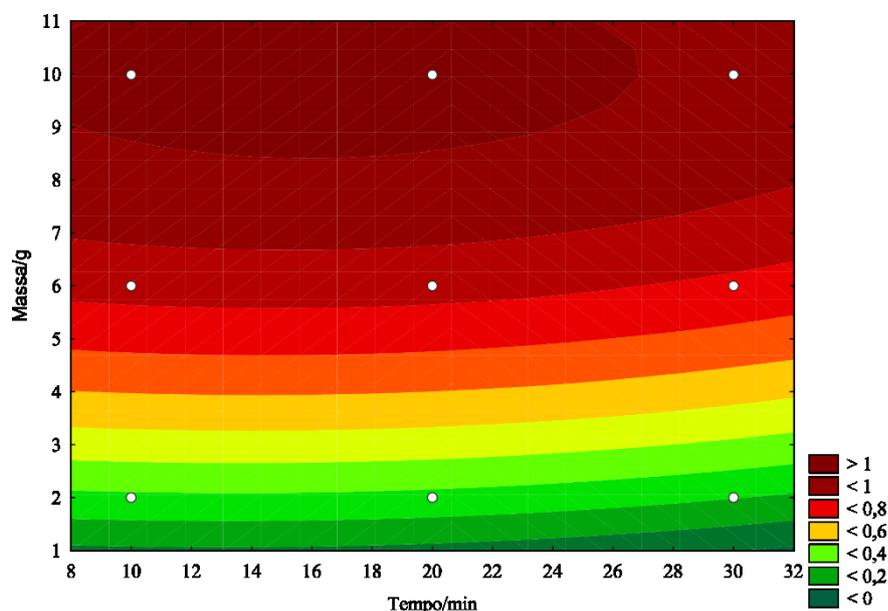


Figura 17. Gráfico de contorno para a função D, obtido com interações entre as variáveis tempo de agitação e massa de resíduo através do planejamento Box-Behnken. Condições experimentais: volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.



Pela inspeção visual dos gráficos de contorno tem-se que concentrações intermediárias do polímero, maiores massas de borra de petróleo e tempo de agitação intermediário são as condições que apresentam melhores resultados quanto á ação da poliacrilamida. Assim, o ponto ótimo experimental é obtido com uma massa de 10,0 g de borra, 0,0250 % m v⁻¹ de concentração do polímero durante 15 minutos de agitação.

O modelo matemático gerado com as estimativas dos efeitos referentes aos gráficos das **Figura 15 a 17** é:

$$D = 0,1025 [\text{polímero}]^2 + 0,0929 (\text{massa})^2 + 0,3780 (\text{massa}) + 0,555$$

Em que [polímero]² e (massa)² se referem à influência das variáveis quadráticas de concentração de polímero e massa de borra, respectivamente, e (massa) da variável linear da massa.

5.5 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

A otimização do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado foi feita após obtenção do ponto ótimo experimental, de modo a encontrar uma condição compromisso entre RF e NGF. E para isso, foi realizado um DD, tendo

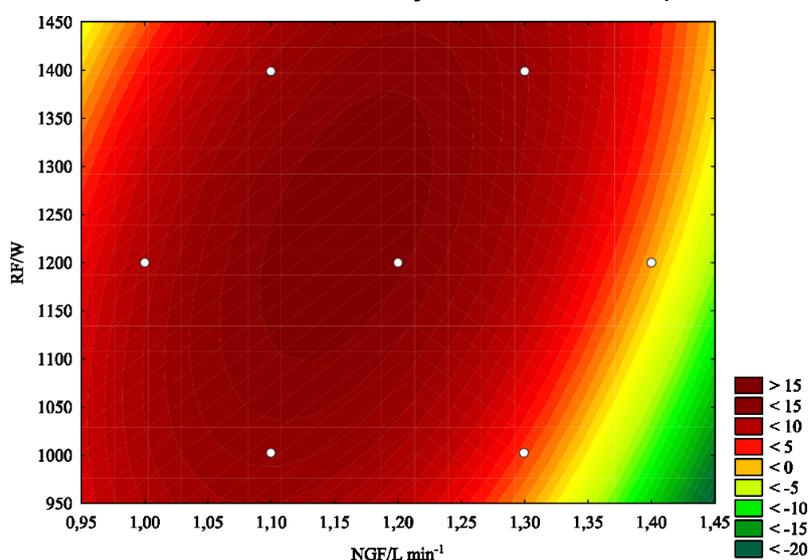
como resultado a intensidade do sinal para cada analito e então aplicada MR, **Tabela 15**.

