

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

MARIANA GOMES BRITTO ARAGÃO

**ADSORVENTES SINTETIZADOS A PARTIR DA BIOMASSA *MORINGA*
OLEIFERA LAM UTILIZADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE
PETRÓLEO**

São Cristóvão (SE)

2018

MARIANA GOMES BRITTO ARAGÃO

**ADSORVENTES SINTETIZADOS A PARTIR DA BIOMASSA *MORINGA*
OLEIFERA LAM UTILIZADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Coorientadora: Dra. Andréa Gonçalves Bueno de Freitas

São Cristóvão (SE)

2018

MARIANA GOMES BRITTO ARAGÃO

ADSORVENTES SINTETIZADOS A PARTIR DA BIOMASSA *MORINGA OLEIFERA*
LAM UTILIZADO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

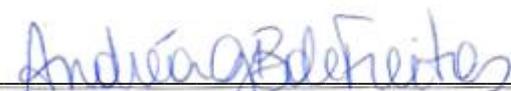
Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 27 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA



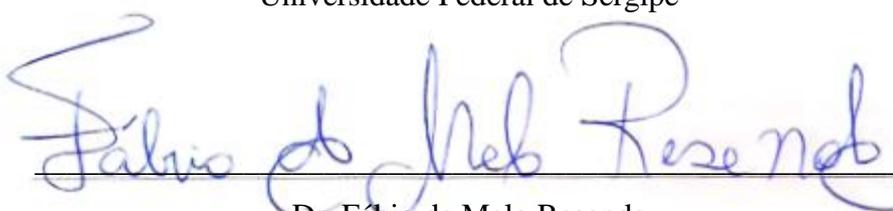
Dr. Gabriel Francisco da Silva – Orientador

Universidade Federal de Sergipe



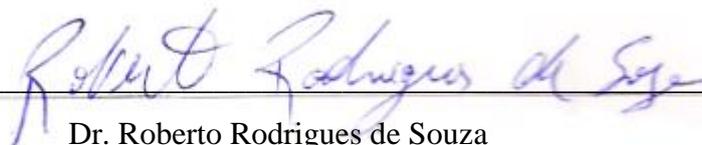
Dra. Andréa Gonçalves Bueno de Freitas – Coorientadora

Universidade Federal de Sergipe



Dr. Fábio de Melo Resende

Universidade Federal de Sergipe



Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Universidade Federal de Sergipe

RESUMO

A água produzida é um efluente com alto efeito de contaminação obtido nas indústrias petrolíferas. O descarte ou reuso inadequado deste efluente pode ser bastante prejudicial, causando diversos problemas ao meio ambiente ou linhas de produção. Com isso, é necessário tratamento específico desta água a fim de atender as demandas ambientais, operacionais e da atividade produtiva que a utilizará como insumo. Assim, este estudo visa o desenvolvimento de adsorventes a partir da *Moringa oleifera* Lam para a remoção de óleos e graxas por adsorção em regime batelada, objetivando adequar aos limites estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA nº 430 para o descarte desta água. Os adsorventes em estudo foram caracterizados por Teor de Cinzas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de cada um dos adsorventes. Foram realizados ensaios em batelada, variando a massa de adsorvente, e realizada a determinação de alguns parâmetros, como TOG, pH e turbidez. Este estudo demonstra que os experimentos de adsorção de óleos e graxas presentes na água produzida foram realizados com sucesso tanto para a utilização da vagem “*in natura*” da *Moringa oleifera* Lam e o carvão ativado produzido através desta biomassa, tendo um percentual de remoção de óleo na água produzida sintética de 91,19% com a vagem e de 99,92% com o carvão ativado e com água produzida sintética com base na real obteve um percentual de remoção de óleo de 97,91% com a vagem e de 99,10% com o carvão ativado. A capacidade máxima de adsorção encontrada para a vagem foi de 672,45 mg g⁻¹ e para o carvão ativado foi de 704,30 mg g⁻¹. Foram ajustados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados cinéticos, sendo que o modelo que melhor se ajustou aos dados para os dois adsorventes foi o de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção foram analisadas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados indicaram que a vagem foi bem representada pelo modelo de Freundlich, caracterizando-se como uma isoterma de característica favorável, com o fator de separação variando entre 0,62 e 0,71 e “n” igual 1,0377, e o carvão ativado se ajustou melhor ao modelo da isoterma de Freundlich e caracterizou uma isoterma favorável, com fator de separação variando entre 0,05 e 0,15 e “n” igual a 1,65. Conclui-se, então, que os bioadsorventes utilizados neste trabalho possuem excelente capacidade de adsorção para remoção de óleos e graxas na água produzida, sendo uma alternativa viável para a utilização deles no tratamento da água produzida.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluente; Carvão ativado; Bioadsorventes.

ABSTRACT

The produced water is an effluent with high contamination effect obtained in the petroleum industries. The disposal or improper reuse of this effluent can be very harmful, causing several problems to the environment or production lines. With this, it is necessary to treat this water specifically in order to meet the environmental, operational and productive demands that will use it as an input. So, this study aims at the development of adsorbents from *Moringa oleifera* Lam for the removal of oils and greases by batch adsorption, aiming to adapt to the limits established by CONAMA Resolution n° 430 for the disposal of this water. The adsorbents under study were characterized by Ash Content, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of each of the adsorbents. Batch tests were carried out, varying the mass of the adsorbent, and the determination of some parameters, such as TOG, pH and turbidity, was performed. This study demonstrates that the adsorption experiments of oils and greases present in the produced water were successfully carried out both for the use of *Moringa oleifera* Lam “*in natura*” pod of and the activated carbon produced through this biomass, having a percentage of oil removal in the synthetic produced water of 91,19% with the pod and 99,92% with the activated charcoal and with synthetic produced water based on the real obtained a percentage of oil removal of 97,91% with the pod and 99,10% with activated carbon. The maximum adsorption capacity found for the pod was 672,45 mg g⁻¹ and for the activated charcoal was 704,30 mg g⁻¹. The pseudo-first and pseudo-second order models were fitted to the kinetic data, and the model that best fitted the data for the two adsorbents was pseudo-second order. The adsorption isotherms were analyzed using the Langmuir and Freundlich models. The results indicated that the pod was well represented by the Freundlich isotherm model, characterized as a favorable isotherm characteristic, with the separation factor varying between 0,62 and 0,71 and “n” equal to 1,0377, and activated carbon was better adjusted to the Freundlich isotherm model and characterized a favorable isotherm, with a separation factor varying between 0,05 and 0,15 and “n” equal to 1,65. It is concluded that the biosorbents used in this work have excellent adsorption capacity for the removal of oils and greases in the produced water, being a viable alternative for their use in the treatment of the produced water.

KEYWORDS: Wastewater treatment; Activated carbon; Biosorbents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de ensaio batelada: ensaio em agitador magnético (a), ensaio com banho termostático agitado (b), ensaio em reator batelada encamisado (c).....	24
Figura 2 – Comportamentos possíveis de isotermas de adsorção	27
Figura 3 – Etapas da cinética de adsorção.....	30
Figura 4 – (a) Árvore da Moringa oleifera Lam; (b) Vagem; (c) Flores; (d) Semente com casca	38
Figura 5 – Fluxograma Experimental.....	41
Figura 6 – Representação esquemática do ensaio cinético de adsorção em batelada	46
Figura 7 – Carvão ativado obtido através da vagem da Moringa oleifera Lam	49
Figura 8 – Micrografias obtidas por MEV para a vagem “in natura”. Magnitude de 250x, 300 x, 350x e 1500x	50
Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV para o carvão ativado. Magnitude de 250x, 300 x, 350x e 1500x	51
Figura 10 – Micrografias obtidas por MEV para a casca de noz. Magnitude de 250x, 300 x, 350x e 1500x	51
Figura 11 – Espectro obtido por FTIR da vagem “in natura”	52
Figura 12 – Espectro obtido por FTIR do carvão ativado.....	53
Figura 13 – Espectro obtido por FTIR da casca de noz	53
Figura 14 – Percentual de remoção de TOG em relação a massa de vagem da moringa “in natura” na APS	54
Figura 15 - Percentual de remoção de TOG em relação a massa de carvão ativado na APS..	55
Figura 16 – Percentual de remoção de TOG em relação a massa de vagem e de carvão ativado na APSR	56
Figura 17 – Isotermas de adsorção a 25°C	57
Figura 18 – Cinética de adsorção para a vagem a 25°C	60
Figura 19 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a vagem.....	61
Figura 20 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a vagem.....	61
Figura 21 – Cinética de adsorção para o carvão ativado a 25°C	62

Figura 22 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o carvão ativado.....	63
Figura 23 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o carvão ativado.....	64
Figura 24 – Decaimento da turbidez da água produzida sintética para a vagem “in natura”..	65
Figura 25 – Decaimento da turbidez da água produzida sintética para o carvão ativado	66
Figura 26 – Monitoramento do pH para a vagem “in natura”	67
Figura 27 – Monitoramento do pH para o carvão ativado.....	67
Figura 28 – Curva de calibração do TOG	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)	15
Tabela 2 – Caracterização da água produzida no campo de petróleo em Carmópolis/SE	17
Tabela 3 – Dados de caracterização do óleo A.....	44
Tabela 4 – Rendimentos encontrados na literatura e obtido neste trabalho	48
Tabela 5 – Valores dos parâmetros da isoterma obtidos	58
Tabela 6 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais para a vagem.....	62
Tabela 7 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais para o carvão ativado.....	64
Tabela 8 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a vagem “in natura” utilizando a água produzida sintética.....	81
Tabela 9 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para o carvão ativado utilizando a água produzida sintética.....	83
Tabela 10 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a casca de noz utilizando a água produzida sintética.....	85
Tabela 11 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a vagem “in natura” utilizando a água produzida sintética com base na real	87
Tabela 12 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para o carvão ativado utilizando a água produzida sintética com base na real	88

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 GERAL	14
2.2 ESPECÍFICOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 ÁGUA PRODUZIDA	16
3.2 TRATAMENTOS DE ÁGUA PRODUZIDA	18
3.2.1 Flotação por ar dissolvido	19
3.2.2 Filtração.....	20
3.2.3 Coagulação/Floculação	20
3.3 ADSORÇÃO.....	21
3.3.1 Adsorção em batelada	23
3.3.2 Isotermas de adsorção	25
3.3.3 Cinética de Adsorção	30
3.3.4 Adsorventes.....	33
3.4 MORINGA OLEIFERA LAM.....	37
4 METODOLOGIA.....	41
4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
4.1.1 Preparação do meio adsorvente.....	41
4.1.2 Preparação do carvão ativado quimicamente	42
4.1.3 Caracterização dos meios adsorventes	42
4.1.4 Preparação da água produzida sintética e da água produzida sintética com base na real.....	43
4.1.5 Ensaio de adsorção	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	48
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	49
5.2.1 Teor de cinzas.....	49
5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	52
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	54
5.3.1 Efeito da massa de adsorvente na remoção de óleo da APS e APSR.....	54
5.3.2 Isotermas de adsorção	57
5.3.3 Cinética de adsorção.....	59
5.3.4 Análise da Turbidez	65

5.3.5 Monitoramento do pH	66
6 CONCLUSÃO	68
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE A	80
APÊNDICE B	81
APÊNDICE C	83
APÊNDICE D	85
APÊNDICE E	87
APÊNDICE F	88

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para a sobrevivência humana, pois além do seu consumo direto é utilizada nos processos industriais e agroindústria. O uso abundante deste recurso, nas últimas décadas, pela população humana, combinados a demanda crescente da indústria e da agricultura atrelado ao descarte inadequado, tem forçado à utilização racional da água do planeta.

A indústria do petróleo durante a realização das suas atividades de exploração e produção de petróleo gera efluente com alto efeito de contaminação resultante dos processos de separação (água/óleo) nas estações coletoras e de tratamento primário de óleo. Este efluente é denominado de água produzida e contém vários componentes orgânicos e inorgânicos, e as alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a reinjeção ou reuso.

O seu descarte inadequado pode poluir as águas superficiais e subterrâneas como também o solo, causando danos à flora e à fauna, devido aos vários elementos que a compõe. Assim como também, a sua reinjeção sem tratamento pode provocar diversos danos ao poço, como a deposição de sólidos insolúveis nos equipamentos, nas linhas de produção e até mesmo na própria rocha reservatório, causando danos como incrustações e corrosões, se ocorrer a formação de H_2S . Com isso, é necessário tratamento específico desta água a fim de atender as demandas ambientais, operacionais e da atividade produtiva que a utilizará como insumo.

No Brasil o órgão que atua estabelecendo normas ambientais é o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. A Resolução nº 430, no Art. 16º de 2011, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e o valor máximo de óleos e graxas é de até 20 mg L^{-1} . Além dos contaminantes oleosos, esta resolução também estabelece que o efluente deve ter pH entre 5 a 9, entre outros padrões de lançamento de efluente.

Com isso, diversos tipos de tratamentos de efluentes vêm sendo desenvolvidos e empregados para atender à indústria do petróleo, visando a remoção de óleos e graxas presentes na água produzida, com o intuito de reduzir os impactos ambientais e econômicos nesse setor, tornando este efluente adequado para descarte, reinjeção ou para consumo agrícola e industrial. Assim, é necessário o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento da água produzida com a utilização de meios alternativos, viáveis e inovadores, com o intuito de minimizar tais problemas.

O processo de adsorção é uma técnica utilizada para este tipo de tratamento, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais onde alguns são obtidos de

subprodutos da indústria e da agricultura. Deste modo, a bioadsorção tem despertado grande interesse industrial devido ao seu desempenho nos processos de separação e baixo custo de operação, podendo ser utilizada em conjunto com as técnicas já existentes, assim como também por ser considerada uma tecnologia emergente, ao substituir tecnologias de tratamento de efluentes convencionais.

Atualmente, a casca de noz tem sido utilizada para remover o óleo livre e sólidos suspensos da água produzida em indústrias petrolíferas e por ser um produto importado estão sendo realizadas pesquisas com biomassas regionais, visando o aproveitamento de resíduos. No Brasil são geradas toneladas de biomassa em virtude das atividades agrícolas. Estas biomassas podem ser usadas como adsorvente e as suas principais vantagens são a obtenção de matérias-primas de baixo custo, alta eficiência na remoção de contaminantes e minimização do uso de produtos químicos ou biológicos. Assim, a produção de adsorventes a partir de resíduos de processos industriais e agrícolas tem sido avaliada em diversas pesquisas, no intuito de otimizar o processo de adsorção.

O carvão ativado é um adsorvente amplamente utilizado no tratamento de efluentes e podem ser preparados a partir de diferentes precursores, dentre os quais podem ser citados os resíduos agroindustriais. Desta forma, surge o interesse em aplicar resíduos agrícolas para preparação de carvões ativados, visto que pode contribuir para a redução de custos de disposição deste material, além de reduzir os impactos ambientais causados pelo seu descarte.

A *Moringa oleifera* é uma planta de rápido crescimento e adaptada a diversos ecossistemas, desde climas tropicais marginais muito secos até regiões úmidas de alta altitude, além disso, possui capacidade de clarificar águas *in natura* (brutas) contendo impurezas e é utilizada no tratamento de água em todo mundo. As aplicações dessa planta são bem diversificadas, sendo utilizada nas áreas medicinais, gastronômicas, nutricionais, agrícola, cosméticos, farmacêuticas, além da utilização no tratamento de água e geração de energia, dentre outras. No tratamento de efluentes, ela se destaca devido as suas propriedades de coagulação, clarificação e adsorção em soluções aquosas na remoção de poluentes.

O potencial adsorvente da moringa, combinados com sua habilidade de crescer em condições extremas de clima e solo, motivaram o desenvolvimento do seu uso como meio adsorvente de água produzida em campo de extração de petróleo. A vagem da *Moringa oleifera* pode ser um resíduo obtido da extração da semente, que tem várias utilidades, com isso, é necessário um reaproveitamento. Portanto, também é uma matéria prima interessante para a produção de carvão ativado. Assim, este estudo visa o desenvolvimento de adsorventes através

da *Moringa oleifera* Lam para a remoção de óleos e graxas por adsorção em regime batelada, objetivando adequar aos limites estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA nº 430 para o descarte desta água.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Desenvolver adsorventes a base de *Moringa oleifera* Lam para o tratamento de água produzida de petróleo.

2.2 ESPECÍFICOS

- Produzir carvão ativado a partir da vagem da *Moringa oleifera* Lam;
- Caracterizar os meios adsorventes que serão utilizados, vagem da *Moringa oleifera* Lam e seu carvão ativado;
- Estudar a cinética e as isotermas de adsorção de óleo contido na água produzida em sistema operando em batelada utilizando a vagem da *Moringa oleifera* Lam e o seu carvão ativado;
- Analisar se os adsorventes estudados influenciam a turbidez e o pH da água produzida;
- Avaliar os meios adsorventes, derivados da *Moringa oleifera* Lam, quanto à eficiência na remoção do teor de óleos e graxas, utilizados no tratamento de água produzida com base nas Resoluções do CONAMA estabelecidas para o descarte de tal efluente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O petróleo é conhecido desde a Antiguidade, encontrado em poços com pouca profundidade. Era utilizado com fins medicinais; como lubrificante de equipamentos e armas e na calefação de embarcações; na forma de betume era usado no assentamento de tijolos, em vedações de muros e na pavimentação de estradas; nas guerras, era utilizado em batalhas navais como material inflamável, e no cerco de cidades e fortificações. O nome petróleo foi adotado na Roma Antiga e na Grécia com o significado de óleo de pedra ou óleo de rocha (MORAIS, 2013).

Existem diversas teorias sobre o surgimento do petróleo, porém, a mais aceita é que ele tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo sofrendo ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos (THOMAS, 2001).

O petróleo é uma mistura com alta complexidade, constituída por hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos policíclicos (resinas e asfaltenos), além de elementos traço de origem inorgânica. Um aumento destas parcelas menores diminui o valor do óleo cru. (SOUZA *et al.*, 2015; LUZ *et al.*, 2016). A Tabela 1 apresenta os principais constituintes do petróleo, com destaque para o alto percentual de carbono.

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: ARAÚJO *et al.*(2015)

De acordo com a sua origem, a composição química e as propriedades físicas do petróleo podem variar demasiadamente, e é devido a estas características que se encontram dificuldades para o tratamento de áreas contaminadas por tal (HEIDERSCHIEDT *et al.*, 2016).

As rochas que ocorrem naturalmente, nas formações subterrâneas, são geralmente permeadas por diferentes fluidos subterrâneos, como óleo, gás e água salgada. Para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que, após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica. Os hidrocarbonetos com menor densidade migram para locais de armadilha e deslocam parte da água salina da formação. Finalmente, as rochas do reservatório absorveram água salina e hidrocarbonetos (petróleo e gás) (THOMAS, 2001; SANTOS *et al.*, 2014).

Os processos de produção de petróleo – extração, transporte e refino – geram águas residuárias como efluente. A composição dessas águas pode variar muito, contendo alta concentração de óleo, elevada salinidade, sólidos suspensos, amônia, metais pesados, gases dissolvidos, microrganismos e outros compostos (CUNHA e DUTRA, 2014). Essa água gerada, comumente denominada de água produzida, é considerada o maior resíduo obtido durante o processo de extração de petróleo e gás (WESCHENFELDER *et al.*, 2015).

3.1 ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida (AP) é um efluente gerado durante as atividades de exploração, perfuração e produção de petróleo e é considerado o principal agente poluidor das atividades petrolíferas, tanto pelo elevado volume de efluente que é gerado diariamente quanto pela sua toxicidade (MORAIS *et al.*, 2016). Em média, para cada barril de petróleo produzido são gerados de três a sete barris de água produzida e, conforme os campos vão ficando maduros, e há o aumento da produção de óleos pesados, maior é a tendência de aumento da quantidade de água produzida. Nas atividades de exploração e produção do petróleo, a água produzida responde a 98% dos efluentes gerados (TOMASONI *et al.*, 2015).

Esta água contém inúmeros contaminantes inorgânicos, como sais e metais pesados, e orgânicos, como por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos da classe dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos poliaromáticos, ácidos orgânicos e compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados, sendo extremamente tóxicos ao meio ambiente. E em razão desta elevada toxidez dos contaminantes é necessário tratar a água visando removê-los ou reduzir seus índices até que atinjam os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente (AVERSA *et al.*, 2014). A Petrobras (2017) caracterizou a água produzida de campos petrolíferos, da cidade de Carmópolis em Sergipe. Os valores apresentados estão reproduzidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização da água produzida no campo de petróleo em Carmópolis/SE

PARÂMETROS	RESULTADOS
pH a 20°C	6,75
Densidade a 20°C (g cm⁻³)	1,0465
Salinidade (mg L⁻¹)	65.370,1
Dureza Total (mg L⁻¹)	8.241,6
TOG (Teor de Óleos e Graxas) (mg L⁻¹)	485,1
TSS (Teor de Sólidos Suspensos) (mg L⁻¹)	52,6

Fonte: Petrobras (2017)

Na superfície, a água produzida é separada dos hidrocarbonetos, mas pequenas partículas de óleo suspensas e compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos (principalmente íons cloreto e sulfureto) permanecem, tornando o descarte da água produzida sem tratamento um problema ambiental. Com isso, diferentes estratégias foram desenvolvidas para reutilizar e reciclar a água produzida, incluindo re-injeção em reservatórios para aumentar a produção de petróleo e muitos outros usos industriais (SOUZA *et al.*, 2017). Assim, essas águas podem ser destinadas ao reuso (re-injeção, geração de vapor ou até mesmo para irrigação) ou descarte (via emissários submarinos). Antes que seja destinada tanto para o descarte quanto para o reuso, a água produzida é enviada para uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) para que assim possa ser tratada, pois sua estrutura pode conter concentrações de óleo-livre, micro emulsionado e dissolvido (teor de óleo e graxas – TOG), elevada salinidade, teor de sólidos suspensos (TSS), microrganismos e gases dissolvidos, como o carbônico e o sulfídrico (TOMASONI *et al.*, 2015).