Tabela 15. Planejamento Doehlert para otimização instrumental e respostas globais calculadas.

Exp.	NGF/L min ⁻¹	RF/W	MR 1	MR 2	MR 3
1	1,4 (+1)	1200 (0)	1,509	1,705	1,798
2	1,3 (+0,5)	1400 (+0,866)	10,514	10,684	10,996
3	1,0 (-1)	1200 (0)	8,722	8,880	8,727
4	1,1 (-0,5)	1000 (-0,866)	14,644	14,781	14,800
5	1,3 (+0,5)	1000 (-0,866)	1,844	1,901	1,944
6	1,1 (-0,5)	1400 (+0,866)	13,708	13,901	13,510
7	1,2 (0)	1200 (0)	14,908	15,250	15,205
8	1,2 (0)	1200 (0)	15,433	15,203	15,368
9	1,2 (0)	1200 (0)	15,154	15,298	15,333

É possível observar que a melhor condição instrumental encontra-se entre as replicatas do ponto central, isso também fica evidenciado nos gráficos de contorno abaixo (**Figura 18**). Segundo apontou a ANOVA, 95% dos dados se encontram ajustados ao modelo matemático sendo as duas variáveis significativas.

Figura 18. Gráficos de contorno para a função MR, obtidos com interações lineares e quadráticas além de interações 2 a 2 das variáveis através do DD para otimização instrumental. Condições experimentais: Tempo de agitação: 15 min; massa de borra = 10,0 g; [polímero] = 0,0250 % m v⁻¹; volume de solução = 50,0 mL; temperatura = 25 °C.



O gráfico mostra que a melhor condição instrumental se encontra no ponto central do planejamento. Uma vazão muito baixa de gás nebulizador pode fazer com que os analitos fiquem muito tempo no plasma, aumentando assim a ocorrência da dupla ionização dos mesmos, assim como vazão elevada faz com que os analitos sejam arrastados muito rapidamente, de modo que a ionização é incompleta. A RF está relacionada com a energia do plasma, assim baixos valores de RF dificultam a dissociação de óxidos, e altos valores de RF podem facilitar a dupla ionização.⁶⁴ O ponto ótimo referente à condição de compromisso obtido foi 1250 W de RF e 1,16 L min⁻¹ de NGF.

5.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS METAIS

Assim, com os dados das quantidades dos metais totais presentes na amostra de borra, foi possível obter a eficiência de retenção de metais pela poliacrilamida. De modo que, a concentração dos metais na borra representa 100% da quantidade de analitos e então subtraindo a porcentagem encontrada nos sobrenadantes de 100, tem-se a porcentagem de eficiência do polímero, de acordo com a equação abaixo.

$$\%Eficiência = 100 - \left(\frac{C_{sobrenadante} \cdot 100}{C_{total}} \right)$$

A concentração média dos analitos após o uso do polímero no ponto ótimo experimental, assim como a porcentagem da eficiência de remoção desses metais considerando a borra oleosa como 100% é apresentada na **Tabela 16**.

Tabela 16. Média das concentrações dos metais que foram desprendidos para a fração aquosa após aplicação do polímero na borra e porcentagem de eficiência da poliacrilamida.