As consequências dos componentes da água produzida no meio ambiente são: aumento da salinidade e sólidos suspensos, presença de óleo disperso e solúvel em ecossistemas marinhos, contaminação por produtos químicos, presença de metais pesados e radioativos (SANTOS *et al.*, 2014).

Os impactos sobre os organismos podem ser físicos quando os mesmos são recobertos pelo produto derramado podendo levar à morte dos mesmos por asfixia, e/ou tóxicos quando acumulam no organismo os hidrocarbonetos depositados no sedimento. Os efeitos tóxicos podem dizimar culturas inteiras de recursos pesqueiros, porque o petróleo apresenta um grande número de compostos orgânicos mutagênicos e/ou carcinogênicos, além da fase inorgânica (COSTA *et al.*, 2015).

O teor de óleos e graxas é a quantidade de hidrocarbonetos presentes na água produzida e mesmo em pequenas quantidades, são difíceis de serem removidos, pois são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis (CAMPOS *et al.*, 2012).

No Brasil o órgão que atua estabelecendo normas ambientais é o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. A Resolução nº 430, no Art. 16º de 2011, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e o valor máximo de óleos e graxas é de até 20 mg L⁻¹. Além dos contaminantes oleosos, esta resolução também estabelece que o efluente deve ter pH entre 5 a 9, entre outros padrões de efluente (BRASIL, 2011).

Outra forma de descarte possível é a injeção da AP em reservatórios subterrâneos de água (armazenamento geológico). Com isso, essa prática deve atender à Resolução CONAMA nº 396 de 2008, que trata da classificação das águas subterrâneas (BRASIL, 2008). O reuso é também é uma alternativa para o destino da AP. As modalidades para o reuso de água são classificadas como potável e não potável, sendo que o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) estabelece na Resolução nº 54 as modalidades de reuso de água não potável, além de fornecer critérios gerais para essa prática (BRASIL, 2005).

Em função da sua natureza e dos riscos que ela pode oferecer às atividades antrópicas, o reuso da água produzida é feito basicamente para fins industriais. Entre esses riscos estão os ligados à saúde humana e à vida das espécies dos ecossistemas que entrarem em contato com a água. Apesar disso, são relatados casos para outros usos, como dessedentação de animais (pecuária e animais silvestres), aquicultura e irrigação de sementes (MOTTA *et al.*, 2013). Com isso, para todos estes destinos da água produzida é necessário um tratamento apropriado, visando diminuir o teor de óleos e graxas presente nela.

3.2 TRATAMENTOS DE ÁGUA PRODUZIDA

Atualmente na indústria petrolífera, diversos tipos de tratamentos estão sendo empregados e outros estão ainda em fase de pesquisas, onde visam remover a maior quantidade possível de óleos e graxas associadas à água. (CAMPOS *et al.*, 2012).

A água produzida é convencionalmente tratada usando uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, uma vez que existem várias necessidades que devem ser abordadas no tratamento da AP. As principais tecnologias de tratamento da água produzida envolvem: carvão ativado, várias formas de filtração (como filtros de areia, filtros de cartuchos, filtração multimídia, filtração de membrana), adsorventes de argila orgânica, oxidação química,

desinfecção UV, biocidas químicos, eliminadores de ar, precipitação química, amolecimento da água pela aplicação de soda de lima, clarificadores, lagoas de decantação, permuta iônica, osmose reversa, evaporação, remoção de vapor e acidificação. Em quase todos os casos acima, a tecnologia de tratamento geralmente atinge um único alvo de tratamento (GOLESTANBAGH *et al.*, 2016). A seguir, são detalhadas algumas destas tecnologias, incluindo a estudada neste trabalho.

3.2.1 Flotação por ar dissolvido

A flotação por ar dissolvido (conhecida como FAD) é uma técnica amplamente utilizada em tratamento de águas e efluentes para separação sólido-líquido ou líquido-líquido, visando remover partículas suspensas da água, trazendo-as para a superfície com posterior remoção mecânica. O processo consiste na dissolução de ar em água a altas pressões (entre 3 e 6 atm), utilizando vasos saturadores ou bombas centrífugas multifásicas, e microbolhas são formadas por cavitação quando a água é liberada no tanque de flotação à pressão atmosférica. Estas microbolhas tornam-se ligadas às partículas, reduzindo sua densidade aparente e permitindo-lhes flotar. A emulsão oleosa é desestabilizada e floculada por meio da utilização de reagentes químicos, como poliacrilamidas (NEVES *et al.*, 2016; JIMÉNEZ *et al.*, 2017).

Em muitos casos, para aumentar a eficiência do processo FAD, são adicionados coagulantes e floculantes, como o cloreto férrico. As possíveis limitações desta tecnologia estão relacionadas às características da AP, que geralmente contém surfactantes naturais e adicionados, tornando os óleos emulsionados, fazendo-os tender a permanecer na fase aquosa, dificultando a formação das microbolhas. A alta salinidade da AP também pode afetar negativamente a flotação, pois a densidade, a viscosidade dinâmica e a tensão superficial são maiores na água do mar do que na água doce e também pela menor solubilidade do ar neste tipo de matriz (JIMÉNEZ *et al.*, 2017).

Este processo tem um custo menor em relação aos outros métodos de separação e por esse motivo sua aplicação se expandiu em diversos campos de aplicação. A eficiência da remoção do óleo é influenciada pelo tamanho das bolhas formadas (CAMPOS *et al.*, 2012).

3.2.2 Filtração

A filtração é uma operação de separação sólido-líquido que consiste em separar mecanicamente as partículas sólidas de uma suspensão líquida com o auxílio de um leito poroso, chamado de meio filtrante. A suspensão ou polpa é forçada através do meio filtrante, ficando o sólido retido antes do meio filtrante, formando um depósito denominado “torta” e cuja espessura aumenta em função do decorrer da operação. O líquido clarificado obtido é chamado de filtrado. Uma força de propulsão faz-se necessária ao processo, dependendo do tipo de filtro utilizado tal força pode ser gravitacional, vácuo, pressão ou centrífuga (SILVA *et al.*, 2014)

Esse processo pode ser de forma rápida ou lenta, dependendo da taxa de filtração, teor dos contaminantes e qualidade final do produto ou efluente. A filtração lenta apresenta melhores resultados finais, e a fim de aumentar a produtividade é precedida por unidades de pré-tratamento (CAMPOS *et al.*, 2012).

Independentemente do tipo de filtração, a escolha adequada do meio filtrante é essencial, pois a qualidade do produto obtido depende, em grande parte, da eleição correta desse material. São utilizados diversos tipos de materiais para o meio filtrante, como: algodão, polímeros sintéticos resistentes a produtos químicos e tolerantes à temperatura, metais (refratários). No caso de filtros granulares são empregados cascalho, areia, antracito, carvão ativado (CREMASCO, 2014).

Como a filtração não é afetada pela salinidade do efluente, isso pode ser uma vantagem no tratamento da água produzida no campo de petróleo, produzindo efluentes de alta qualidade. A sua eficiência pode ser melhorada se coagulantes forem adicionados à água de alimentação antes da filtração. Porém, a regeneração do leito é uma das desvantagens desse sistema, assim como esse tipo de tratamento não é adequado para altas concentrações de óleo de entrada ($> 50 \text{ mg L}^{-1}$), sendo incapaz de remover hidrocarbonetos solúveis (SATHTHASIVAM *et al.*, 2016).

3.2.3 Coagulação/Floculação

Na cadeia de processos de uma estação de tratamento de água, a coagulação é geralmente seguida pela floculação e envolvem a adição de substâncias químicas, que alteram o estado físico dos sólidos dissolvidos e em suspensão, facilitando, assim, a sua remoção por meio do subseqüente processo de sedimentação. No entanto, a coagulação é definida como a

desestabilização da suspensão, dando origem a aglomerações. E a floculação é o processo no qual as partículas desestabilizadas são induzidas a entrar em contato para a formação de agregados maiores. Portanto, pode-se dizer que a coagulação e a floculação são os processos mais utilizados para a remoção de substâncias que produzem cor e turbidez na água (TEH *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

Este processo é composto por dois estágios distintos: (1) mistura rápida de coagulante disperso em águas a serem tratadas por intensa agitação e (2) floculação para aglomeração de partículas pequenas em flocos bem definidos por agitação suave. Finalmente, os flocos podem sedimentar e depois serem removidos como lamas enquanto a água tratada (sobrenadante) é transferida para o processo de tratamento subsequente ou realizado o seu descarte no ambiente. Uma das principais questões relacionadas ao processo de coagulação/floculação é o risco de toxicidade e saúde que os coagulantes inorgânicos possuem, como o sulfato de alumínio ou aluminato de sódio e os coagulantes poliméricos (TEH *et al.*, 2016).

Este trabalho utiliza a adsorção como método de tratamento, com isso é necessário um estudo mais detalhado sobre este método.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária amplamente aceita para a remoção de hidrocarbonetos solúveis da água produzida (ARTHUR *et al.*, 2005). No qual compostos orgânicos da água produzida (e alguns metais pesados) aderem a meios porosos de superfícies de carbono (AHMADUN *et al.*, 2009). O método de tratamento por adsorção é utilizado como método de purificação há vários séculos, e passou a ser mais utilizado quando passou a ser aplicado em processo de purificação e separação, pois o seu emprego está associado não só a purificação, mas também na separação de produtos de alto valor agregado, como por exemplo, o óleo da água (CAMPOS *et al.*, 2012).

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde há transferência de massa de uma fase gasosa ou líquida para a superfície de uma fase sólida. Em qualquer sólido ou líquido, os átomos na superfície estão sujeitos a forças de atração desequilibradas normais ao plano superficial. Essas forças são apenas extensões das forças que atuam dentro do corpo do material e são responsáveis pelo fenômeno da adsorção (FAUST e ALY, 1987). Os componentes que se ligam à superfície são chamados adsorvatos ou adsorbatos, enquanto que a fase sólida que os retém é

chamada de adsorvente. Já a dessorção é a remoção das moléculas dos sítios da superfície – tema de interesse para regeneração dos adsorventes (LEITE *et al.*, 2017).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A adsorção física, ou de van Der Waals é um processo rápido e facilmente reversível que decorre da ação de forças de atração intermolecular fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. O sucesso de um adsorvente industrial no campo das operações unitárias depende em grande parte da facilidade com que o adsorvato pode ser retirado, seja para fins de seu aproveitamento ou regeneração do adsorvente (GOMIDE, 1988).

A adsorção ativada, ou quimisorção, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente (GOMIDE, 1988). Ela é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, mas somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. Contudo, a adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. Além destas características do adsorvente, pode-se citar também o tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção é um método promissor por ser uma técnica de baixo custo, projeto simples e de fácil operação. Para tanto, é necessário que o material adsorvente apresente elevada resistência térmica e física, além de afinidade com o adsorvato (BLANCO *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, o processo de adsorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais onde alguns são obtidos de subprodutos da indústria e da agricultura.

Como é o caso do bagaço da cana, resíduo sólido que remanesce da moagem da cana-de-açúcar nas usinas sucroalcooleiras. Diversos países, inclusive o Brasil, realizam pesquisas sobre a reciclagem desse resíduo como matéria-prima alternativa nos diversos setores industriais, tendo em vista a preservação do meio ambiente (PAIVA *et al.*, 2015).

O processo de biossorção emprega como adsorvente materiais de origem natural sendo uma alternativa economicamente atrativa para tratamento de águas e efluentes. Entre as características dos processos de tratamento por biossorção estão os baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos, alta eficiência, tratamento de efluentes muito diluídos e a não utilização de nutrientes adicionais durante o processo (FONTANA *et al.*, 2016).

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do adsorvente. As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade particular (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Neste trabalho, o processo utilizado foi o em batelada.

3.3.1 Adsorção em batelada

Os experimentos em batelada são mais simples de serem desenvolvidos e podem ser obtidas importantes informações para um experimento em coluna ou até mesmo em escala piloto. A decisão de manter um modo de adsorção batelada ou coluna em uma escala industrial está associada ao volume a ser tratado e ao tempo de contato. Para grandes volumes e pequenos tempos de contato o sistema em coluna é mais adequado. Um sistema de agitação em batelada, para grandes volumes, causa um aumento demasiado nos custos de implementação (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Figura 1 apresenta exemplos de arranjos experimentais para experimentos em batelada.

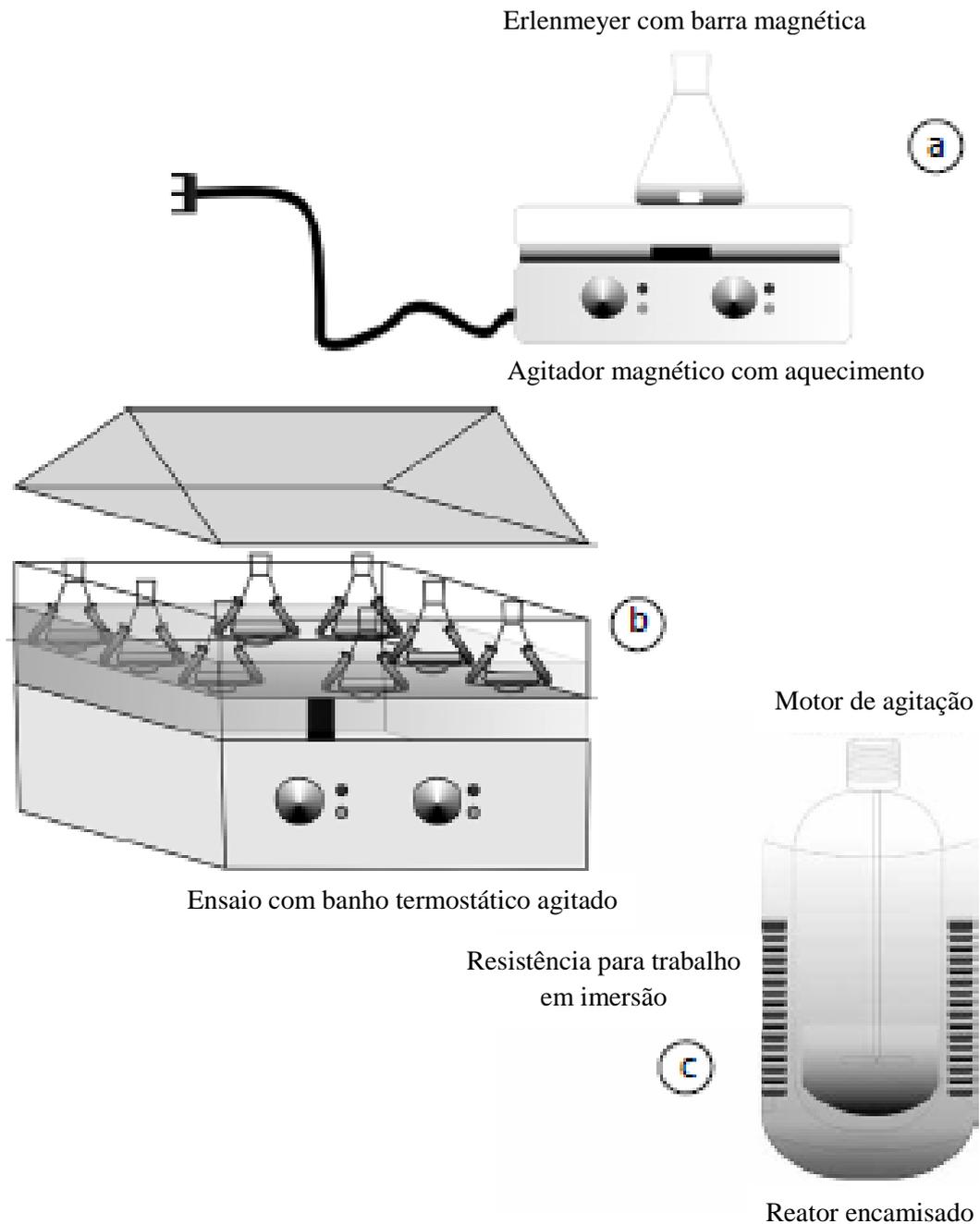


Figura 1 – Tipos de ensaio batelada: ensaio em agitador magnético (a), ensaio com banho termostático agitado (b), ensaio em reator batelada encamisado (c)

Fonte: Nascimento *et al.*(2014)

Nos ensaios em batelada, uma quantidade predeterminada de adsorvente é misturada com a água durante um dado período de contato e subsequentemente é separada por sedimentação ou filtração. O carvão ativado é o adsorvente mais adequado para o processo de contato em batelada. A flexibilidade deste processo torna-o adaptável para muitas aplicações, particularmente em plantas de tratamento de água potável (FAUST e ALY, 1987).

As principais variáveis envolvidas nos processos em batelada são temperatura, massa do adsorvente, concentração do adsorvato e velocidade de agitação. Outras variáveis podem ser levadas em consideração, mas, na maioria das vezes, não são relevantes (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O primeiro passo na avaliação da quantidade de adsorvente que será utilizada no experimento em batelada é a determinação do período de contato. Isto é determinado com a adição de uma quantidade conhecida de adsorvente a um determinado volume da água a ser tratada e misturados em um sistema de agitação. Uma amostra é removida em vários intervalos de tempo, e o adsorvente é imediatamente removido por filtração ou centrifugação. A concentração residual do contaminante subsequentemente é determinada em cada amostra. Os dados são plotados para mostrar a mudança na concentração com o tempo. O equilíbrio de adsorção é alcançado no período de contato em que nenhuma alteração significativa na concentração é observada com o aumento do tempo (FAUST e ALY, 1987).

A quantidade de adsorvente ou taxa de uso de adsorvente pode ser determinada pela construção de uma isoterma de adsorção, que é executada pela adição de quantidades conhecidas de adsorventes para volumes iguais da água a ser tratada. A mistura é agitada durante um período de tempo igual ao tempo de contato determinado na experiência anterior (FAUST e ALY, 1987).

3.3.2 Isotermas de adsorção

A adsorção de soluções aquosas envolve a concentração do soluto na superfície sólida. À medida que o processo de adsorção prossegue, o soluto sorvido tende a se dessover na solução. Quantidades iguais de soluto eventualmente estão sendo adsorvidas e desorvidas simultaneamente. Consequentemente, as taxas de adsorção e desorção alcançarão um estado de equilíbrio, chamado equilíbrio de adsorção. No equilíbrio, nenhuma alteração pode ser observada na concentração do soluto na superfície sólida ou na solução (FAUST e ALY, 1987). O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A posição de equilíbrio é característica de todo o sistema, o soluto, adsorvente, solvente, temperatura, pH, e assim por diante. As quantidades adsorvidas em equilíbrio geralmente aumentam com um aumento na concentração de soluto. A apresentação da quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente em função da concentração de

equilíbrio em solução, a temperatura constante, é denominada isoterma de adsorção (FAUST e ALY, 1987).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Assim, pode-se obter um gráfico de q versus C_e . Para obter valores de q , deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removida da solução, ou, em termos matemáticos, conforme equação (1) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q : capacidade de adsorção (mg g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (mg).

Após as determinações de q e C_e , pode-se construir um gráfico dos valores de q versus C_e que resulta na isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Pode-se, naturalmente, repetir os testes de batelada, em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar outras isotermas. Dessa forma, este estudo verifica a influência da temperatura na processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes à temperatura dada. Para os gases, a concentração é usualmente dada em percentagem molar ou como pressão parcial. Para líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa, como mg L^{-1} (ppm) ou $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb). A concentração de adsorção no sólido é dada como massa de adsorvido por massa do adsorvente original (MCCABE *et al.*, 2005). Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos

podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 2 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

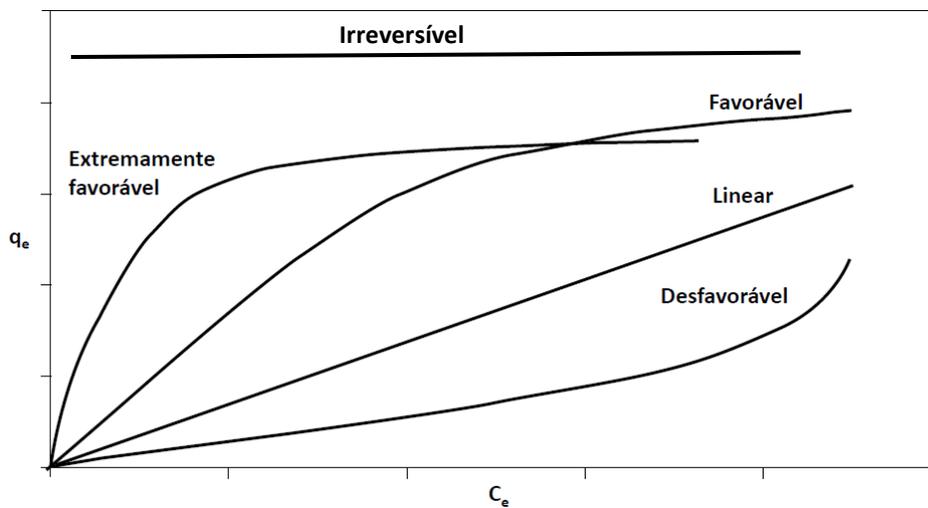


Figura 2 – Comportamentos possíveis de isoterma de adsorção

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

Ao analisar as diversas formas de isoterma, pode-se obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear informa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível e a desfavorável revelam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Muitas equações de isoterma foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Convencionalmente, a isoterma de Langmuir ou Freundlich (quando apropriado) é aplicada como uma representação empírica conveniente de

dados experimentais, sem implicar a validade inerente de qualquer modelo físico particular que possa estar por trás de uma derivação da respectiva isoterma (LEVAN e VERMEULEN, 1981).

Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. E apresenta os seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada; cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. Os locais de adsorção estão localizados principalmente dentro da rede porosa (consistindo de micro, meso e macro-poros) dentro de uma partícula adsorvente prática. A extensão máxima da adsorção em um adsorvente é governada pelo número total de locais no adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SIRCAR, 2017). A equação (2) representa a isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A constante de Langmuir que indica a capacidade máxima de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$, é freqüentemente usada para comparar o desempenho dos adsorventes; enquanto a outra constante “ K_L ” caracteriza a inclinação inicial da isoterma. Assim, para um bom adsorvente, um $q_{m\acute{a}x}$ elevado e um alto K_L são geralmente desejáveis (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos do parâmetro de equilíbrio R_L , uma constante adimensional, conhecida como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014), expressa pela equação (3).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

O valor de R_L indica a natureza de adsorção, se $R_L > 1$ a natureza de adsorção é desfavorável, se $R_L = 1$ é linear, se $0 < R_L < 1$ é favorável e $R_L = 0$ é irreversível.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich era originalmente de natureza empírica, mas foi posteriormente interpretada como a adsorção em superfícies heterogêneas ou em superfícies que suportam sítios com várias afinidades. Assume-se que os locais de ligação mais fortes são inicialmente ocupados, com a força de ligação diminuindo com o aumento do grau de ocupação do local (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A equação de Freundlich implica que a energia de adsorção diminui exponencialmente no ponto de chegada dos centros adsorventes de um adsorvente e as suas constantes são empíricas e dependem de muitos fatores ambientais (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014). A equação (4) representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.3.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, em princípio:

a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.

b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 3.

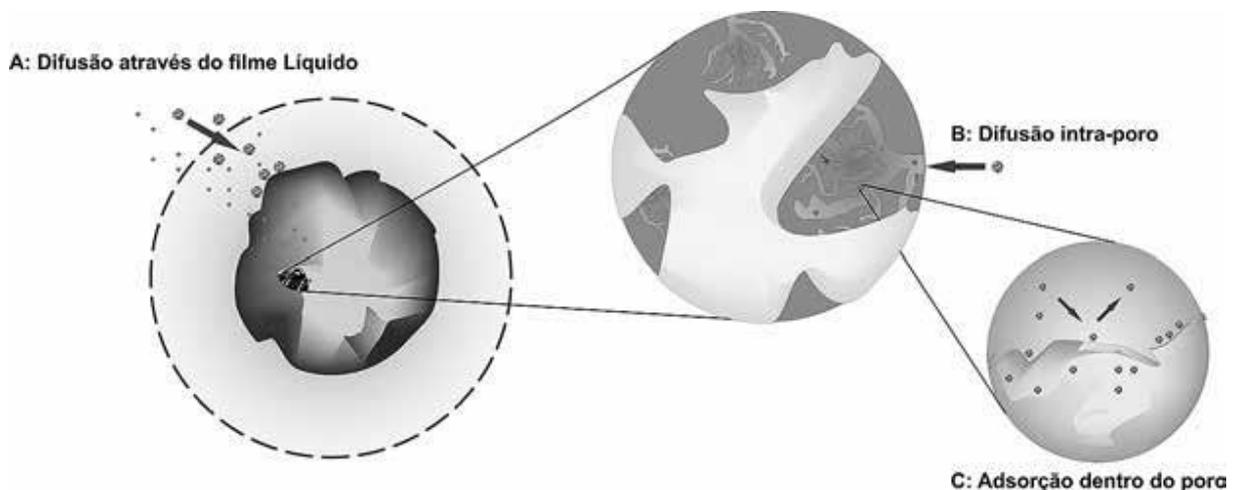


Figura 3 – Etapas da cinética de adsorção

Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma

de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), a velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

Para qualquer aplicação prática, o design do processo, o controle da operação e a cinética de sorção são muito importantes. A cinética de adsorção em um tratamento de efluentes é significativa, pois fornece informações valiosas sobre os caminhos de reação e o mecanismo de uma reação de adsorção. Além disso, a cinética descreve a adsorção do soluto, que por sua vez controla o tempo de residência de um adsorvato na interface sólido-solução (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

Mais de 25 modelos foram relatados na literatura, os quais tentaram descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Cada modelo cinético de adsorção tem suas próprias limitações, que são derivadas de acordo com suposições teóricas e experimentais específicas. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Pseudo-primeira ordem

A equação da taxa de Lagergren pode ter sido a primeira equação de taxa para a adsorção em sistemas líquidos/sólidos baseados em capacidade sólida. Esta equação é a equação de taxa mais amplamente utilizada para adsorção de um soluto a partir de uma solução líquida (HO *et al.*, 2000).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Em que:

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

Integrando a equação (5) e aplicando-se condições de contorno de quando $q_t = 0$, $t = 0$ e quando $q_t = q_t$, $t = t$, obtém-se a equação (6).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

De acordo com Ho *et al.* (2000), quando a equação (6) é aplicada e o parâmetro q_e é avaliado, usando dados experimentais, geralmente difere de uma verdadeira equação de primeira ordem de duas maneiras:

- O parâmetro q_e não representa o número de sítios disponíveis.
- O parâmetro $\ln(q_e)$ é um parâmetro ajustável e muitas vezes não é igual ao intercepto de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , enquanto que em um sistema verdadeiro de primeira ordem, $\ln q_e$ deve ser igual ao interceptação de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . De fato, a equação (6) é apenas uma solução aproximada para o mecanismo de taxa de primeira ordem.

Para ajustar a equação (6) aos dados experimentais, a capacidade de adsorção de equilíbrio, q_e , deve ser conhecida. Em muitos casos, a q_e é desconhecida, pois a quimissorção tende a se tornar imensamente lenta, enquanto a quantidade sorvida ainda é significativamente menor do que a quantidade de equilíbrio. Na maioria dos casos da literatura, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem ao intervalo de tempo de contato sob investigação. Além disso, é preciso encontrar alguns meios de extrapolar os dados experimentais para $t = \infty$, ou tratar q_e como um parâmetro ajustável a ser determinado por tentativa e erro. Por esta razão, é necessário usar um método de tentativa e erro para obter a capacidade de sorção de equilíbrio, q_e (HO *et al.*, 2000; VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

Pseudo-segunda ordem

De acordo com Ho *et al.* (2000), se a taxa de adsorção for dependente de uma equação de segunda ordem baseada na captação de adsorvato, a cinética de quimissorção de pseudo-segunda ordem pode ser expressa de acordo com a equação (7).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a equação (7) e aplicando-se condições de contorno de quando $q_t = 0$, $t = 0$ e quando $q_t = q_t$, $t = t$, obtém-se a equação (8).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (8)$$

Rearranjando:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável ao sistema poluente-bioadsorvente, então o gráfico de (t/q_t) versus t da equação (9) deve fornecer uma relação linear. Os valores q_e e k_2 podem ser determinados a partir da inclinação e da interceptação e não há necessidade de conhecer previamente nenhum parâmetro. Baseia-se também na capacidade de adsorção da fase sólida, que prediz o comportamento ao longo de toda a faixa de estudo, sendo o mecanismo de quimissorção a etapa de controle da taxa. Além disso, deve-se ressaltar novamente que o uso da forma não-linear de equações pode evitar esse erro na modelagem cinética (HO *et al.*, 2000; VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

3.3.4 Adsorventes

Adsorventes são materiais porosos que possuem uma elevada área superficial e podem ser definidos como sendo substâncias naturais ou sintéticas com alta energia superficial e que por apresentar uma estrutura interna porosa, potencializa as interações interfaciais entre o adsorvente e o adsorvato (COSTA *et al.*, 2016). Entre os principais adsorventes utilizados encontram-se os carvões ativados, argilas, sílicas e zeólitas (EVANGELISTA *et al.*, 2016).

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial, que é a área externa somada a área dos poros. Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza dos adsorvatos, resultando conseqüentemente em elevadas áreas de adsorção (GOMIDE, 1988).

Atualmente, os materiais que apresentam maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes, são os carvões ativados ou ativos (CA), pois são materiais conhecidos por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial e por apresentarem diversos grupos funcionais na superfície, que favorecem a adsorção, assim como também possuem uma baixa reatividade térmica, resistência a grandes variações de pH no meio e capacidade de regeneração, porém ainda é considerado um produto caro, já que é elevado o custo das matérias-primas para a sua produção (BARBOSA *et al.*, 2014; REIS *et al.*, 2015).

O carvão ativado é uma forma microcristalina, não grafítica de carbono. Apresenta-se como um sólido predominantemente amorfo, na forma de pó ou granulado, que foi processado para desenvolver porosidade interna, aumentando a área superficial e o volume de poros.

Devido a sua propriedade de adsorção, o CA é amplamente usado como adsorvedor em aplicações tanto em fase líquida como gasosa, sendo utilizado para purificar, filtrar, descolorir, desodorizar, dechlorificar, desintoxicar, etc (GONÇALVES *et al.*, 2006). Ele pode ser utilizado na remoção de compostos orgânicos de águas e purificação de gases, e ainda como catalisadores ou suporte para catalisador. Suas aplicações são de interesse em diversos setores econômicos, em muitas áreas como: farmacêutica, química, alimentícia, petrolífera e em processos de purificação de água potável, industrial e do ar atmosférico (BRITO *et al.*, 2015).

Usualmente, no preparo de carvões ativados dois diferentes processos de ativação podem ser utilizados, o químico e o físico. A ativação física é baseada na gaseificação parcial do carvão com vapor de água, dióxido de carbono e/ou ar, ou uma combinação destes em temperaturas entre 700 e 1.000°C. O processo químico é realizado por impregnação do precursor com um agente de desidratação como H₂SO₄, H₃PO₄, ZnCl₂, hidróxidos de metais alcalinos, dentre outros, para retardar a formação de óleos durante o processo de carbonização. Em seguida, esses materiais são secos e carbonizados por pirólise a temperaturas moderadas (400 – 600°C) em atmosfera inerte para produzir o carvão ativado final, obtendo, na maioria dos casos, grande área superficial. Entretanto, o processo químico de ativação gera resíduo e, portanto, tem maior impacto ambiental e é mais oneroso. No processo físico, as temperaturas utilizadas são maiores, porém, ocorre menor geração de resíduos (BORGES *et al.*, 2015; LINHARES *et al.*, 2016).

A produção do carvão ativado pode ocorrer a partir de qualquer substância orgânica que tenha elevado teor de carbono em sua composição. Materiais lignocelulósicos são formados por macromoléculas orgânicas complexas constituídas muitas vezes de pectinas, ligninas, hemicelulose e celuloses, as quais podem estar ligadas ou não entre si. Esses materiais quando ativados quimicamente podem ser convertidos em carvões ativados altamente porosos pelo fato de sofrerem hidrólise, desidratação e condensação, e ainda, por reações de ligação cruzada entre o agente ativante e os biopolímeros que compõem esses materiais (LINHARES *et al.*, 2016).

O Brasil como não é autossuficiente na produção de carvões ativados, importa grande quantidade do produto e a utilização de diferentes tipos de resíduos lignocelulósicos na preparação de carvões ativados é bastante estudada (BORGES *et al.*, 2015). Alguns materiais como aguapé (BARBOSA *et al.*, 2014), madeira de candeia (BORGES *et al.*, 2015), madeira da acácia (DANISH *et al.*, 2018), casca de arroz (COSTA *et al.*, 2015), frutos de pinheiro-da-praia (LEITE *et al.*, 2017), lodo de esgoto (REIS *et al.*, 2015), caroço do umbu (BRITO *et al.*, 2015), sargaço (LI *et al.*, 2017), casca da acácia negra (LINHARES *et al.*, 2016), sementes da

Moringa oleifera Lam (EVANGELISTA *et al.*, 2016), vagem da moringa (ABDULLAH *et al.*, 2017), dentre outros já foram testados na produção do carvão ativado e forneceram materiais com ótimas propriedades.

A escolha do material a ser ativado depende, sobretudo, da sua pureza, preço, disponibilidade e potencial de ativação (BARBOSA *et al.*, 2014). Os processos de ativação, assim como a matéria-prima utilizada na preparação do carvão, definem as características e as propriedades do material produzido. Após o estudo dessas características e propriedades, é possível estabelecer a aplicação mais adequada para o carvão ativado. Dessa maneira, as buscas por matérias-primas mais baratas e eficientes, além de estudos relacionados às propriedades do carvão ativado produzido a partir dessas fontes alternativas, são de grande importância (BORGES *et al.*, 2015).

A maioria dos adsorventes comerciais disponíveis (resina, argila, carvão ativado, etc.) são materiais sintéticos com elevada afinidade ao óleo, devido à sua natureza hidrofóbica. Apesar de suas altas propriedades de sorção, os adsorventes comerciais não são biodegradáveis, fazendo com que eles sejam menos atrativos quando em comparação com alguns adsorventes naturais. A utilização de adsorventes naturais, mesmo tendo sua eficiência um pouco menor, quando comparadas com os adsorventes comerciais, a sua biodegradabilidade e seu baixo custo os tornam mais atrativos para a tratamento de derramamento de óleo em pequena escala (MELO NETO *et al.*, 2015).

No Brasil são gerados diversos subprodutos e resíduos agroindustriais em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores é um sério problema ambiental, apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos, pois uma grande quantidade ainda permanece sem utilização. (MELO NETO *et al.*, 2015). Com isso, a aplicação dos biossorventes apresenta-se para a sociedade como uma nova e atraente alternativa para a resolução dos problemas ambientais enfrentados atualmente, além de criar um destino apropriado e sustentável para os resíduos produzidos pela agroindústria. Portanto, os biossorventes são considerados boas alternativas para remediação de efluentes contaminados, pois além de reduzirem os custos, são encontrados em abundância no Brasil (SILVA e PIRES, 2014).

Os filtros de casca de noz têm sido utilizados comercialmente para remover o óleo livre e sólidos suspensos a partir de água em refinarias. Estes tipos de filtros são, tipicamente, utilizados como parte de uma cadeia de tratamento global como uma peça de separação

terciária. Em filtros de casca de noz, a água é introduzida em um fluxo descendente onde o óleo é adsorvido e sólidos suspensos são filtrados (CAMPOS *et al.*, 2012).

Cascas de nozes, especificamente negros, possuem uma propriedade única em que eles têm uma afinidade igual para óleo e água. Isto torna possível que o óleo seja capturado na superfície das conchas e então limpo durante um ciclo de lavagem, permitindo que o óleo seja capturado para reutilização (CAMPOS *et al.*, 2012).

As cascas de nozes utilizadas nesse tipo de tratamento é um produto importado e por isso, estão sendo realizadas pesquisas com biomassas regionais e visando o aproveitamento de resíduos. Gallo-Cordova *et al.* (2017) realizaram um estudo utilizando seis biomassas residuais diferentes (casca de palma, pó de serra, casca de laranja, casca de banana, casca de maracujá e grãos de cacau) como alternativa a casca de noz importada utilizada industrialmente e determinaram que essas biomassas podem ser utilizadas na remoção de compostos orgânicos presentes na água produzida, contudo para as cascas de laranja, cascas de banana, cascas de maracujá e os grãos de cacau é necessário que seja realizado um método de ativação antes. E o pó de serra obteve a maior capacidade de adsorção, no entanto, este material tem uma densidade muito baixa que pode causar vários problemas durante o processo de filtração.

Costa *et al.* (2015) fizeram um estudo de remoção de hidrocarbonetos utilizando dois tipos de adsorventes, a turfa decomposta e um carvão ativado produzido a partir da casca do arroz. E os resultados obtidos nos ensaios de adsorção apontaram para um bom potencial de uso dos adsorventes utilizados na remoção de hidrocarbonetos, obtendo uma remoção do benzo(a)pireno de 43% com o uso da turfa e de 55% com o adsorvente produzido com a casca de arroz.

Leite *et al.* (2017) realizaram um estudo de remoção de hidrocarbonetos utilizando os frutos de pinheiro-da-praia (*Casuarina equisetifolia*) com tratamento térmico e ativação química com hidróxido de sódio (carvão ativado) e sem tratamento térmico (*in natura*). E os percentuais de remoção do querosene foi de 90% para o bioadsorvente *in natura*, 93% para o carvão ativado em estudo e 86% para o carvão ativado comercial, sendo, então, um adsorvente alternativo para a remoção de óleos e graxas de efluentes oleosos.

Melo Neto *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de remoção de querosene utilizando bagaço de caju quimicamente modificado e obtiveram que o bagaço tratado com NaOH a eficiência de adsorção foi maior ($5,33 \text{ g g}^{-1}$) que para o bagaço sem tratamento ($1,64 \text{ g g}^{-1}$), sendo, então, um material eficaz para o tratamento de água contaminada por hidrocarbonetos leves.

A *Moringa oleifera* é um tipo de adsorvente natural que tem sido utilizado no desenvolvimento de métodos analíticos e como é um material facilmente obtido e com alto potencial de adsorção, as sementes de moringa e as cascas têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento de métodos analíticos para a adsorção de várias espécies químicas (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Assim, este trabalho visa a utilização da moringa como matéria-prima para a remoção de óleos e graxas da água produzida através do processo de adsorção.

3.4 MORINGA OLEIFERA LAM

A *Moringa oleifera* Lam é uma planta pertencente à família *Moringaceae* que é composta de 1 gênero (*Moringa*) e 14 espécies, sendo esta espécie a mais cultivada atualmente (VALVERDE *et al.*, 2016). Ela é uma espécie leguminosa perene e arbórea, originária do Noroeste Indiano, distribuída pela Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria. No Brasil, os primeiros registros de frutos obtidos pelo plantio da moringa foram do Jardim Botânico do Rio de Janeiro, sendo em seguida disseminadas principalmente no nordeste do país, em regiões áridas e semiáridas, as quais possuem precipitações anuais abaixo de 300 mm. Popularmente é conhecida como Lírio Branco ou Acácia-Branca, podendo atualmente ser encontrada em praticamente todo o território brasileiro, devido à ampla divulgação dos seus usos e das campanhas de doação de sementes (RODRIGUES *et al.*, 2016).

A *Moringa oleifera* é uma planta arborizável polivalente de rápido crescimento e adaptada a diversos ecossistemas, desde climas tropicais marginais muito secos até regiões úmidas de alta altitude, uma vez que suas raízes tuberosas permitem armazenar água e suportar estações secas muito longas. A árvore da moringa pode crescer entre 5 e 15 m de altura, com um diâmetro no tronco de até 25 cm (KUMSSA *et al.*, 2017). A Figura 4 mostra os elementos da *Moringa oleifera* Lam.

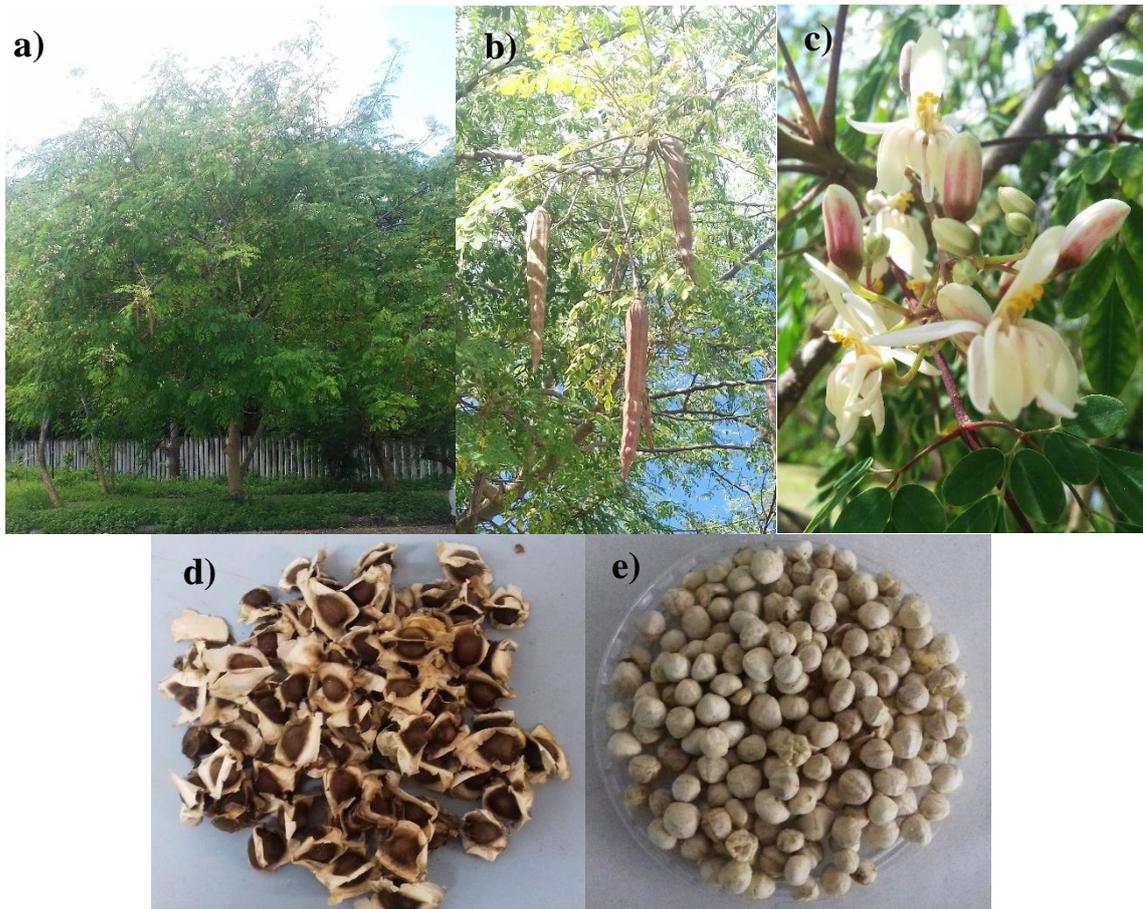


Figura 4 – (a) Árvore da *Moringa oleifera* Lam; (b) Vagem; (c) Flores; (d) Semente com casca
(e) Semente sem casca
Fonte: Própria (2018)

É uma planta que possui aplicabilidade em diversas áreas como na medicina, gastronomia, nutrição, agricultura, indústria de cosméticos, assim como na de combustível, por possui um óleo de ótima qualidade. Com isso, há um esforço, no Brasil e no mundo, no sentido de difundir o cultivo dessa hortaliça arbórea caracterizada por ser rica em vitamina A, apresentar nas folhas saponinas, fitatos e taninos, com baixos fatores antinutricionais (ANDRADE *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2016).

Nas zonas rurais do nordeste brasileiro, a utilização das sementes de moringa no tratamento de água para o consumo humano tem sido prática frequente, tendo em vista ser uma alternativa de fácil acesso e de baixo custo e, também, ser facilmente empregada nas regiões onde o acesso à água para fins agrícolas é escasso, especialmente em épocas de seca, quando a agricultura é muito prejudicada por esse fator. As comunidades rurais apresentam grande número de pessoas que utilizam água de poços, rios ou lagoas, sem quaisquer tratamentos. O incentivo aos plantios de moringa nestas áreas justifica-se, não somente pela possibilidade do

uso de suas sementes no processo de tratamento da água e potencial de produção de biodiesel, mas também de uso das folhas na alimentação humana e animal (RODRIGUES *et al.*, 2016).

Da semente para as folhas, a planta moringa apresenta propriedades que podem ser exploradas em vários setores. Além das propriedades floculantes, coagulantes e adsorventes, bem como seu potencial oleico para a produção de biodiesel, sua semente apresenta lectina, uma proteína que atua como uma alternativa sustentável e ambientalmente correta para o controle de *Aedes aegypti*, uma vez que possui propriedades ovicidas e larvicidas (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Suas folhas não são apenas alternativas para combater a desnutrição, mas também são uma fonte potencial de controle biológico da reprodução de nematóides, atuando como potencial antihelmíntico contra o parasitismo intestinal (SANTIAGO e BEZERRA NETO, 2017).

A *Moringa oleifera* tem sido estudada no tratamento de água no processo de coagulação-floculação e também como bioissorvente. Tradicionalmente, em pequenas comunidades rurais, a polpa da semente da moringa é utilizada para remover a turvação de águas para consumo devido a presença de polieletrólitos catiônicos (coagulação-floculação) (COLDEBELLA *et al.*, 2015). Uma pequena dosagem desse biopolímero pode reduzir bastante o consumo de coagulantes químicos, apresentando como vantagens: geração de lodo biodegradável, manutenção do pH da água, altas eficiências na remoção de cor e turbidez, normalmente acima de 90%. Suas sementes apresentam melhor potencial de coagulação/floculação do que as demais partes da planta, tais como folhas e vagens. Cerca de 40% da massa de sua semente é constituída por óleo comestível e proteínas catiônicas de baixo peso molecular, as quais, quando solubilizadas em água agem como eficientes coagulantes para águas naturais e residuais (FRANCO *et al.*, 2017).

A capacidade de adsorção de *Moringa oleifera* é altamente favorecida pela presença de compostos como lignina, proteína, carboidratos, que contêm grupos funcionais capazes de ligar metais pesados para formar complexos com os íons metálicos em solução (TAVARES *et al.*, 2017). Alguns estudos de bioissorção utilizando a *Moringa oleifera* estão descritos abaixo.

Meneghel *et al.* (2014) fizeram um estudo utilizando as sementes da *Moringa oleifera* Lam na remoção de íons Pb^{2+} da água e obtiveram uma remoção de 80,23% de Pb^{2+} na água, com uma dessorção de 43,57%, sendo menor que o do carvão ativado, com isso concluíram que o bioissorvente estudado pode ser considerado muito eficaz e viável para remediar soluções contaminadas com Pb^{2+} . Enquanto Aziz *et al.* (2016) fizeram um estudo para remover metais pesados (Pb, Ni e Cd) de águas subterrâneas contaminadas utilizando também a semente da

Moringa oleifera e obteve melhores resultados para a remoção de Pb (81%) com somente a semente de moringa, enquanto que combinada com a casca de banana foram mais eficazes na remoção de Ni (74%) e Cd (97%). E Maina *et al.* (2016) utilizaram as vagens da semente da *Moringa oleifera* para remoção de íons metálicos selecionados (chumbo, cádmio, cobre, manganês, ferro, zinco e magnésio) de águas residuais e de poços e obtiveram melhores resultados após o tratamento da vagem com ácido nítrico. Olugbade *et al.* (2017) também realizaram um estudo para analisar a remoção de alguns metais pesados (chumbo, níquel, ferro e zinco) da água do poço utilizando a sementes de moringa, o carbono ativado e uma combinação dos dois adsorventes. E obtiveram que todos os adsorventes foram capazes de remover completamente o metal de chumbo na água e que possivelmente uma dosagem mais elevada dos coagulantes seria capaz de remover uma maior porcentagem dos outros metais.

Já Alsharaa *et al.* (2016) utilizaram as sementes da *Moringa oleifera* Lam como biossorvente na remoção de subprodutos de desinfecção de tratamento de água, a saber haloeteres, trihalometanos e halocetonas. Esse estudo foi realizado tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo e mostrou que a semente da *Moringa* possui um tempo de remoção mais curto e uma maior capacidade de adsorção que os outros adsorventes estudados, obtendo uma remoção de 94,9; 90,3 e 86% de haloéteres (HEs), trihalometanos (THMs) e halocetonas (HKs), respectivamente, no estudo em batelada e uma remoção de 90,1; 85 e 82,3% de HEs, THMs e HKs, respectivamente, no estudo coluna de leito fixo.

Evangelista *et al.* (2016) prepararam um carvão ativado a partir das sementes de *Moringa oleifera* Lam através da ativação química com ácido ortofosfórico (H_3PO_4). Este estudo foi realizado visando a remoção de íons de cobre (Cu^{2+}) de efluentes sintéticos e obteve uma remoção de cobre entre 99,91% e 99,93%. Abdullah *et al.* (2017) prepararam carvão ativado a partir da vagem da *Moringa oleifera*, onde a ativação química foi o cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Este estudo mostrou uma capacidade de remoção de 90,7% da solução de azul de metileno e de 97,4% da solução de 4-clorofenol.

Ainda há poucos estudos que utilizam folhas, cascas e vagem da *Moringa oleifera* como biossorvente. A maioria dos estudos que utilizam a moringa como biossorvente são para a remoção de metais e o uso da semente é o mais investigado, sendo, assim, evidente o potencial adsorvente da moringa para remoção de contaminantes na água. Com isso, a *Moringa oleifera* Lam apresenta um potencial interessante como biossorvente visto que não causa problemas à saúde humana e é um produto de baixo custo.

4 METODOLOGIA

Será apresentada neste capítulo a metodologia que foi utilizada para a execução deste trabalho, o qual foi desenvolvido no Laboratório de Tecnologia Alternativa (LTA) que faz parte do Núcleo de Engenharia de Petróleo (NUPETRO), em parceria com Laboratório de Caracterização e Processamento de Biocombustíveis (LCPB) localizado no Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG) e o Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM), que faz parte do Departamento de Engenharia Química, todos na Universidade Federal de Sergipe (UFS). A Figura 5 apresenta um fluxograma da parte experimental deste trabalho.

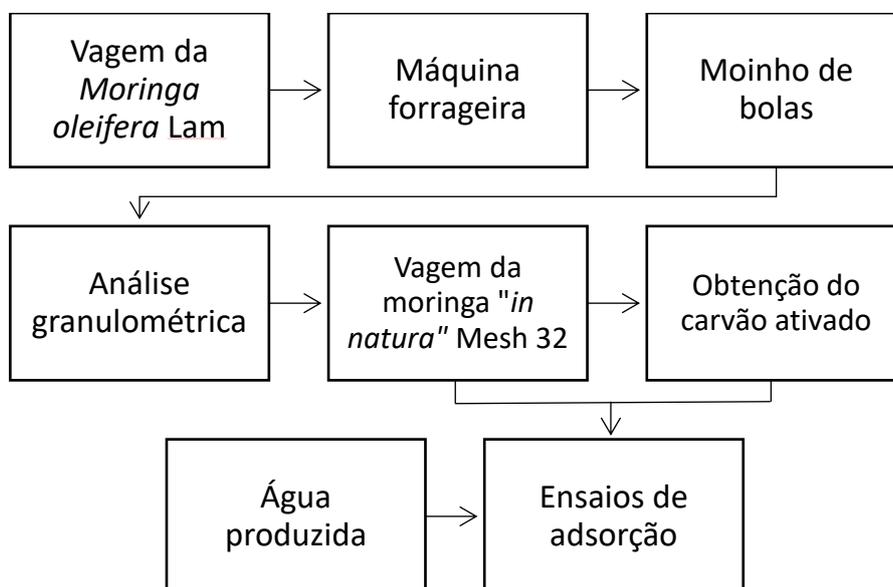


Figura 5 – Fluxograma Experimental

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1.1 Preparação do meio adsorvente

A vagem da moringa “*in natura*” e o carvão ativado obtido a partir dela foram os meios adsorventes utilizados nesse trabalho para o tratamento de água produzida. Para obtenção desta matéria-prima, a vagem foi triturada em uma máquina forrageira e posteriormente em um moinho de bolas. Este meio adsorvente foi utilizado de duas maneiras:

- *In natura*, ou seja, somente a vagem, com granulometria de 32 mesh;
- Vagens transformadas em carvão ativado.

4.1.2 Preparação do carvão ativado quimicamente

O procedimento para obtenção do carvão ativado a partir da vagem da *Moringa oleifera* foi realizado adaptando o procedimento descrito por Kalavathy e Miranda (2010). Assim, para ativação superficial da vagem da moringa, elas foram colocadas em contato com ácido orto-fosfórico (H_3PO_4) 85% P.A. durante 24 horas, a uma taxa de impregnação 1:3 (massa de amostra: volume de ácido).

A mistura foi seca em uma estufa a 110°C durante 1,5 h e depois transferida para a mufla em temperatura aproximadamente igual a 400°C por 1 h, para a síntese do carvão. O carvão produzido foi então lavado repetidamente com água destilada para remover todo o ácido. Depois de lavado, o carvão foi seco em uma estufa até atingir peso constante, e assim, foi armazenado.

4.1.3 Caracterização dos meios adsorventes

As amostras da vagem da moringa e de seu carvão ativado foram caracterizadas através de diversas técnicas complementares, tais como o Teor de Cinzas, a determinação da estrutura superficial das amostras através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a determinação de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias através da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

a) Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado adaptando a metodologia descrita pelas normas Analíticas do Instituto Adolf Lutz (LUTZ, 2008). A análise deste teor foi determinada por incineração em uma mufla a 550°C em cadinhos de porcelana. Inicialmente, os cadinhos foram aquecidos na mufla sem a amostra a 550°C durante 30 minutos. Em sequência, os cadinhos foram resfriados em dessecador e pesados na balança analítica, registrando o peso do cadinho vazio. Logo após, cerca de 1 g das amostras foram aferidas e levadas para a mufla pré-aquecida a 550°C durante 24 horas, até o material torna-se branco. Após o resfriamento, a massa de cinzas foi aferida. O cálculo do teor de cinzas é dado pela equação:

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{massa de cinzas}}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad (10)$$

b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinal que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. A MEV, portanto, foi aplicada para a visualização das características morfológicas dos adsorventes utilizados. As amostras foram metalizadas com prata no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia da UFS, e, em seguida, fixadas em fita de carbono e as micrografias foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JCM, modelo 5700, da marca Carry Sacope, que se encontra no Laboratório de Microscopia Eletrônica, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da UFS, operando com uma voltagem de operação de 5 kV.

e) Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectrofotometria na região do infravermelho, com aplicação da transformada de Fourier fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química. As análises foram realizadas no Espectrômetro FT-IR Varian 640-IR, localizado no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia da UFS. As leituras foram realizadas na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr.

4.1.4 Preparação da água produzida sintética e da água produzida sintética com base na real

A água produzida sintética (APS) foi preparada de acordo com as características da água produzida no campo de Carmópolis/SE fornecidas pela Petrobras (2017) na Tabela 2, sendo assim, para cada litro de água, foram adicionados cerca de 65 g de NaCl, 0,45 g de óleo A, proveniente do campo de Carmópolis/SE, caracterizando uma APS com um TOG de 450 ppm e uma salinidade de 65.000 mg.L⁻¹. A geração da emulsão foi feita empregando-se um Agitador Mecânico modelo 713D, da marca Fisatom, a uma rotação de 2.500 rpm, durante 40 minutos.

Já água produzida sintética com base na real (APSR) foi preparada utilizando a água produzida fornecida pelo campo de Carmópolis/SE e corrigido o seu TOG adicionando 0,30 g de óleo para cada litro de água. E a geração da emulsão foi feita empregando-se um Agitador Mecânico modelo 713D, da marca Fisatom, a uma rotação de 2.500 rpm, durante 1 hora.

As propriedades do óleo utilizado foram fornecidas pelo fornecedor e estão ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados de caracterização do óleo A

Teor de água (%)	Densidade a 20°C e 1 atm (g cm ³)	°API	Viscosidade (cP) a 40,76 s ⁻¹			
			20 °C	40 °C	50 °C	60 °C
0,07	0,8992	25,85	689,6	227,9	172,5	126,6

Para a caracterização da água produzida sintética, foi realizada a determinação de alguns parâmetros, como TOG, pH e turbidez.

a) Determinação do TOG

A determinação do teor de óleos e graxas foi realizada através do método da espectroscopia de infravermelho, utilizando o Infracal TOG/TPH Analyzer, modelo CVH da Wilks Enterprise. Nesta análise, não há medição quantitativa absoluta de uma substância específica e sim de um grupo de substâncias com características físicas similares determinadas quantitativamente com base em sua solubilidade comum em um solvente de extração orgânico. Com isso, foi necessário a calibração do equipamento com soluções padrões a base do solvente tetracloroetileno P.A., da marca Neon.

A curva de calibração foi determinada a partir da concentração de uma solução padrão de concentração conhecida. Com isso, foram feitas diluições em um balão volumétrico de 25 mL e realizadas a leitura da absorbância. Assim, a leitura de absorbância de cada amostra, equivale a concentração de TOG realizada pela curva de calibração. A curva de calibração obtida se encontra no Apêndice A.

Já para a leitura da amostra foi, primeiramente, realizada uma extração do óleo com o solvente utilizado na curva de calibração (1:1) em um funil de separação e, depois de realizada a separação das fases aquosas e orgânicas, uma alíquota da fase orgânica foi transferida para a cubeta do equipamento e, assim, efetuada a leitura, onde a primeira leitura foi sempre realizada com o solvente, para calibrar o equipamento com o branco.

b) Análise da turbidez

A análise da turbidez foi realizada através do método nefelométrico, utilizando um turbidímetro TU-2016. Esta análise é baseada na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. Quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será turbidez da amostra analisada.

Primeiro foi realizada a leitura com água destilada para calibrar o equipamento com o branco e em seguida realizou-se a leitura da amostra. Cada amostra foi agitada antes de cada análise, a fim de obter uma maior dispersão dos sólidos, e após o desaparecimento das bolhas de ar, foi colocada no equipamento.

c) Monitoramento do pH

O monitoramento do pH foi realizado através de um pHmetro HANNA pH 21. Onde os eletrodos foram inseridos nas amostras para leitura do pH e os dados foram registrados, após cada medição, o eletrodo foi lavado com água destilada.

4.1.5 Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção do óleo utilizando os adsorventes a base da biomassa *Moringa oleifera* Lam foram realizados em batelada e em triplicata. Eles foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL, na temperatura ambiente a 25°C, e a massa de adsorvente foi a variável do processo (0,10 g; 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g; e 1,00 g). As massas de adsorvente foram pesadas e inseridas nos respectivos erlenmeyers contendo 200 mL de água produzida sintética. Os erlenmeyers foram levados a um shaker Certomat® BS-T, onde as amostras foram agitadas a 100 rpm, sendo retiradas alíquotas em determinados intervalos de tempo durante 24 horas. O tempo de equilíbrio foi determinado quando não houve mais variação do TOG na solução. Além do TOG também foi analisada a turbidez das alíquotas e monitorado pH da água. A Figura 6 ilustra uma representação esquemática de como se dará o ensaio cinético de adsorção em batelada.

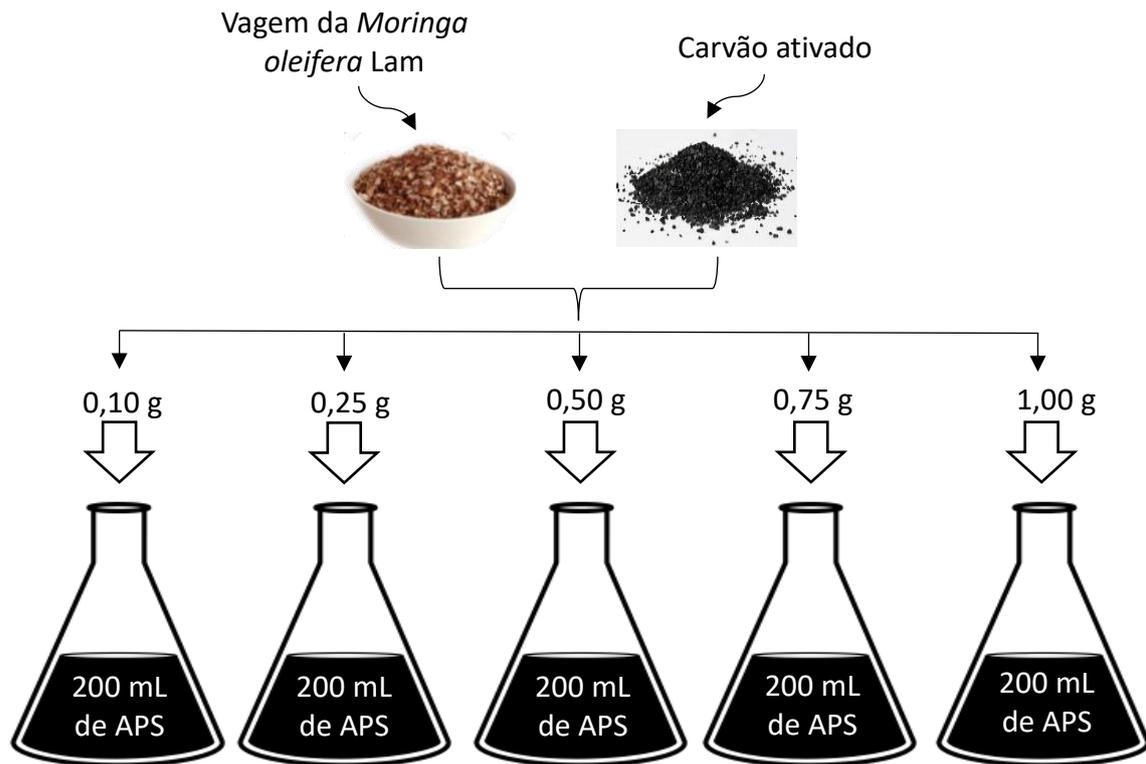


Figura 6 – Representação esquemática do ensaio cinético de adsorção em batelada

De posse do tempo de contato necessário para se estabelecer o equilíbrio, 24 horas, foi realizado o mesmo experimento utilizando a água produzida sintética com base na real.

O percentual de remoção de óleo foi encontrado a partir da fórmula:

$$\%Re = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (11)$$

Em que:

$\%Re$: remoção de TOG na água produzida sintética (%);

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1});

C_f : concentração final do adsorvato (mg L^{-1});

A quantidade de óleo adsorvido em cada adsorvente, q_e , foi determinada pela fórmula:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (12)$$

Em que:

q_e : quantidade de óleo adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

No tempo específico t , a capacidade de adsorção, q_t , também foi calculada:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (13)$$

Em que:

q_t : quantidade de óleo adsorvido por grama de adsorvente no instante t (mg g^{-1});

C_t : concentração do adsorvato no tempo t (mg L^{-1}).

Com isso, é possível determinar as isotermas e a cinética de adsorção.

a) Isotermas de adsorção

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram usadas para correlacionar os dados de equilíbrio para remoção de óleo. O modelo de Langmuir é representado pela equação (2) e o de Freundlich pela equação (4). Também foi calculado o fator adimensional R_L , representado pela equação (3), que estima o grau de adequação. Os resultados foram obtidos através do software OriginPro 8.

b) Cinética de adsorção

Os dois principais tipos de modelos cinéticos de adsorção, são os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e foram considerados para examinar uma taxa adequada de adsorção e investigar o mecanismo de controle do processo de adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela equação (6) e o valor de k_1 e da capacidade de adsorção no equilíbrio calculada, q_e , pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . E o modelo de pseudo-segunda ordem é representado pela equação (9) e os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado foi preparado a partir da vagem da *Moringa oleifera* Lam e a ativação química foi realizada com ácido fosfórico, onde foram produzidos 478,05g de carvão. A Tabela 4 apresenta os rendimentos encontrados na literatura e o obtido neste trabalho.