Analito	Concentração média borra/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Concentração média fração aquosa/$\mu\text{g g}^{-1}$	% eficiência
Al	3483,225	1,440	99,959
Ba	239,679	0,203	99,915
Cd	0,372	0,000	99,977
Co	25,166	0,007	99,973
Cr	175,536	0,162	99,907
Cu	80,920	0,059	99,927
Ga	6,726	0,004	99,945
La	231,060	0,115	99,950
Li	1,764	0,003	99,827
Mg	592,858	5,968	98,993
Ni	357,813	0,131	99,963
Pb	260,564	0,174	99,933
Sb	231,527	0,000	100,00
Sr	61,017	0,173	99,716
Ti	293,530	0,016	99,995
V	170,808	0,538	99,685
Zn	822,645	1,882	99,771

Observa-se que após o uso do polímero restam no meio quantidades muito baixas dos elementos estudados, de modo que a poliacrilamida é capaz de reter mais de 98% dos metais, impedindo o seu desprendimento para o meio. Considerando a quantidade de elementos capazes de serem lixiviados em água, foi realizado cálculo similar porém agora considerando 100% a concentração de analitos presentes em água após contato com a borra (50,0 mL de água com 10,0 g de borra), e os resultados são apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17. Média das concentrações dos metais que foram despreendidos para a fração aquosa após aplicação do polímero em comparação com a quantidade de metais lixiviados da borra, e porcentagem de eficiência da poliacrilamida.

Analito	Concentração média borra + água/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração média fração aquosa após o uso da Poliacrilamida/ $\mu\text{g L}^{-1}$	% eficiência
Al	74555,811	690,074	99,074
Ba	1643,707	62,520	96,196
Cd	6,361	0,625	90,175
Co	142,255	3,126	97,803
Cr	1969,262	35,233	98,211
Cu	734,135	6,087	99,171
Ga	627,422	20,347	96,757
La	620,187	24,261	96,088
Li	34,945	1,376	96,062
Mg	7037,054	1369,796	80,535
Ni	2413,968	42,532	98,238
Pb	3680,865	73,003	98,017
Sb	128,570	1,823	98,582
Sr	476,153	39,202	91,767
Ti	1233,550	34,428	97,209
V	7652,364	193,564	97,471
Zn	25646,140	463,046	98,194

Os valores de eficiência de retenção dos analitos ficam na faixa de 80 a 100%, resultado que corrobora com a excelente atuação do polímero no tratamento deste passivo.

5.7 PARÂMETROS DE MÉRITO

A exatidão instrumental foi obtida pelo teste de adição e recuperação dos analitos estudados, de modo a avaliar a proximidade do valor medido do valor esperado. Não foi estudada a exatidão da metodologia, por ser uma amostra extremamente heterogênea e não haver material de referência certificado. Além disso, foram determinados LoD e LoQ, referentes às menores quantidades do analito detectadas e quantificadas, respectivamente. Os limites foram obtidos a partir

de 10 leituras do branco e calculado como 3 (Lod) e 10 (LoQ) vezes o desvio padrão dessas medidas e dividido pela inclinação da curva de calibração.⁶⁵ Por fim, foi calculado o coeficiente de determinação (R^2), indicando o ajuste dos dados à curva de calibração com faixa linear de 0,500 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.⁶⁶ Os resultados obtidos para essas avaliações são apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18. Parâmetros de mérito com resultados de recuperação após enriquecimento com 20,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito, limites de determinação e quantificação e coeficiente de determinação referente à faixa de 0,500 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analito	Recuperação/%	LoD/$\mu\text{g L}^{-1}$	LoQ/$\mu\text{g L}^{-1}$	R^2
Al	86 – 95	16	53	0,9997
Ba	105 – 109	0,03	0,09	0,9999
Cd	101 – 104	0,05	0,2	0,9999
Co	100 – 102	0,008	0,03	0,9999
Cr	104 – 115	1	3	0,9998
Cu	96 – 100	0,04	0,1	0,9999
Ga	101 – 104	0,01	0,03	0,9999
La	102 – 105	0,01	0,05	0,9951
Li	114 – 115	0,1	0,4	0,9999
Mg	83 – 125	0,4	1	0,9998
Ni	101 – 112	0,07	0,2	0,9999
Pb	104 – 108	0,02	0,06	0,9999
Sb	82 - 106	5	16	0,9991
Sr	105 – 109	0,03	0,1	0,9999
Ti	97 – 103	0,07	0,2	0,9999
V	98 – 102	0,05	0,2	0,9999
Zn	89 – 103	0,2	0,7	0,9999

É possível perceber bons resultados de recuperação, de modo que a maioria se encontrava na faixa entre 80 e 120%. Foram encontrados baixo limites de detecção e quantificação, o que já era esperado para a técnica. Ainda é possível constatar o ajuste dos dados à curva de calibração, com valores de R^2 muito próximos de 1.