Tabela 4 – Rendimentos encontrados na literatura e obtido neste trabalho

Matéria-prima	Agente de ativação	Rendimento	Referência
Vagem da moringa	Ácido fosfórico	84,63%	Este trabalho (2018)
	Ácido sulfúrico	16,7 ± 1,0%	Abdullah <i>et al.</i> (2017)
	Cloreto de zinco	68,4 ± 11,6%	
Sergaço	Hidróxido de potássio	23,7% – 37,2%	Li <i>et al.</i> (2017)
	Ácido fosfórico	49,43 ± 0,38%	
Madeira da <i>Acacia mangium</i>	Cloreto de zinco	49,55 ± 0,42%	Danish <i>et al.</i> (2018)
	Hidróxido de potássio	25,51 ± 0,16%	
	Cal	25,48 ± 0,39%	

Com isso, o processo para obtenção do carvão ativado através da vagem da moringa teve um rendimento bem superior com os comparados da literatura, e isto pode ter sido dado ao agente desidratante, que influenciam na pirólise, e, assim, inibem a liberação da matéria orgânica volátil através da aromatização e maior fixação do carbono, retardando a queima do material e aumentando o rendimento do produto final. A Figura 7 mostra o carvão ativado obtido através da vagem da *Moringa oleifera* Lam.



Figura 7 – Carvão ativado obtido através da vagem da *Moringa oleifera* Lam

O carvão obtido através deste método possui o aspecto de um pó negro e fino.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os estudos de caracterização dos adsorventes utilizados no trabalho, são de grande valia na interpretação e abordagens no que diz respeito ao esclarecimento dos resultados associados às propriedades adsorptivas destes materiais.

5.2.1 Teor de cinzas

As cinzas encontradas são o resíduo obtido após a combustão do carvão e os valores do teor de cinzas encontrado nos adsorventes utilizados neste trabalho foram de 10,58 % para a vagem e 35,14% para o carvão. O teor de cinzas da casca de noz também foi analisado, que é o produto utilizado nas indústrias petrolíferas, e encontrou uma percentagem de cinzas de 1,85%. O valor encontrado por Vieira *et al.* (2017) para carvão vegetal foi de 13,82%, Silva *et al.* (2018) encontraram teores de 3,79% e 1,50% também para o carvão vegetal.

O teor de cinzas está diretamente relacionado com a presença de substâncias minerais como: cálcio, potássio, fósforo, magnésio, ferro, sódio. Sendo assim, estes resultados estão correlacionados as condições aplicadas na preparação do carvão ativado e ao tipo de biomassa

utilizada, pois podem apresentar diferentes quantidades de fibras que interferem diretamente nas porcentagens de cinzas.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos adsorventes foi investigada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas usando magnificações de 250, 300, 350 e 1500 vezes. As micrografias de cada biossorventes podem ser visualizadas na Figura 8 para a vagem, na Figura 9 para o carvão ativado e Figura 10 para a casca de noz.

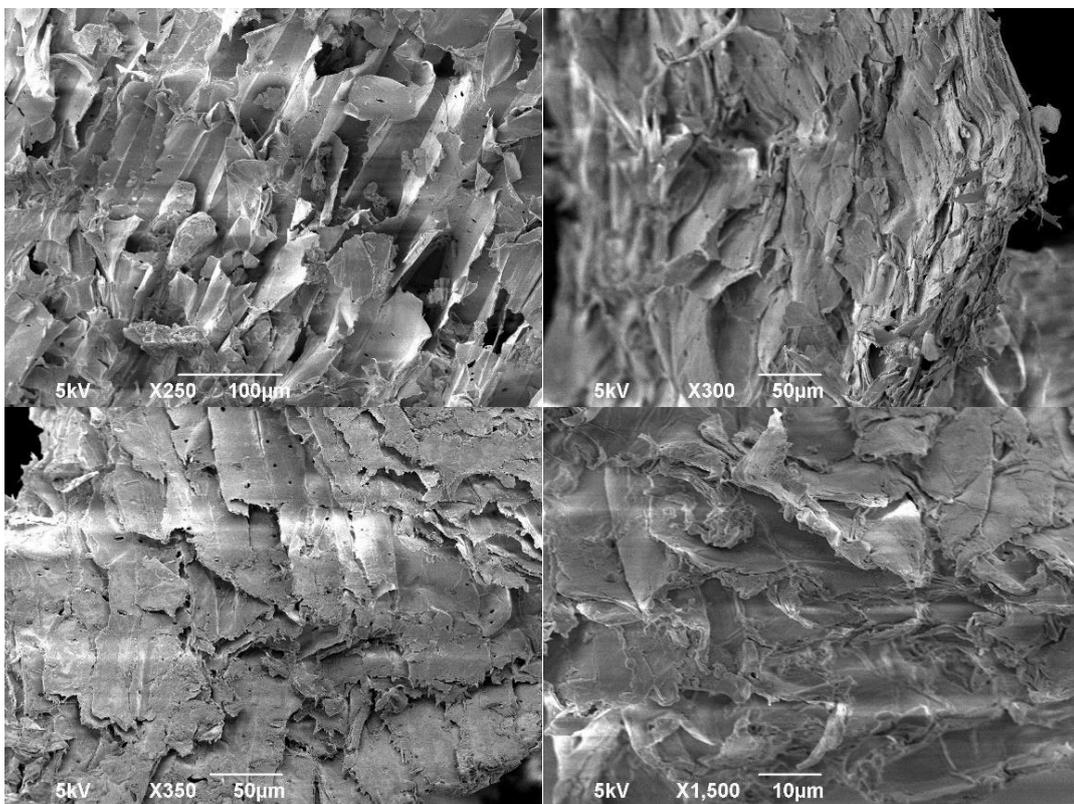


Figura 8 – Micrografias obtidas por MEV para a vagem “*in natura*”. Magnitude de 250x, 300 x, 350x e 1500x

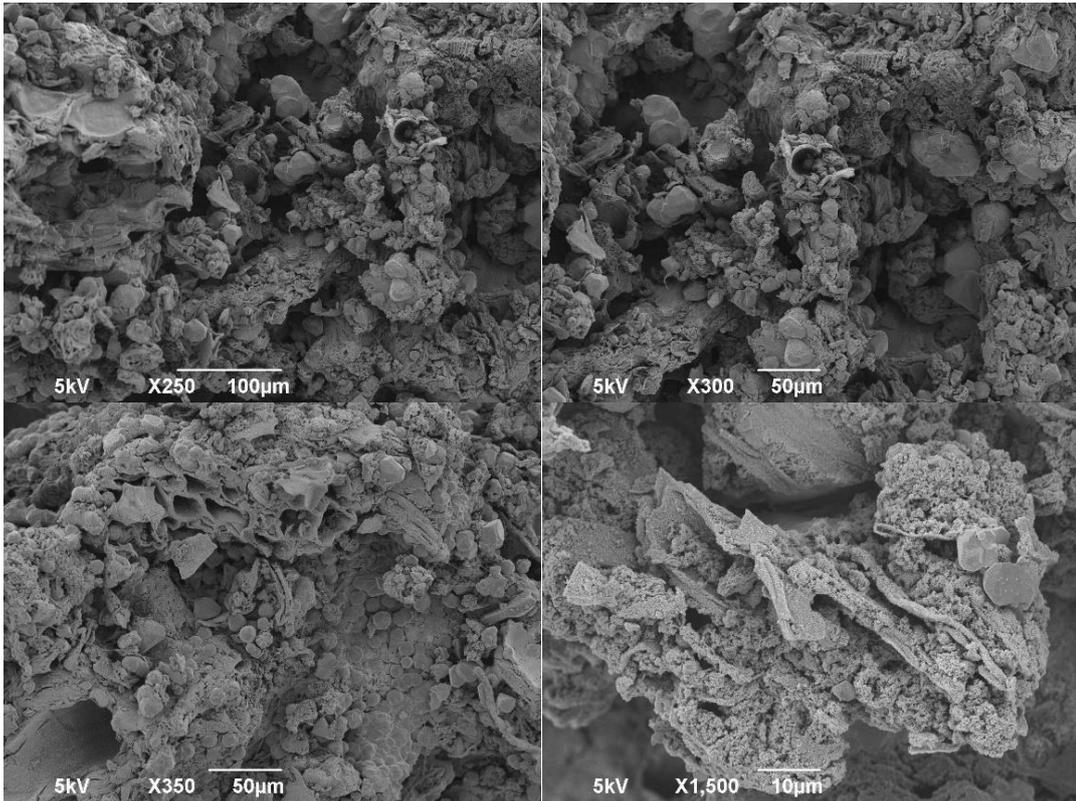


Figura 9 – Micrografias obtidas por MEV para o carvão ativado. Magnitude de 250x, 300 x, 350x e 1500x

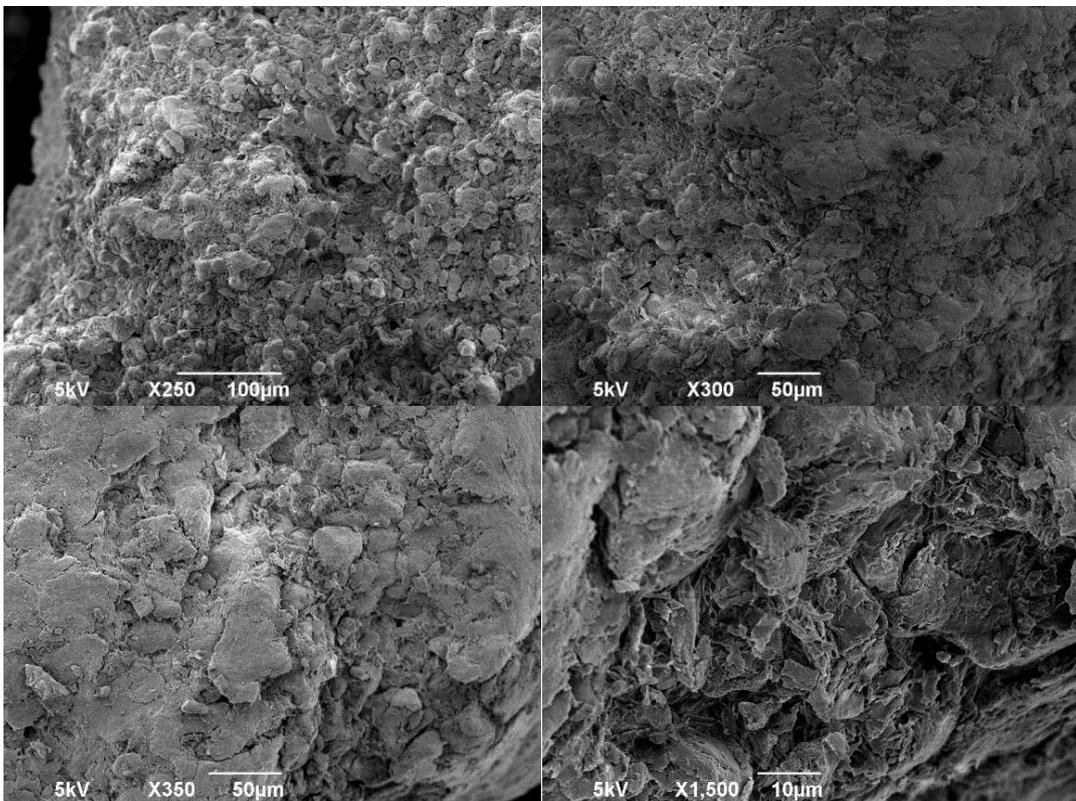


Figura 10 – Micrografias obtidas por MEV para a casca de noz. Magnitude de 250x, 300 x, 350x e 1500x

Pode-se observar que os três materiais apresentam características morfológicas bastante heterogêneas. Pela imagem da vagem “*in natura*” pode-se observar estruturas fibrosas lamelares característico da morfologia de biomassas. Já no carvão ativado observa-se poros mais aglomerados e é possível notar a alteração da morfologia em relação a sua matéria-prima, devido ao tratamento térmico e químico de formação do carvão, havendo mudanças na morfologia dos materiais em termos de tamanho e formação de poros. O aumento da porosidade devido à agressividade do ácido fosfórico e a formação de poros de diferentes tamanhos e formas devido a decomposição de matéria orgânica que ocorre no tratamento térmico.

Em relação a casca de noz, adsorvente utilizado nas indústrias petrolíferas, é possível observar que este apresenta uma morfologia semelhante à do carvão ativado, podendo ter ocorrido tratamentos térmicos, químicos ou biológicos e sua superfície. Portanto, para os três materiais é visível a presença de deformações na superfície, contendo espaços disponíveis que possibilitam condições favoráveis para adsorção de óleo em seus interstícios.

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O conhecimento dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é importante para ajudar a compreender os mecanismos de adsorção. Por meio da análise de infravermelho é possível identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. O espectro de infravermelho obtidos por FTIR de cada adsorventes podem ser visualizadas na Figura 11 para a vagem, na Figura 12 para o carvão ativado e Figura 13 para a casca de noz.

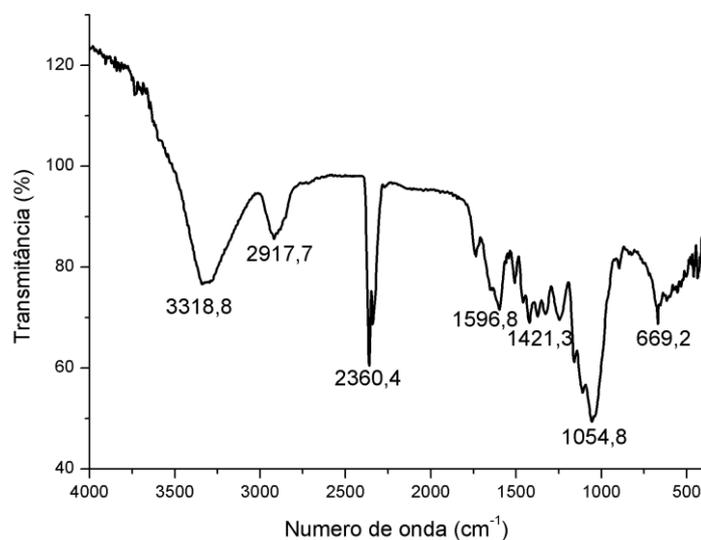


Figura 11 – Espectro obtido por FTIR da vagem “*in natura*”

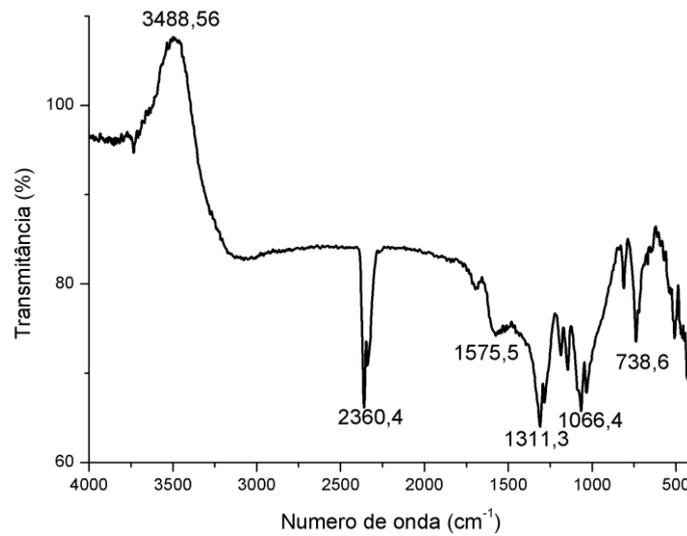


Figura 12 – Espectro obtido por FTIR do carvão ativado

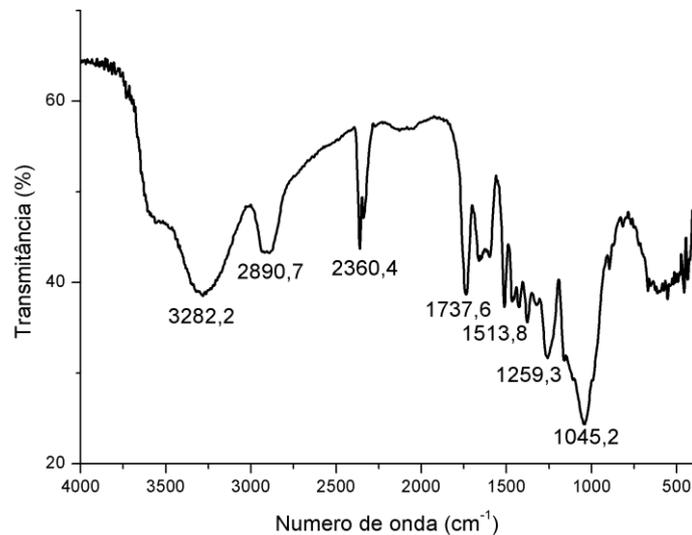


Figura 13 – Espectro obtido por FTIR da casca de noz

Os espectros de FTIR de cada adsorvente mostram a presença de vários grupos funcionais, indicando a natureza complexa de cada adsorvente e mostram tendências similares às de achados anteriormente por alguns autores (ABDULLAH *et al.*, 2017; BELLO *et al.*, 2017; COLDEBELLA *et al.*, 2017; ITODO *et al.*, 2018). Para a vagem, o carvão e a casca de noz, as bandas largas na região de 3200-3500 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento das ligações OH presentes nas proteínas, ácidos graxos, carboidratos e lignina. Os picos presentes na vagem em 2917,7 cm⁻¹ e na casca de noz em 2890,7 cm⁻¹, são devido à presença de estiramento assimétrico de C-H presentes nos alcanos. O pico em 2360,4 cm⁻¹ presente nos três adsorventes indica a presença de ligação tripla, comuns em alcinos e nitrilas. Os picos presentes na faixa entre 1630 – 1850 cm⁻¹ indicam a presença de R²C=O presente em carbonilas, caracterizando

um éster para a vagem e a casca de noz e uma amida para o carvão. Na faixa de 1400-1600 cm^{-1} estão localizadas as ligações duplas de C=C dos anéis aromáticos. Os picos de 1054,8 cm^{-1} na vagem, 1066,4 cm^{-1} no carvão e 1045,2 cm^{-1} na casca de noz correspondem ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C indicando a presença de álcool, éteres e etc, que estão presentes na celulose e hemicelulose.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nesta etapa do estudo, foi realizado os ensaios de adsorção, onde pode-se estudar o efeito da massa de adsorventes, determinado as suas isotermas de adsorção e qual a cinética que controla o processo de adsorção. Este ensaio foi conduzido em erlenmeyers de 250 mL na temperatura ambiente a 25°C, contendo 200 mL de água produzida sintética e variada a massa de adsorvente a uma agitação fixa de 100 rpm. O ensaio foi conduzido durante 24 h.

5.3.1 Efeito da massa de adsorvente na remoção de óleo da APS e APSR

Os ensaios de adsorção foram realizados variando a massa de adsorvente, com isso pode ser feito um estudo desta massa de adsorvente para a remoção de óleo. A Figura 14 mostra os resultados do percentual de remoção do óleo para a vagem da moringa “*in natura*” e a Figura 15 para o carvão ativado.

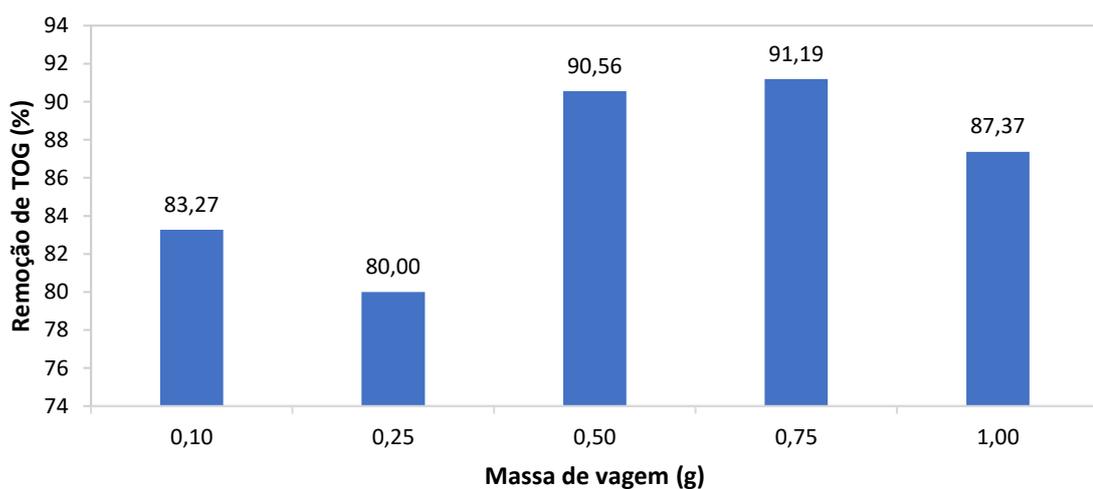


Figura 14 – Percentual de remoção de TOG em relação a massa de vagem da moringa “*in natura*” na APS

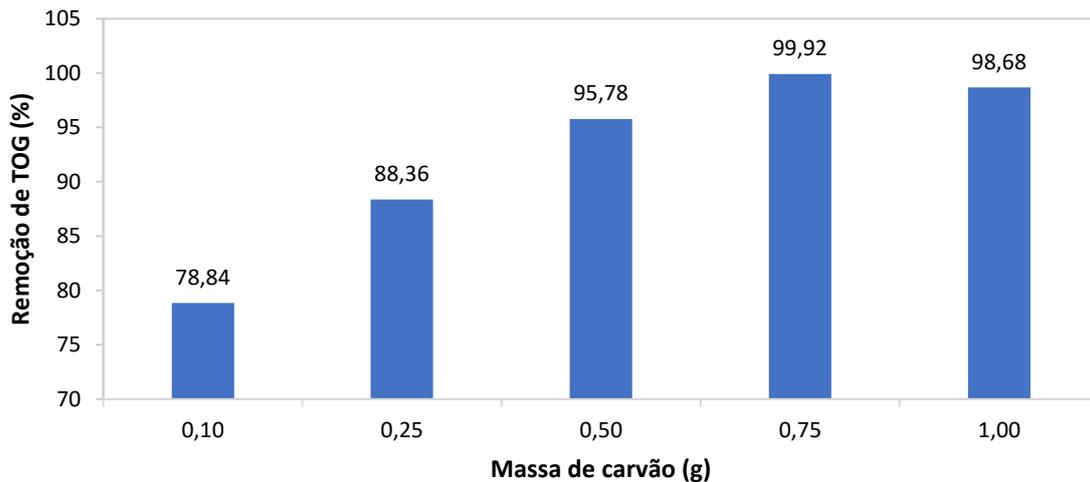


Figura 15 - Percentual de remoção de TOG em relação a massa de carvão ativado na APS

Para a vagem “*in natura*”, a massa que obteve menor percentual de remoção de óleos e graxas na água produzida sintética foi a de 0,25 g de vagem (80%), com esta massa se obteve um TOG final de 49,27 ppm (ver Apêndice B), acima dos limites estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011), que é de 20 ppm. Já a maior percentagem de remoção foi encontrada com a massa de 0,75 g de vagem (91,19%), com esta massa se obteve um TOG final de 19,04 ppm (ver Apêndice B), se encontrando adequado aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

Para o carvão ativado, pode-se observar que o percentual de remoção de TOG vai aumentando quando se aumenta a massa de bioadsorvente, havendo uma redução na massa de 1,00 g. A massa que obteve menor percentual de remoção foi a de 0,10 g de carvão (78,84%), com esta massa também se obteve um TOG final de 39,57 ppm (ver Apêndice C), acima dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011). A maior percentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida foi encontrada com a massa de 0,75 g de carvão (99,92%), com esta massa também se obteve um TOG final de 0,34 ppm (ver Apêndice C), adsorvendo quase todo o óleo presente na água e com isso, se encontrando adequado aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

Para comparações também foi realizado este mesmo ensaio com as cascas de nozes, que é o produto utilizado atualmente nas indústrias petrolíferas, onde o maior percentual de remoção encontrado foi de 93,72%, demonstrando, assim, a possibilidade de ser ter um novo bioadsorvente.

Este mesmo estudo foi realizado com água produzida sintética com base na real e a Figura 16 mostra os resultados do percentual de remoção do óleo para a vagem da moringa “in natura” e para o carvão ativado na APSR.

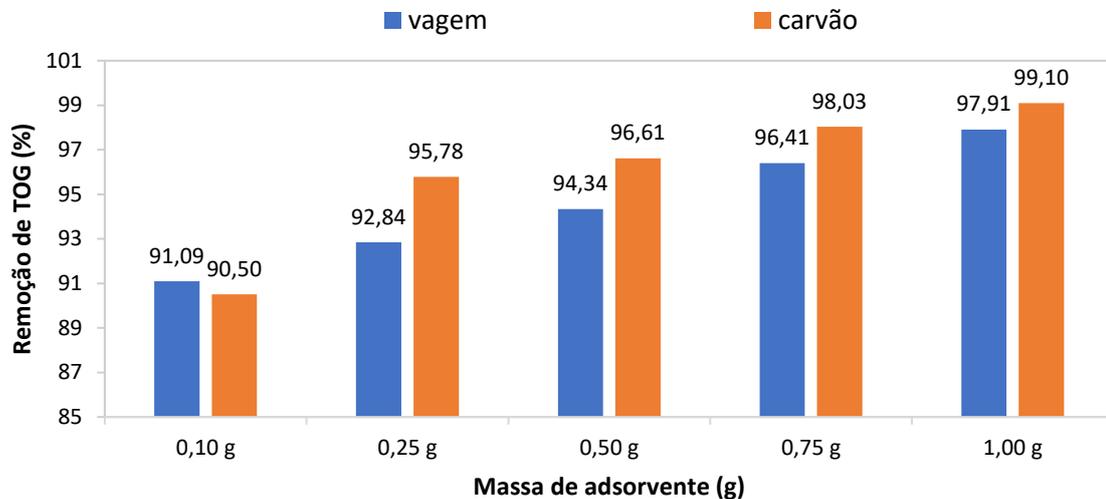


Figura 16 – Percentual de remoção de TOG em relação a massa de vagem e de carvão ativado na APSR

Pode-se observar que, para ambos os casos, o percentual de remoção de TOG vai aumentando quando se aumenta a massa de adsorvente. Para a vagem “in natura”, a massa que obteve menor percentual de remoção de óleos e graxas na água produzida sintética foi a de 0,25 g de vagem (91,09%), com esta massa se obteve um TOG final de 32,88 ppm (ver Apêndice E), acima dos limites estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011). Já a maior percentagem de remoção foi encontrada com a massa de 1,00 g de vagem (97,91%), com esta massa se obteve um TOG final de 7,73 ppm (ver Apêndice E), se encontrando adequado aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011). E para o carvão ativado, a massa que obteve menor percentual de remoção também foi a de 0,10 g de carvão (90,50%), com esta massa também se obteve um TOG final de 36,96 ppm (ver Apêndice F), acima dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011). A maior percentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida foi encontrada com a massa de 1,00 g de carvão (99,10%), com esta massa também se obteve um TOG final de 3,50 ppm (ver Apêndice F), se encontrando adequado aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

Os valores obtidos para a remoção de óleos na água produzida pelo carvão ativado também foi superior ao estudo de Costa *et al.* (2015), que obteve uma remoção de

hidrocarbonetos de 43% utilizando a turfa e 55% com o carvão ativado produzido a partir da casca do arroz, e ao estudo de Leite *et al.* (2017), que obteve uma remoção de hidrocarbonetos de 90% para o fruto de pinheiro-da-praia “in natura”, 93% para o carvão ativado produzido a partir deste fruto e 86% para o carvão ativado comercial. Desta forma, é notório que o carvão ativado proveniente da vagem da *Moringa oleifera* Lam apresentou melhor desempenho quando comparado aos da literatura, assim como a vagem da moringa “in natura”.

5.3.2 Isotermas de adsorção

Os estudos para determinar as isotermas de adsorção deste trabalho foram realizados encontrando a concentração de equilíbrio para cinco diferentes massas de adsorvente. Mas como dois pontos apresentaram comportamento insatisfatório, estes dois pontos foram desprezados, o qual podem ter sido acarretados por erros experimentais. Com isso, os modelos adsorptivos de Langmuir e de Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, de modo a investigar qual modelo melhor representa o sistema estudado e os seus respectivos parâmetros estimados. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos para as isotermas de adsorção a 25°C para a vagem e o carvão ativado e a comparação com os modelos teóricos.

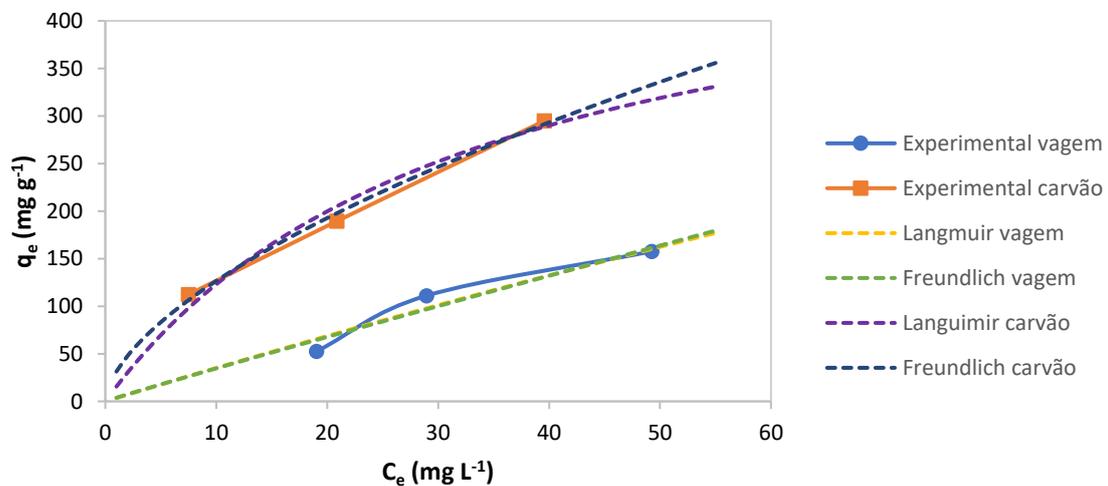


Figura 17 – Isotermas de adsorção a 25°C

Na Tabela 5 estão apresentados os valores dos parâmetros da isoterma obtidos a partir de um ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros da isoterma obtidos

	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg ^{1-(1/n)} g ⁻¹ L ^{1/n})	n	R^2
Vagem	1794,64	0,0020	0,8729	3,7753	1,0377	0,8681
Erro padrão (vagem)	7831,42	0,0094	–	4,0467	0,3174	–
Carvão	529,68	0,0303	0,9419	31,370	1,6502	0,9861
Erro padrão (carvão)	160,83	0,0170	–	6,3416	0,1640	–

A vagem “*in natura*” apresentou ajustes semelhantes tanto para o modelo de isoterma de Langmuir quanto para o de Freundlich. Apesar do modelo de Langmuir apresentar melhor coeficiente de determinação (R^2), o erro padrão foi maior do que o apresentado por Freundlich. Um indicativo que é utilizado no modelo de Langmuir é o valor de R_L (fator de separação), que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, e para a vagem este valor variou entre 0,62 e 0,71 indicando que adsorção do óleo na vagem é favorável. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_{\max} e K_L , onde a constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. O valor de “ n ” é uma constante que indica a intensidade de adsorção, sendo conhecido como uma medida de linearidade, onde para valores de “ n ” maiores que a unidade (1,0377), o processo de adsorção é favorável, coincidindo com o valor mostrado para R_L .

O carvão ativado também apresentou ajustes semelhantes tanto para o modelo de isoterma de Langmuir quanto para o de Freundlich. Porém, o modelo de Freundlich apresentou melhor coeficiente de determinação (R^2) e um erro padrão menor. Um indicativo que é utilizado no modelo de Langmuir é o valor de R_L (fator de separação), que corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, e para o carvão este valor variou entre 0,05 e 0,15 indicando que adsorção do óleo no carvão é favorável. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de q_{\max} e K_L , onde a constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. O valor de “ n ” é uma constante que indica a intensidade de adsorção, sendo conhecido como uma

medida de linearidade, onde para valores de “n” maiores que a unidade (1,6502), o processo de adsorção é favorável, coincidindo com o valor mostrado para R_L .

A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. Há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Araújo *et al.* (2017) fizeram o estudo de adsorção do óleo com o carvão ativado comercial e o melhor ajuste se deu pelo modelo de Freundlich. Os valores das constantes K_F e “n” foram iguais a 1,7250 e a 1,0024. Wang *et al.* (2015) utilizaram a casca de arroz tratadas quimicamente e biologicamente para a adsorção de óleo e a isoterma que melhor se ajustou também foi a de Freundlich. Os valores das constantes K_F e “n” foram iguais a 19,75 e a 1428,57. Comparando também com os valores obtidos pela vagem “*in natura*”, a constante de adsorção de Freundlich (K_F) para o carvão obtido neste trabalho (31,364) é maior que os dois casos, indicando a maior capacidade de adsorção do óleo em relação aos outros adsorventes, conforme demonstrado também na eficiência de remoção alcançadas no presente trabalho.

5.3.3 Cinética de adsorção

A cinética do processo de remoção de óleo por adsorção utilizando a vagem “*in natura*” e seu carvão ativado foi estudada no presente trabalho. Para descrever a cinética de adsorção foram utilizados dois modelos (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem).

a) Vagem *in natura*

Durante um processo de adsorção, o soluto sorvido tende a desorver e voltar para a solução e vice-versa, até que em um tempo determinado as taxas de adsorção e dessorção atinjam um estado de equilíbrio. A Figura 18 apresenta os dados experimentais da cinética de adsorção do óleo utilizando a vagem de acordo com as diferentes massas de adsorvente utilizada.

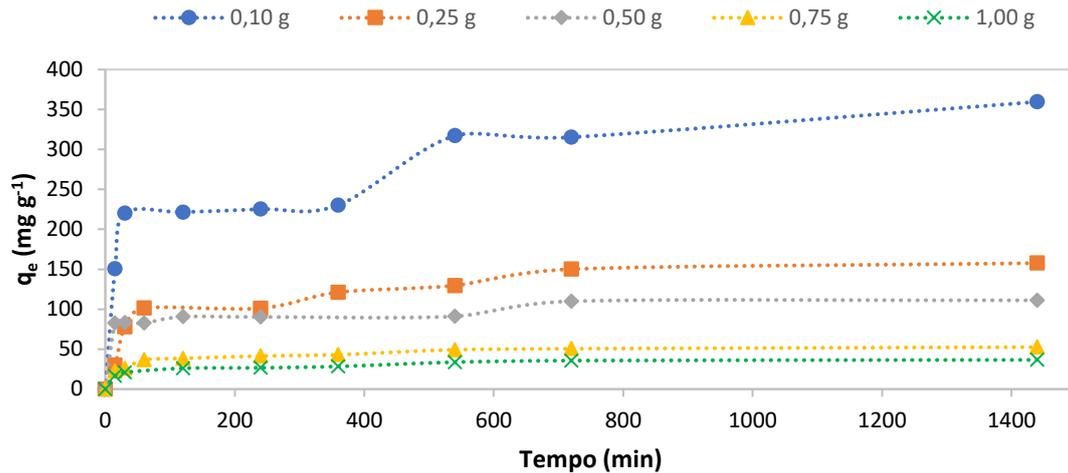


Figura 18 – Cinética de adsorção para a vagem a 25°C

Observa-se na Figura 18 que a adsorção de óleo aumenta drasticamente nos primeiros minutos. Isto é devido à presença de grande número de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Com o aumento do tempo, a adsorção de óleo aumenta, mas de forma menos intensa devido ao acúmulo deste nos sítios adsorventes.

As máximas capacidades de adsorção encontradas foram de 283,18; 91,86; 41,91; 23,97 e 19,96 mg g⁻¹, para as massas de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 g de vagem, respectivamente. Para menor massa de vagem (0,1 g) pode-se observar uma maior quantidade de TOG adsorvida por grama de massa de vagem. Com isso, mesmo com pequenas quantidades de vagem pode-se adsorver grandes quantidades de óleos e graxas. Utilizando a água produzida sintética com base na real as capacidades máximas de adsorção encontradas foram de 672,45; 274,15; 139,29; 94,89 e 72,28 mg g⁻¹, para as massas de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 g de vagem, respectivamente.

Os gráficos lineares de $\ln(q_e - q_t)$ versus t e de t/q_t versus t foram usados para determinar as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conforme ilustra as Figuras 19 e 20, respectivamente.

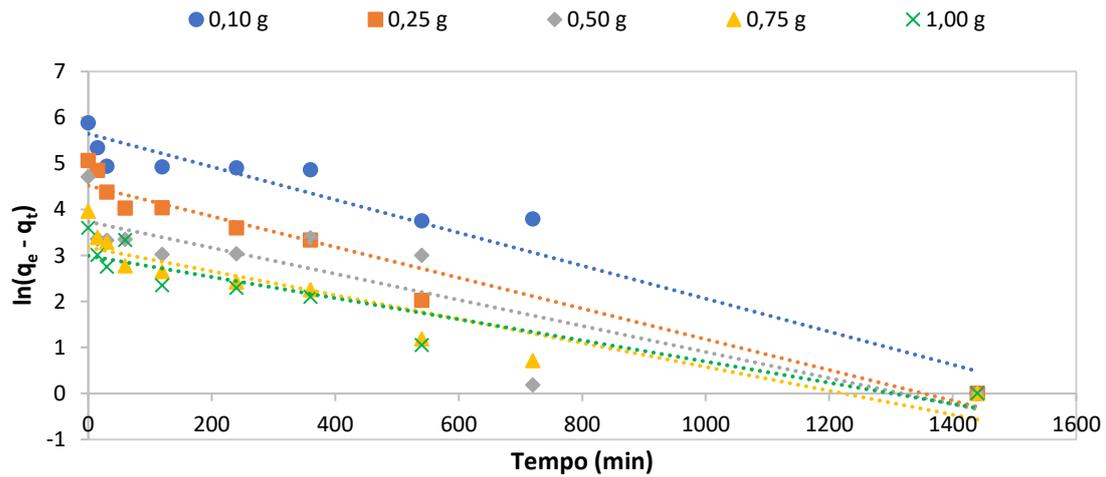


Figura 19 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a vagem

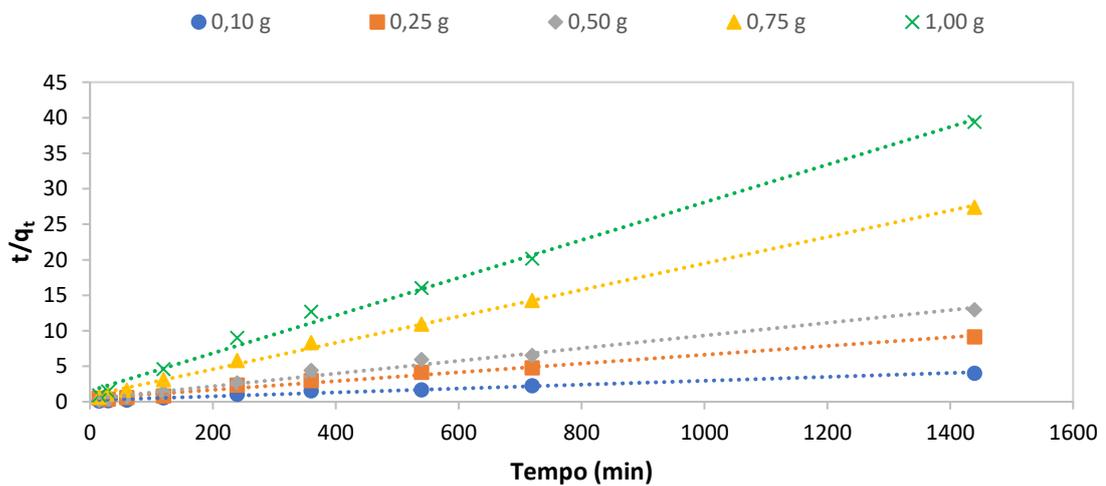


Figura 20 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a vagem

A Tabela 6 apresenta os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , bem como os diversos parâmetros calculados através da aplicação de regressão sobre os dados experimentais e os respectivos modelos cinéticos.

Tabela 6 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais para a vagem

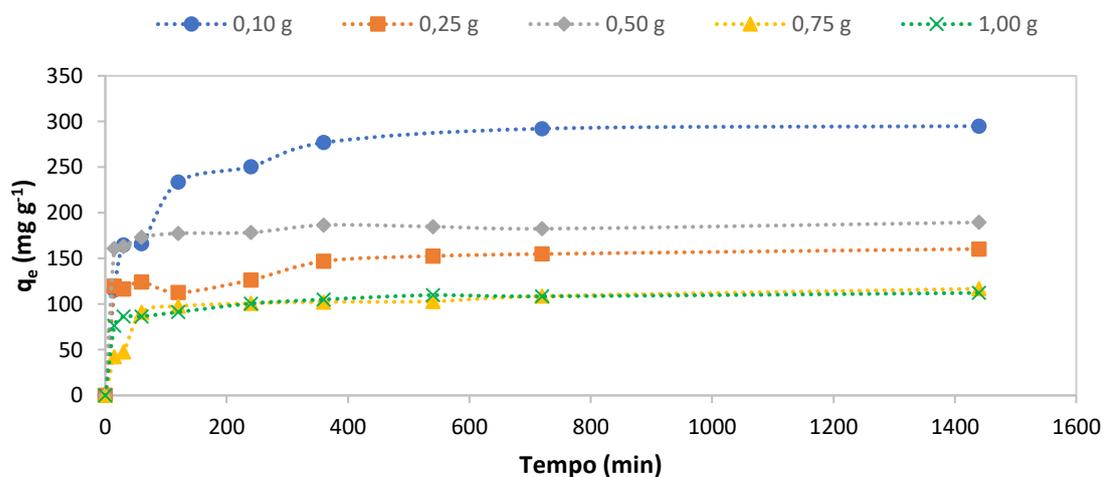
m (g)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		q _e cal (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e cal (mg g ⁻¹)	k ₂ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
0,10	359,53	283,18	0,0036	0,9338	370,37	3,31x10 ⁻⁵	0,9791
0,25	157,66	91,86	0,0033	0,9449	161,29	8,67x10 ⁻⁵	0,9891
0,50	111,14	41,91	0,0028	0,7538	112,36	1,98x10 ⁻⁴	0,9884
0,75	52,55	23,97	0,0026	0,8696	53,76	4,04x10 ⁻⁴	0,9977
1,00	36,55	19,96	0,0023	0,8664	37,74	4,58x10 ⁻⁴	0,9947

Avaliando-se os valores dos coeficientes de determinação, R², apresentados na Tabela 6 tem-se que o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais é o modelo de pseudo-segundo ordem. Além disso, o modelo de pseudo-primeira ordem não forneceu uma estimativa realista de q_e, enquanto que o q_e calculado com base no modelo de pseudo-segunda ordem está de acordo com a capacidade de adsorção obtida experimentalmente.

Pode-se observar também que a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (k₂), aumenta com o aumento da massa, aumentando também a velocidade de adsorção e atingindo o equilíbrio em menor tempo.

b) Carvão ativado

A Figura 21 apresenta os dados experimentais da cinética de adsorção do óleo utilizando o carvão ativado de acordo com as diferentes massas de adsorvente utilizada.

**Figura 21** – Cinética de adsorção para o carvão ativado a 25°C

Observa-se na Figura 21 que a adsorção de óleo aumenta drasticamente nos primeiros minutos. Isto é devido à presença de grande número de sítios disponíveis para o processo de adsorção. Com o aumento do tempo, a adsorção de óleo aumenta, mas de forma menos intensa devido ao acúmulo deste nos sítios adsorventes.