6 CONCLUSÃO

A poliacrilamida catiônica modificada se mostrou eficiente quanto à remoção de contaminantes inorgânicos presentes em borras oleosas de petróleo através da floculação dessa amostra.

Através do planejamento em dois níveis utilizado para triagem das variáveis experimentais, observou-se a significância de todos os fatores (massa de resíduo, concentração de polímero, temperatura e tempo de agitação). De modo que a temperatura foi retirada do planejamento Box-Behnken por não ser fácil reduzi-la conforme indicava o gráfico de pareto. Assim, com o BBD todas as variáveis se mostraram significativas, sendo que a máxima eficiência de floculação é possível quando 10,0 g de borra é utilizada com 0,0250 % m v⁻¹ de polímero, durante 15 minutos de agitação.

A partir da determinação da amostra foram constatadas elevadas concentrações de metais potencialmente tóxicos como chumbo, bário, cromo, entre outros; ao comparar esses resultados com as concentrações obtidas nos sobrenadantes após o processo de floculação observou-se uma eficiência entre 98,99 e 100% quanto a remoção dos metais pelo polímero.

A otimização do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado através de um planejamento do tipo Doehlert apontou que a condição ótima instrumental é de 1,16 L min⁻¹ referente à vazão de gás nebulizador e 1250 W de potência de rádio frequência. E então nessas condições foi avaliada a exatidão instrumental, sendo recuperado entre 96 e 116% da quantidade de analito adicionada.

Por fim, através da espectroscopia de infravermelho e análises térmicas foi possível confirmar que o polímero utilizado trata-se de uma poliacrilamida modificada.

Novos estudos sobre a eficiência desse polímero em borras oleosas com características diferentes e também avaliação da estabilidade da floculação podem e devem ser realizados como perspectiva futura desses estudos. A utilização de outras técnicas, como espectroscopia por ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio, para confirmar a estrutura do polímero também é interessante. Outra sugestão para trabalhos futuros, é o estudo da combinação do uso da poliacrilamida catiônica modificada com um outro polímero aniônico para tentar obter ainda maior eficiência de retenção de metais.

REFERÊNCIAS

1. ANP - Agencia Nacional do Petróleo, G. N. e B. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis : 2018*. (2018). doi:ISSN 1983-5884
2. BRASIL, L. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. *Diário Of. da União* (2010).
3. Huang, Q., Mao, F., Han, X., Yan, J. & Chi, Y. Characterization of emulsified water in petroleum sludge. *Fuel* **118**, 214–219 (2014).
4. Johnson, O. A., Madzlan, N. & Kamaruddin, I. Encapsulation of petroleum sludge in building blocks. *Constr. Build. Mater.* **78**, 281–288 (2015).
5. Kriipsalu, M., Marques, M. & Maastik, A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation – flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. *Mater Cycles Waste Manag* 79–86 (2008). doi:10.1007/s10163-007-0188-7
6. ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). *Norma Brasileira ABNT NBR 10004: Classificação de Resíduos Sólidos*. (2004).
7. Johnson, O. A. & Affam, A. C. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environ. Eng. Res.* **24**, 191–201 (2018).
8. Egazar'yants, S. V. *et al.* Oil Sludge Treatment Processes. *Chem. Technol. Fuels Oils* **51**, 506–515 (2015).
9. Jinsheng, Z. & Minghua, Z. Perspectives on Recent Development in Oily Sludge Treatment. *Oxid. Commun.* **38**, 1813–1822 (2015).
10. Ma, J. *et al.* Drinking water treatment by stepwise flocculation using polysilicate aluminum magnesium and cationic polyacrylamide. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, 103049 (2019).
11. Sajid, M., Nazal, M. K., Ihsanullah, Baig, N. & Osman, A. M. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. *Sep. Purif. Technol.* **191**, 400–423 (2018).
12. Wang, J.-P., Chen, Y.-Z., Wang, Y., Yuan, S.-J. & Yu, H.-Q. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. *Water Res.* **45**, 5633–5640 (2011).
13. Sher, F., Malik, A. & Liu, H. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. *J. Environ. Chem. Eng.* **1**, 684–689 (2013).

14. Hripko, R., Vajihinejad, V., LopesMotta, F. & Soares, J. B. P. Enhanced Flocculation of Oil Sands Mature Fine Tailings Using Hydrophobically Modified Polyacrylamide Copolymers. *Glob. Challenges* **2**, 1700135 (2018).
15. Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A. & Yang, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Res.* **143**, 608–631 (2018).
16. Lee, C. S., Robinson, J. & Chong, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf. Environ. Prot.* **92**, 489–508 (2014).
17. Jiang, Z. & Zhu, J. Cationic polyacrylamide: Synthesis and application in sludge dewatering treatment. *Asian J. Chem.* **26**, 629–633 (2014).
18. Vedoy, D. R. L. & Soares, J. B. P. Water-soluble polymers for oil sands tailing treatment: A Review. *Can. J. Chem. Eng.* **93**, 888–904 (2015).
19. Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. & Escaleira, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* **76**, 965–977 (2008).
20. Novaes, C. G. *et al.* Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo. *Rev. Virtual Química* **9**, 1184–1215 (2017).
21. Vera Candiotti, L., De Zan, M. M., Cámara, M. S. & Goicoechea, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* **124**, 123–138 (2014).
22. Novaes, C. G. *et al.* A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchem. J.* **128**, 331–346 (2016).
23. Speight, J. G. *Handbook of petroleum product analysis.* (2002).
24. Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum/Fourth edition. Chemical industries* **114**, (1982).
25. Speight, J. G. *The chemistry and technology of petroleum.* (CRC press, 2014).
26. Ma, J. *et al.* Petroleum pollution and evolution of water quality in the Malian River Basin of the Longdong Loess Plateau, Northwestern China. *Environ. Earth Sci.* **66**, 1769–1782 (2012).
27. Fakhru'l-Razi, A. *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.* **170**, 530–551 (2009).
28. Hu, G., Li, J. & Zeng, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *J. Hazard. Mater.* **261**, 470–490 (2013).

29. Guimarães, A. K. V., Chiavone-Filho, O., Nascimento, C. A. O. do, Teixeira, A. C. S. C. & Melo, H. N. de S. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. *Eng. Sanit. e Ambient.* **21**, 265–274 (2016).
30. Zhang, J., Li, J., Thring, R. & Liu, L. Application of Ultrasound and Fenton's Reaction Process for the Treatment of Oily Sludge. *Procedia Environ. Sci.* **18**, 686–693 (2013).
31. Zhao, Y. *et al.* Treatment of oily sludge by two-stage wet air oxidation. *J. Energy Inst.* 1–7 (2018). doi:10.1016/j.joei.2018.08.006
32. Koolivand, A., Godini, K., Saeedi, R., Abtahi, H. & Ghamari, F. Oily sludge biodegradation using a new two-phase composting method: Kinetics studies and effect of aeration rate and mode. *Process Biochem.* **79**, 127–134 (2019).
33. Andrade, M. R. A., Brito, A. L. F. & Muniz, A. C. S. Tratamento da Borra Oleosa de Petróleo e Estudo Cinético do Processo de Estabilização por Solidificação. *Rev. Bras. Ciências Ambient.* **31**, 66–75 (2014).
34. Hogg, R. Flocculation and dewatering. *Int. J. Miner. Process.* **58**, 223–236 (2000).
35. Bolto, B. & Gregory, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Res.* **41**, 2301–2324 (2007).
36. Ahmad, A. L., Wong, S. S., Teng, T. T. & Zuhairi, A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chem. Eng. J.* **137**, 510–517 (2008).
37. Ajao, V., Bruning, H., Rijnaarts, H. & Temmink, H. Natural flocculants from fresh and saline wastewater: Comparative properties and flocculation performances. *Chem. Eng. J.* **349**, 622–632 (2018).
38. Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Hormi, O. & Niinimäki, J. Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chem. Eng. J.* **231**, 59–67 (2013).
39. Wang, H. F., Hu, H., Wang, H. J. & Zeng, R. J. Combined use of inorganic coagulants and cationic polyacrylamide for enhancing dewaterability of sewage sludge. *J. Clean. Prod.* **211**, 387–395 (2019).
40. Soares, J. & Motta, F. Using Polymer Reaction Engineering Principles to Help the Environment: The Case of the Canadian Oil Sands Tailings. *J. Braz. Chem. Soc.* **30**, 426–435 (2019).
41. Ferreira, S. L. C. *Introdução às técnicas de planejamento de experimentos.*