As máximas capacidades de adsorção encontradas foram de 133,91; 57,60; 26,84; 51,99 e 31,23 mg g⁻¹, para as massas de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 g de carvão, respectivamente. Para menor massa de carvão ativado (0,1 g) pode-se observar uma maior quantidade de TOG adsorvida por grama de massa carvão. Com isso, mesmo com pequenas quantidades de carvão ativado pode-se adsorver grandes quantidades de óleos e graxas. Utilizando a água produzida sintética com base na real as capacidades máximas de adsorção encontradas foram de 704,30; 298,15; 150,37; 101,72 e 77,12 mg g⁻¹, para as massas de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 g de carvão ativado, respectivamente.

Os gráficos lineares de $\ln(q_e - q_t)$ versus t e de t/q_t versus t foram usados para determinar as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conforme ilustra as Figuras 22 e 23, respectivamente.

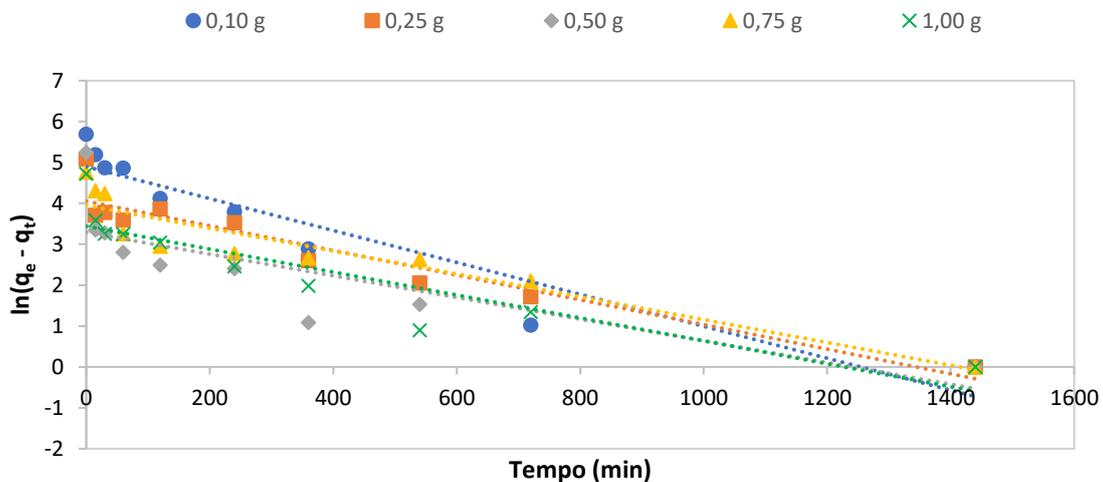


Figura 22 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o carvão ativado

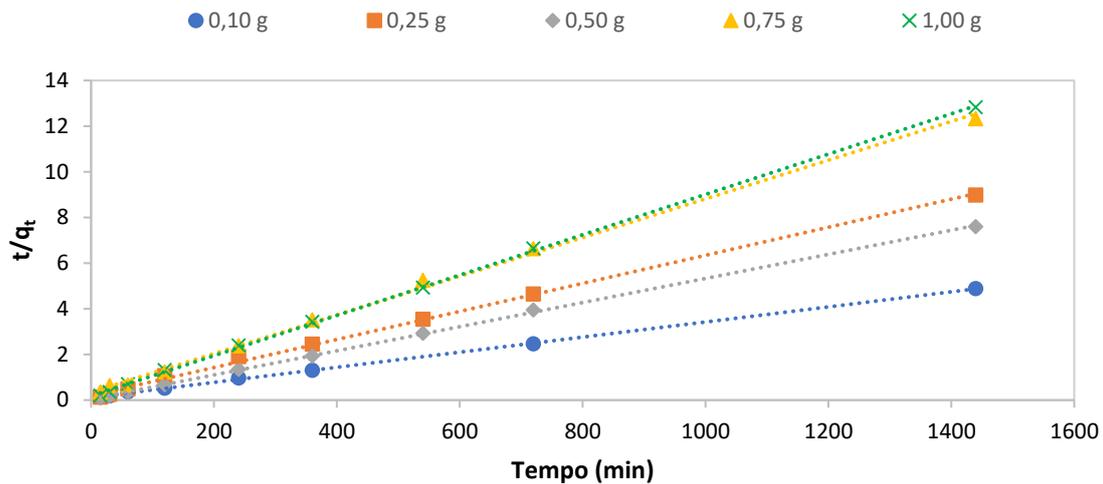


Figura 23 – Aplicação dos resultados cinéticos ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o carvão ativado

A Tabela 7 apresenta os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , bem como os diversos parâmetros calculados através da aplicação de regressão sobre os dados experimentais e os respectivos modelos cinéticos.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais para o carvão ativado

m (g)	$q_e \text{ exp}$ (mg g^{-1})	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$q_e \text{ cal}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_e \text{ cal}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
0,10	294,92	133,91	0,0039	0,9035	303,03	$9,40 \times 10^{-5}$	0,9996
0,25	160,43	57,60	0,0030	0,9076	163,93	$1,89 \times 10^{-4}$	0,9981
0,50	189,50	26,84	0,0027	0,6583	188,68	$6,04 \times 10^{-4}$	0,9997
0,75	116,86	51,99	0,0028	0,8737	117,65	$2,12 \times 10^{-4}$	0,9978
1,00	112,29	31,23	0,0028	0,8097	113,64	$4,32 \times 10^{-4}$	0,9996

Avaliando-se os valores dos coeficientes de determinação, R^2 , apresentados na Tabela 7 tem-se que o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais é o modelo de pseudo-segundo ordem. Assim, ambos os fatores sugerem a adsorção de óleo para os dois adsorventes estudados segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Além disso, o modelo de pseudo-primeira ordem não forneceu uma estimativa realista de q_e , enquanto que o q_e calculado com base no modelo de pseudo-segunda ordem está de acordo com a capacidade de adsorção obtida experimentalmente.

Alguns exemplos de estudos de adsorção de óleo onde o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi mais bem ajustado: Peng *et al.* (2018) fizeram este estudo utilizando talos de milho com diferentes modificações, Feng *et al.* (2015) utilizaram aerogéis de celulose reciclados, Wang *et al.* (2015) utilizaram a casca de arroz tratadas quimicamente e biologicamente e Fard *et al.* (2016) utilizaram nanotubos de carbono.

Segundo Maksin *et al.* (2012), o modelo de pseudo-segunda ordem é considerado mais adequado para representar os dados cinéticos em sistemas de biossorção e é usado para descrever quimiossorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato, como forças covalentes e de troca iônica. Assim, para os dois adsorventes estudados o processo de adsorção pode ser controlado pela quimiossorção envolvendo força de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre a vagem da moringa e o carvão ativado com o óleo.

5.3.4 Análise da Turbidez

Neste estudo, também foi analisado a turbidez da água produzida sintética (APS) com o intuito de se avaliar os adsorventes estudados melhoram a turbidez da água em estudo. A Figura 24 mostra o decaimento da turbidez para a vagem “*in natura*” e a Figura 25 para o carvão ativado.

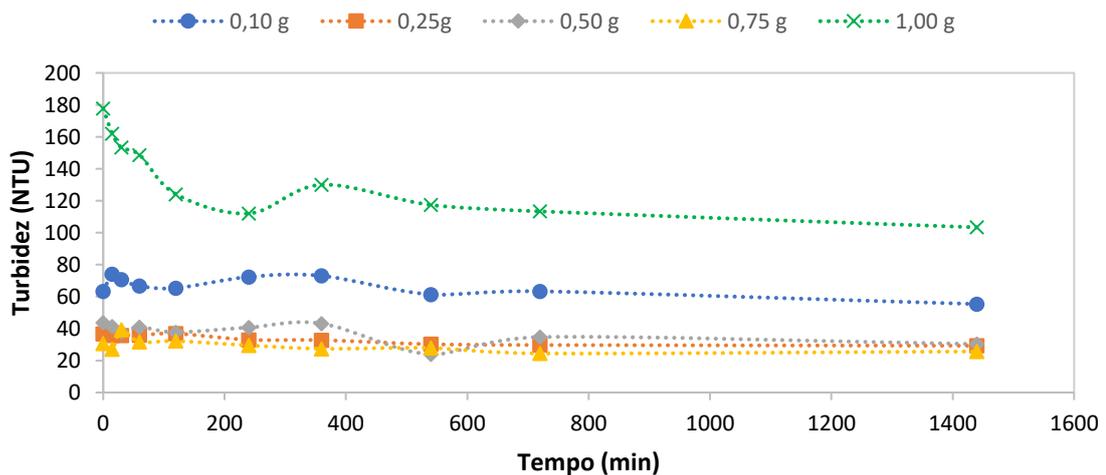


Figura 24 – Decaimento da turbidez da água produzida sintética para a vagem “*in natura*”

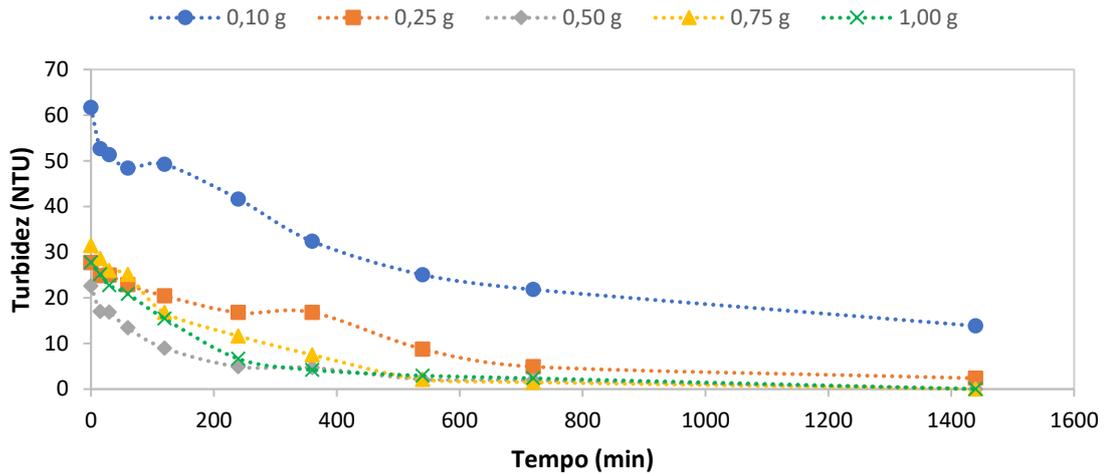


Figura 25 – Decaimento da turbidez da água produzida sintética para o carvão ativado

Pode-se observar uma diminuição da turbidez em relação ao tempo, mas para a vagem a turbidez pode ter sido influenciada, pois como ela está “*in natura*” e não ocorreu nenhum tipo de higienização, impurezas provenientes da vagem podem ter afetado a turvação de água, contudo não há nenhuma legislação específica tratando sobre turbidez, pois o destino deste efluente é o descarte ou reuso. Já o carvão ativado, a partir de 0,5 g a turbidez da água foi zerada, ou seja, além de um ótimo adsorvente do óleo, melhora consideravelmente a turbidez da água.

5.3.5 Monitoramento do pH

Neste estudo, também foi monitorado o pH da água produzida sintética (APS) com o intuito de se avaliar os adsorventes estudados influenciam o pH da água em estudo. A Figura 26 mostra o pH da água no decorrer do tempo utilizando a vagem “*in natura*” e a Figura 27 para o carvão ativado.

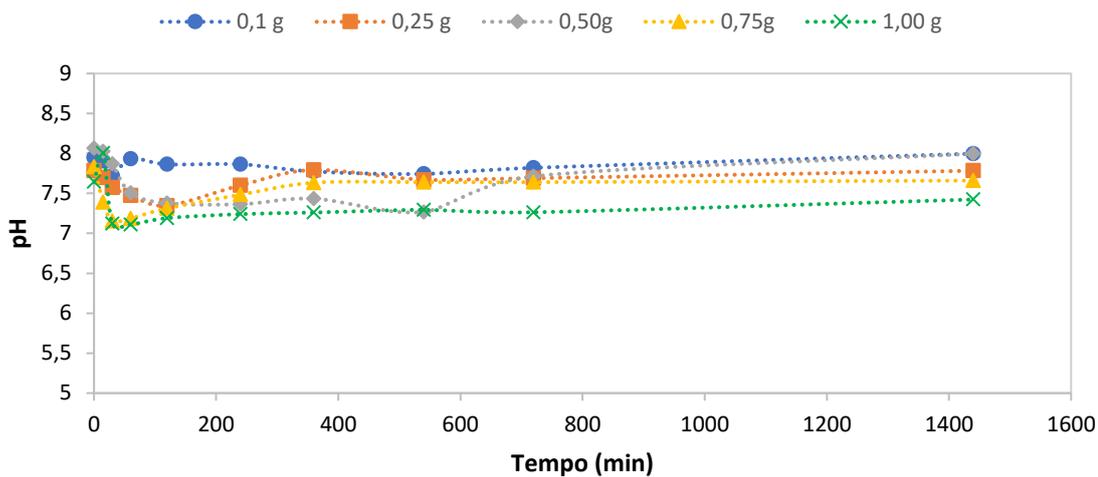


Figura 26 – Monitoramento do pH para a vagem “*in natura*”

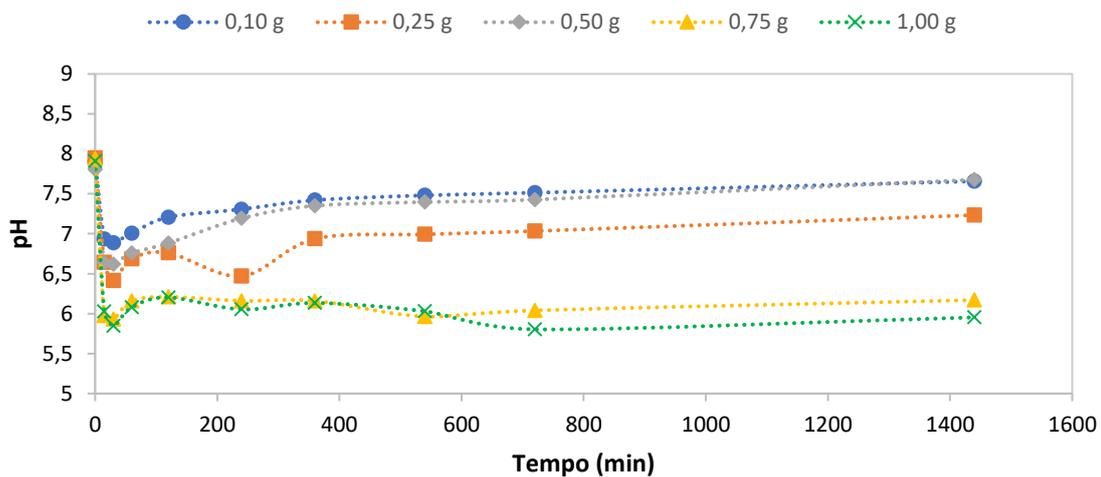


Figura 27 – Monitoramento do pH para o carvão ativado

Para ambos os adsorventes, o pH se manteve dentro da faixa estabelecida pelas Resoluções CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011), que estabelece que o efluente deve ter pH entre 5 a 9.

6 CONCLUSÃO

Este estudo demonstra que os experimentos de adsorção de óleos e graxas presentes na água produzida foram realizados com sucesso para a utilização de bioadsorventes como a vagem da *Moringa oleifera* Lam e o carvão ativado produzido através desta biomassa. A maior porcentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida sintética utilizando a vagem “*in natura*” foi de 91,19%, obtendo TOG final de 19,04 ppm, se adequando aos limites estabelecidos pela legislação brasileira para descarte desta água, a Resolução CONAMA nº 430. Para o carvão ativado, os resultados encontrados também se adequaram aos limites estabelecidos pela legislação, onde a maior porcentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida foi de 99,92% e TOG final de 0,34 ppm. O valor encontrado pelo carvão foi maior que o encontrado pela casca de noz, 93,72%, adsorvente utilizado atualmente pelas indústrias petrolíferas. Considerando que a vagem utilizada não sofreu nenhum processo (térmico, químico, físico ou biológico) para melhorar sua adsorção encontrou um valor próximo ao da casca de noz. Utilizando a água produzida sintética com base na real este percentual de remoção de óleo foi de 97,91% (TOG final de 7,73 ppm) com a vagem e de 99,10% (TOG final de 3,50 ppm) com o carvão ativado.

O processo de adsorção utilizando a vagem e o carvão ativado se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Freundlich e também caracterizaram uma isoterma favorável.

A capacidade máxima de adsorção encontrada para a vagem “*in natura*” foi de 672,45 mg g⁻¹ e para o carvão ativado foi de 704,30 mg g⁻¹. Ambos os adsorventes utilizados obedeceram a uma cinética de pseudo-segunda ordem.

Ambos os bioadsorventes diminuíram a turbidez da água e mantiveram o pH dentro da faixa estabelecida pelas Resoluções CONAMA nº 430, que estabelece que o efluente deve ter pH entre 5 a 9.

Conclui-se, então, que os bioadsorventes utilizados neste trabalho possuem excelente capacidade de adsorção para remoção de óleos e graxas na água produzida, sendo uma alternativa viável para a utilização deles no tratamento de água produzida visando o descarte consciente desta água, assim como, o seu reuso na reinjeção de poços maduros ou em irrigação de plantações.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N. S.; HUSSIN, M. H.; SHARIFUDDIN, S. S.; YUSOFF, M. A. M. Preparation and characterization of activated carbon from *Moringa oleifera* seed pod. **Cellulose**, v. 29, n. 1, p. 6, 2017. ISSN 1013-5316.

AHMADUN, F. L.-R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009. ISSN 0304-3894.

ALSHARAA, A.; BASHEER, C.; ADIO, S. O.; ALHOOSHANI, K.; LEE, H. Removal of haloethers, trihalomethanes and haloketones from water using *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 11, p. 2609-2618, 2016. ISSN 1735-1472.

ANDRADE, L. C. T. D.; FRANÇA, F. R. M.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. F. D. Avaliação da estabilidade do biodiesel produzido a partir da *moringa oleifera* lam. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 7, 2016. ISSN 1808-2793.

ARAÚJO, A. P.; GOMES, C. R. C.; MELO, H. S.; LIMA, H. T. S. D.; ARCANJO, J. N. D. S.; LIMA, S. F. D. Diferentes tipos de reservatórios e as melhores características de exploração em Alagoas. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS**, v. 2, n. 3, p. 31-45, 2015. ISSN 2357-9919.

ARAÚJO, D.; CURBELO, F.; BRAGA, R.; GARNICA, A. Remoção do óleo da água produzida utilizando o carvão ativado comercial. **HOLOS**, v. 33, n. 8, p. 12-31, 2017. ISSN 1807-1600.

ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B. G.; PATEL, C. Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies. **All Consulting, LLC, Tulsa, OK**, 2005.

AVERSA, T. M.; QUEIRÓS, Y. G. D. C.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. Síntese e sulfonação de resinas poliméricas macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e de anilina em água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, 2014. ISSN 0104-1428.

AZIZ, N. A. A.; JAYASURIYA, N.; FAN, L. Adsorption Study on Moringa Oleifera Seeds and Musa Cavendish as Natural Water Purification Agents for Removal of Lead, Nickel and Cadmium from Drinking Water. **IOPscience**, v. 136, n. 1, p. 10, 2016. ISSN 1757-899X.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. D. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BELLO, O. S.; LASISI, B. M.; ADIGUN, O. J.; EPHRAIM, V. Scavenging Rhodamine B dye using moringa oleifera seed pod. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 29, n. 1, p. 120-134, 2017. ISSN 0954-2299.

BLANCO, S. P. D. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; MARIN, P.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 **Engvista**, v. 18, n. 1, p. 96-108, 2016. ISSN 2317-6717.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L.; RESENDE, E. C. D.; GUERREIRO, M. C.; PERÍGOLO, D. M.; BOARI, P. V. Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015. ISSN 1984-6835.

BRASIL. **Resolução nº 54**. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS, C. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente 2005.

BRASIL. **Resolução nº 396**. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, C. Brasília/DF: Ministério do Meio Ambiente 2008.

BRASIL. **Resolução nº 430**. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, C. Brasília/DF: Ministério do Meio Ambiente 2011.

BRITO, M. J. P.; BORGES, M. V.; ALVES, M. F.; ALVES, A. N.; SANTOS, M. P. F.; JESUS, F. W. A. D. Síntese de carvão ativado a partir do caroço do umbu e sua aplicação na adsorção de corantes orgânicos. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 7, n. 2, p. 56-61, 2015. ISSN 2447-6218.

CAMPOS, W. K. S.; MACÊDO JUNIOR, R. O.; BUARQUE, F. S.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT**, v. 1, n. 1, p. 141-152, 2012. ISSN 2316-3135.

COLDEBELLA, P. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; NISHI, L.; VALVERDE, K. C.; CAVALCANTI, E. B.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; BERGAMASCO, R. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the Moringa oleifera pods. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 5, p. 961-973, 2017. ISSN 0008-4034.

COLDEBELLA, P. F.; VALVERDE, K. C.; BORTOLOZZO, F. G.; NISHI, L.; REZENDE, D.; SILVA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da capacidade de adsorção de semente de Moringa oleífera Lam para remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7490-7497, 2015. ISSN 2359-1757.

COSTA, D. A.; MENDONÇA, R. H.; WYSARD JUNIOR, M. M. Evaluation of removal of chromium (III) by composite porous adsorbents materials of PE-g-MA, coconut fiber and chitosan using experimental design. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. AHEAD, p. 11, 2016. ISSN 1413-4152.

COSTA, P. D. D.; JEREMIAS, T. C.; MENEZES, C. T. B. Estudo de turfa e carvão ativado como adsorbentes para remoção de hidrocarbonetos de meio aquoso. **Tecnologia e Ambiente**, v. 21, n. 1, p. 7, 2015. ISSN 2358-9426.