- Editora Vento Leste, Salvador* (2015).
42. Ferreira, R. F. T. & Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova* **29**, 338–350 (2006).
 43. Ferreira, S. L. C. *et al.* Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Anal. Chim. Acta* **597**, 179–186 (2007).
 44. Ferreira, S. L. C., Dos Santos, W. N. L., Quintella, C. M., Neto, B. B. & Bosquesendra, J. M. Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. *Talanta* **63**, 1061–1067 (2004).
 45. Portugal, L. A., Ferreira, H. S., dos Santos, W. N. L. & Ferreira, S. L. C. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* **87**, 77–80 (2007).
 46. Tarantino, T. B. *et al.* Microwave-Assisted Digestion Using Diluted Nitric Acid for Multi-element Determination in Rice by ICP OES and ICP-MS. *Food Anal. Methods* **10**, 1007–1015 (2017).
 47. Santelli, R. E. *et al.* Use of Functionalized Resin for Matrix Separation and Trace Elements Determination in Petroleum Produced Formation Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *ISRN Anal. Chem.* **2012**, 1–8 (2012).
 48. Costa, N. R., Lourenço, J. & Pereira, Z. L. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **107**, 234–244 (2011).
 49. Welz, B. & Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. (1999).
 50. Welz, B., Becker-ross, H., Florek, S. & Heitmann, U. *High-Resolution Continuum Source AAS*. (2004).
 51. Nelms, S. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*. (2005).
 52. Becker, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. (2007).
 53. Gray, A. L., Houk, R. S. & Jarvos, K. E. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. (Blackie Academic and Professional, 1992).
 54. Krug, F. J. & Rocha, F. R. P. *Métodos de preparo de amostras para análise elementar*. São Paulo: EditSBQ **572**, (2016).
 55. Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S. & Flores, E. M. M.

- Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. *Anal. Chim. Acta* **746**, 15–36 (2012).
56. Salin, E. D., Antler, M. & Bort, G. Evaluation of the simultaneous use of standard additions and internal standards calibration techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1498–1500 (2004).
 57. Yang, M. H. On the thermal degradation of poly(styrene sulfone)s. V. Thermogravimetric kinetic simulation of polyacrylamide pyrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 1540–1548 (2002).
 58. E Silva, M. E. S. R., Dutra, E. R., Mano, V. & Machado, J. C. Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide. *Polym. Degrad. Stab.* **67**, 491–495 (2000).
 59. Mano, E. B. & Mendes, L. C. *Introdução a Polímeros*. (2004).
 60. Ionashiro, M. *Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*.
 61. de Almeida Barbosa, L. C. *Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos*. (Ed. UFV, 2007).
 62. Silverstein, R. M. & Bassler, G. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. *Journal of Chemical Education* **39**, (ACS Publications, 1962).
 63. Pereira Filho, E. R. Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados. *São Carlos Edufscar* (2015).
 64. Thomas, R. *Practical Guide to ICP-MS*. (2004).
 65. McNaught, A. D. & Wilkinson, A. Compendium of chemical terminology. IUPAC recommendations. (1997).
 66. Rizzato Paschoal, J. A., Rath, S., da Silva Airoldi, F. P. & Reyes, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. *Quim. Nova* **31**, 1190–1198 (2008).