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 2 ed. 2014. 423.

CUNHA, G. S.; DUTRA, A. J. B. Avaliação da eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo. **HOLOS**, v. 30, n. 3, p. 212, 2014. ISSN 1807-1600.

DANISH, M.; AHMAD, T.; HASHIM, R.; SAID, N.; AKHTAR, M. N.; MOHAMAD-SALEH, J.; SULAIMAN, O. Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 1-13, 2018. ISSN 2468-0230.

EVANGELISTA, G. F.; SILVA, A. M. S. D.; SOARES, I. M. S.; REIS, L. H. Q. D.; MUNHOZ, O. L. R. Adsorção de Cobre (Cu²⁺) em Efluente Sintético por Carvão Ativado das Sementes de Moringa oleifera LAM (CASMO). **Revista Pesquisa & Extensão**, v. 6, p. 63, 2016.

FARD, A. K.; RHADFI, T.; MCKAY, G.; AL-MARRI, M.; ABDALA, A.; HILAL, N.; HUSSEIN, M. A. Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 90-101, 2016. ISSN 1385-8947.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption processes for water treatment**. Elsevier, 1987. ISBN 148316263X.

FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 168-175, 2015. ISSN 1385-8947.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (Bixa orellana) em soluções aquosas: Estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1078-1084, 2016. ISSN 0100-4042.

FRANCO, C. S.; BATISTA, M. D. A.; OLIVEIRA, L. F. C. D.; KOHN, G. P.; FIA, R. Coagulação com semente de moringa oleifera preparada por diferentes métodos em águas com turbidez de 20 a 100 UNT. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 781-788, 2017. ISSN 1413-4152.

GALLO-CORDOVA, A.; SILVA-GORDILLO, M. D. M.; MUÑOZ, G. A.; ARBOLEDA-FAINI, X.; STREITWIESER, D. A. Comparison of the adsorption capacity of organic compounds present in produced water with commercially obtained walnut shell and residual biomass. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 25, 2017. ISSN 2213-3437.

GOLESTANBAGH, M.; PARVINI, M.; PENDASHTEH, A. Integrated systems for oilfield produced water treatment: The state of the art. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 22, p. 3404-3411, 2016. ISSN 1556-7036.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operações de transferência de massa**. São Paulo: Gomide. vol. 4 1988.

GONÇALVES, G. D. C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, J. C. D. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melão de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 28, n. 1, 2006. ISSN 1806-2563.

HEIDERSCHEIDT, D.; PEREIRA, J.; BURGHARDT, J. E.; SILVA, L. A. D.; OLIVEIRA, S. C. D. Conceitos aplicados à poluição do solo decorrente do derrame de petróleo e seus derivados. **Maiêutica-Gestão Ambiental**, v. 4, n. 1, 2016. ISSN 2176-8226.

HO, Y.; NG, J.; MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. **Separation and purification methods**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000. ISSN 0360-2540.

ITODO, A. U.; WUANA, R. A.; WOMBO, P. On The Characterization, Utilization and Wastewater Detoxification Potential of Pyrolysed Moringa oleifera Pods and Shells PART A: Sorbent Preparation and Characterization. **Chemical Methodologies**, v. 4, p. 207-224, 2018. ISSN 2588-4344.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; FERRERO, E.; MALFEITO, J. J.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. Integrated processes for produced water polishing: Enhanced flotation/sedimentation combined with advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 168, p. 309-317, 2017. ISSN 0045-6535.

KALAVATHY, M. H.; MIRANDA, L. R. Moringa oleifera—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188-199, 2010. ISSN 1385-8947.

KUMSSA, D. B.; JOY, E. J.; YOUNG, S. D.; ODEE, D. W.; ANDER, E. L.; BROADLEY, M. R. Variation in the mineral element concentration of *Moringa oleifera* Lam. and *M. stenopetala* (Bak. f.) Cuf.: Role in human nutrition. **PloS one**, v. 12, n. 4, p. 26, 2017. ISSN 1932-6203.

LEITE, N. S.; SILVA, R. R. D.; MARQUES, J. J.; TAMBOURGI, E. B.; SILVA, M. S. Remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos utilizando carvão ativado de cones de *Casuarina equisetifolia*. **Scientia Plena**, v. 13, n. 7, 2017. ISSN 1808-2793.

LEVAN, M. D.; VERMEULEN, T. Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 22, p. 3247-3250, 1981. ISSN 0022-3654.

LI, S.; HAN, K.; LI, J.; LI, M.; LU, C. Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 291-300, 2017. ISSN 1387-1811.

LINHARES, F. D. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016. ISSN 2318-5279.

LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª edição. São Paulo: 2008. 1020.

LUZ, I. B. D.; CHAVEIRO, M. M. B.; SILVA, C. A. D.; OLIVEIRA JÚNIOR, V. S. D.; SILVA, G. S. D. A influência da amônia na refinaria de petróleo. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-ALAGOAS**, v. 3, n. 3, p. 8, 2016. ISSN 2357-9919.

MAINA, I. W.; OBUSENG, V.; NAREETSILE, F. Use of Moringa oleifera (Moringa) Seed Pods and Sclerocarya birrea (Morula) Nut Shells for Removal of Heavy Metals from Wastewater and Borehole Water. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 13, 2016. ISSN 2090-9063.

MAKSIN, D. D.; KLJAJEVIĆ, S. O.; ĐOLIĆ, M. B.; MARKOVIĆ, J. P.; EKMEŠČIĆ, B. M.; ONJIA, A. E.; NASTASOVIĆ, A. B. Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. **Hemijska industrija**, v. 66, n. 6, p. 795-804, 2012. ISSN 0367-598X.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill 2005.

MELO NETO, R. R.; MORAIS, C. J. O.; SANTOS, F. K. G. D.; LEITE, R. H. D. L.; SANTOS, A. G. D. Remoção de querosene na mistura querosene/água, utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 2, p. 113-117, 2015. ISSN 1981-8203.

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; STANGARLIN, J. R.; RUBIO, F.; NACKE, H. Studies of Pb²⁺ adsorption by Moringa oleifera Lam. seeds from an aqueous medium in a batch system. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 1, p. 163-169, 2014. ISSN 0273-1223.

MORAIS, C. C. D. O.; SILVA, A. J. C. D.; DANTAS, W. S.; MOTHEO, A. J.; CASTRO, S. S. L. Tratamento de efluentes da indústria petroquímica usando Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66}O₂. **Revista Química: ciência, tecnologia e sociedade**, v. 5, n. 1, p. 19, 2016. ISSN 2317-4978.

MORAIS, J. M. D. **Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore** Brasília: Ipea: Petrobrás, 2013.

MOTTA, A. R. P. D.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. D. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013. ISSN 1809-4457.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256.

NEVES, L. H.; AZEVEDO, A. C. D.; OLIVEIRA, H. A. D.; ETCHEPARE, R. G. Planta Piloto para tratamento de efluente oleoso (água produzida de petróleo). 2016.

OLIVEIRA, A. P. S. D.; SILVA, L. L. D. S.; LIMA, T. D. A.; PONTUAL, E. V.; SANTOS, N. D. D. L.; COELHO, L. C. B. B.; NAVARRO, D. M. D. A. F.; ZINGALI, R. B.; NAPOLEÃO, T. H.; PAIVA, P. M. G. Biotechnological value of Moringa oleifera seed cake as source of insecticidal lectin against *Aedes aegypti*. **Process Biochemistry**, v. 51, n. 10, p. 1683-1690, 2016. ISSN 1359-5113.

OLIVEIRA, J. D. A. N.; SIQUEIRA, L. M. C.; SOUSA NETO, J. A. D.; COELHO, N. M. M.; ALVES, V. N. Preconcentration system for determination of lead in chicken feed using Moringa oleifera husks as a biosorbent. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 327-332, 2017. ISSN 0026-265X.

OLUGBADE, E. A.; OJESOLA, F. F.; GIWA, A. Treatment of Borehole Water Using Moringa oleifera Seed and Activated Carbon. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 2017, Trans Tech Publ. p.62-75.

PAIVA, E. M. D.; MAGALHÃES, R. R.; SANTOS, E. P. D.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. D. S. Remoção do óleo da água produzida sintética utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 749-754, 2015. ISSN 2359-1757.

PENG, D.; OUYANG, F.; LIANG, X.; GUO, X.; DANG, Z.; ZHENG, L. Sorption of crude oil by enzyme-modified corn stalk vs. chemically treated corn stalk. **Journal of Molecular Liquids**, v. 255, p. 324-332, 2018. ISSN 0167-7322.

PETROBRAS. Relatório Interno. **Carmópolis, SE**, 2017.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. G.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014. ISSN 2213-3437.

REIS, G. S. D.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H. Produção de carvão ativado a partir de lodo de esgoto doméstico e sua aplicação na adsorção do corante preto remazol 5 em solução aquosa. **e-xacta. Belo Horizonte.**, v. 8, n. 2, p. 15-23, 2015. ISSN 1984-3151.

RODRIGUES, L. A.; MUNIZ, T. A.; SAMARÃO, S. S.; CYRINO, A. E. Qualidade de mudas de Moringa oleifera Lam. cultivadas em substratos com fibra de coco verde e compostos orgânicos. **Revista Ceres**, v. 63, n. 4, p. 545-552, jul/ago 2016. ISSN 0034-737X.

SANTIAGO, M. T. B.; BEZERRA NETO, E. Ecophysiology of Moringa oleifera Lam in function of different rainfall conditions. **Revista Geama**, v. 3, n. 4, p. 236-241, 2017. ISSN 2447-0740.

SANTOS, E. V. D.; ROCHA, J. H. B.; ARAÚJO, D. M. D.; MOURA, D. C. D.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8432-8441, 2014. ISSN 0944-1344.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**, v. 144, p. 671-680, 2016. ISSN 0045-6535.

SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; LIMA, F. V.; SANTOS, M. Degradação de meios filtrantes na filtragem a vácuo. **HOLOS**, v. 3, p. 309-318, 2014. ISSN 1807-1600.

SILVA, A. F. D.; LIMA, F. G. D.; GREIFF, M. B.; REGUEIRO, R. A. D. M.; ANTUNES, R. W.; TEODORO, W. D. F. A.; MORENO, A. Estudo de redução do residual de alumínio da água tratada da cidade de Mogi das Cruzes. **Revista Científica UMC**, v. 2, n. 2, p. 12, 2017. ISSN 2525-5150.

SILVA, H. B. D.; PIRES, J. L. Utilização de adsorvente natural da Amazônia como bioadsorvente para remoção de metais em soluções aquosas. **Revista Acadêmica Discente do Campus de Marabá**, n. 3, p. 39-48, 2014. ISSN 2318-6534.

SILVA, L. L. H. D.; OLIVEIRA, E. D.; CALEGARI, L.; PIMENTA, M. A. C.; PIMENTA, A. S.; DANTAS, M. K. L. Características energéticas do carvão vegetal de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Allemão) e leucena (*Leucaena leucocephala* (Lam.) R. de Wit). **Ciência Florestal, Santa Maria**, v. 28, n. 1, p. 412-419, 2018. ISSN 1980-5098.

SIRCAR, S. Comments on practical use of Langmuir gas adsorption isotherm model. **Adsorption**, v. 23, n. 1, p. 121-130, 2017. ISSN 0929-5607.

SOUZA, M. D. O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; FERREIRA, R. D. Q. Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. **Quím. Nova**, v. 38, n. 7, 2015.

SOUZA, P. M. D.; GOULART, F. R. D. V.; MARQUES, J. M.; BIZZO, H. R.; BLANK, A. F.; GROPOSO, C.; SOUSA, M. P. D.; VÓLARO, V.; ALVIANO, C. S.; MORENO, D. S. A.; SELDIN, L. Growth Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria in Produced Water from the Petroleum Industry Using Essential Oils. **Molecules**, v. 22, n. 648, p. 10, 2017.

TAVARES, F. O.; PINTO, L. A. D. M.; BASSETTI, F. D. J.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Environmentally friendly biosorbents (husks, pods and seeds) from *Moringa oleifera* for Pb (II) removal from contaminated water. **Environmental technology**, v. 38, n. 24, p. 3145-3155, 2017. ISSN 0959-3330.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 102, 2016. ISSN 0888-5885.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2001.

TOMASONI, E.; SANTOS, D. B.; ANJOS, J. R. D.; SANTOS, M. R. D. Análise de riscos do emissário submarino para o descarte de água produzida. **Revista Tecnologia & Informação**, v. 2, n. 2, p. 12, 2015. ISSN 2318-9622.

VALVERDE, K. C.; COLDEBELLA, P. F.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; BERGAMASCO, R. Estudo da clarificação da água superficial por meio da associação dos agentes coagulantes Moringa oleífera Lam e policloreto de alumínio. **e-xacta**, v. 9, n. 2, p. 1-8, 2016. ISSN 1984-3151.

VIEIRA, S. M. D. M.; VIEIRA, F. S.; CARVALHO, C. C.; TRINDADE, L. C.; FRANÇA, A. B. Produção de carvão vegetal a partir da carbonização de capim elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.). **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1114-1117, 2017. ISSN 2527-1075.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y.-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008. ISSN 0734-9750.

WANG, Z.; BARFORD, J. P.; HUI, C. W.; MCKAY, G. Kinetic and equilibrium studies of hydrophilic and hydrophobic rice husk cellulosic fibers used as oil spill sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 961-969, 2015. ISSN 1385-8947.

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo/Evaluation of membranes for the treatment of oilfield-produced water. **Revista Ambiente & Água**, v. 10, n. 2, p. 10, 2015. ISSN 1980-993X.

APÊNDICE A

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO INFRACAL

A curva de calibração foi obtida com a solução mãe de 800 ppm, produzida através da pesagem de 0,2 g do óleo A e diluída em 250 mL de tetracloroetileno. Assim, para a construção da curva de calibração foram realizadas diluições em balões de 25 mL a partir da solução mãe e realizada a leitura de absorvância para cada diluição. A curva de calibração do TOG está ilustrada na Figura 28.

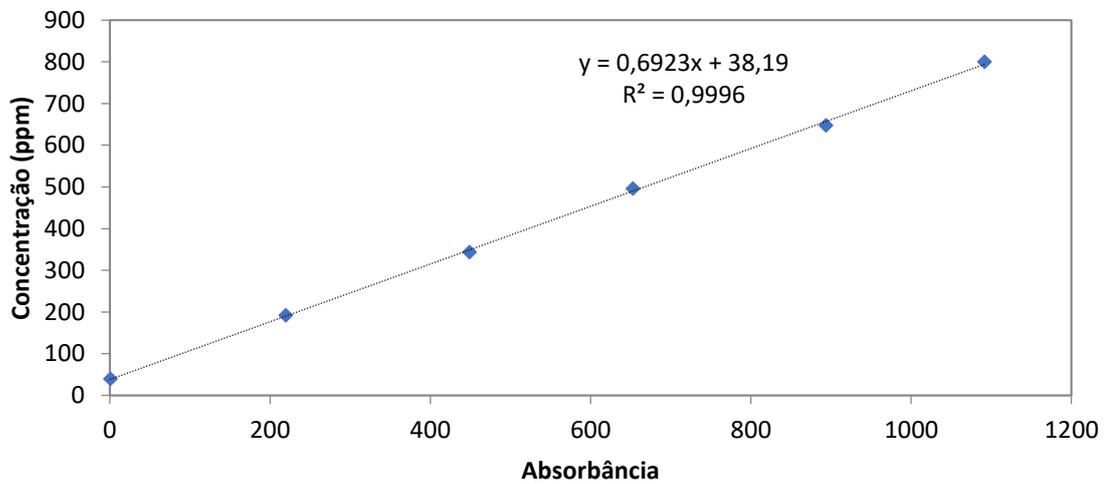


Figura 28 – Curva de calibração do TOG

Pelo coeficiente de determinação, R^2 , percebe-se que o sistema de medição segue uma forte tendência linear, respeitando a lei de Lambert-Beer na faixa de concentrações escolhidas.

APÊNDICE B

Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a vagem “in natura” utilizando a água produzida sintética

Tabela 8 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a vagem “in natura” utilizando a água produzida sintética

0,10 g de vagem					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,95 ± 0,02	63,33 ± 0,58	215,88 ± 0,40	–	–
15	7,91 ± 0,05	74,00 ± 1,73	140,65 ± 0,00	34,85 %	150,46
30	7,72 ± 0,08	70,67 ± 0,58	105,80 ± 0,40	50,99 %	220,15
60	7,93 ± 0,03	66,67 ± 0,58	86,65 ± 0,00	59,86 %	258,46
120	7,86 ± 0,01	65,33 ± 0,58	105,11 ± 0,40	51,31 %	221,54
240	7,86 ± 0,02	72,33 ± 0,58	103,27 ± 0,69	52,17 %	225,23
360	7,77 ± 0,02	73,00 ± 0,00	100,73 ± 0,80	53,34 %	230,31
540	7,74 ± 0,02	61,33 ± 0,58	57,34 ± 0,40	73,44 %	317,07
720	7,82 ± 0,00	63,33 ± 0,58	58,27 ± 0,00	73,01 %	315,23
1440	8,00 ± 0,02	55,33 ± 0,58	36,11 ± 0,69	83,27 %	359,53
0,25 g de vagem					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,79 ± 0,06	36,73 ± 2,74	246,34 ± 0,80	–	–
15	7,70 ± 0,03	35,64 ± 1,35	208,73 ± 0,40	15,27 %	30,09
30	7,57 ± 0,02	35,62 ± 0,98	148,96 ± 0,00	39,53 %	77,91
60	7,47 ± 0,05	35,86 ± 1,82	119,65 ± 0,40	51,43 %	101,35
120	7,35 ± 0,09	36,87 ± 2,59	69,81 ± 0,40	71,66 %	141,23
240	7,60 ± 0,12	32,99 ± 0,36	119,88 ± 0,00	51,34 %	101,17
360	7,79 ± 0,03	32,75 ± 2,37	94,96 ± 0,00	61,45 %	121,11
540	7,67 ± 0,02	30,20 ± 0,56	84,34 ± 0,40	65,76 %	129,60
720	7,69 ± 0,02	29,70 ± 0,03	58,73 ± 0,40	76,16 %	150,09
1440	7,78 ± 0,02	29,27 ± 1,75	49,27 ± 0,69	80,00 %	157,66

0,50 g de vagem					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	8,06 ± 0,03	43,69 ± 1,25	306,80 ± 0,00	–	–
15	8,02 ± 0,02	41,33 ± 0,86	100,50 ± 0,69	67,24 %	82,52
30	7,87 ± 0,15	37,87 ± 0,88	98,88 ± 0,80	67,77 %	83,17
60	7,50 ± 0,19	40,96 ± 0,07	100,04 ± 0,40	67,39 %	82,71
120	7,38 ± 0,15	37,74 ± 0,14	80,19 ± 0,80	73,86 %	90,65
240	7,36 ± 0,03	40,70 ± 1,64	81,11 ± 0,69	73,56 %	90,28
360	7,43 ± 0,05	43,12 ± 0,89	102,57 ± 0,00	66,57 %	81,69
540	7,27 ± 0,02	23,83 ± 0,73	79,27 ± 0,40	74,16 %	91,01
720	7,71 ± 0,09	34,68 ± 0,10	31,96 ± 0,00	89,58 %	109,94
1440	8,00 ± 0,01	30,31 ± 1,07	28,86 ± 1,06	90,56 %	111,14
0,75 g de vagem					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,83 ± 0,06	30,71 ± 0,48	216,11 ± 0,00	–	–
15	7,39 ± 0,03	27,07 ± 0,96	130,27 ± 0,00	39,72 %	22,89
30	7,15 ± 0,01	39,28 ± 3,91	119,19 ± 1,20	44,85 %	25,85
60	7,19 ± 0,03	31,70 ± 1,91	79,04 ± 0,00	63,43 %	36,55
120	7,31 ± 0,02	32,20 ± 1,05	71,88 ± 0,40	66,74 %	38,46
240	7,48 ± 0,02	29,51 ± 1,18	61,04 ± 0,00	71,76 %	41,35
360	7,63 ± 0,04	27,39 ± 0,34	54,57 ± 0,40	74,75 %	43,08
540	7,64 ± 0,02	27,86 ± 0,12	31,27 ± 0,00	85,53 %	49,29
720	7,64 ± 0,01	24,43 ± 0,08	26,65 ± 1,06	87,67 %	50,52
1440	7,66 ± 0,01	25,68 ± 0,62	19,04 ± 0,40	91,19 %	52,55
1,00 g de vagem					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,64 ± 0,04	177,67 ± 14,50	209,19 ± 0,00	–	–
15	8,00 ± 0,05	162,00 ± 3,00	127,73 ± 0,40	38,94 %	16,29
30	7,12 ± 0,01	153,33 ± 1,15	104,88 ± 0,40	49,86 %	20,86
60	7,11 ± 0,02	148,67 ± 0,58	167,19 ± 0,80	20,08 %	8,40
120	7,19 ± 0,06	124,00 ± 2,00	78,80 ± 0,40	62,33 %	26,08
240	7,24 ± 0,01	112,00 ± 1,00	76,04 ± 0,40	63,65 %	26,63
360	7,26 ± 0,02	130,00 ± 0,00	67,27 ± 0,00	67,84 %	28,38
540	7,29 ± 0,03	117,33 ± 0,58	40,73 ± 0,40	80,53 %	33,69
720	7,26 ± 0,02	113,33 ± 0,58	30,81 ± 1,06	85,27 %	35,68
1440	7,42 ± 0,01	103,33 ± 2,52	26,42 ± 0,00	87,37 %	36,55

APÊNDICE C

Dados obtidos nos ensaios de adsorção para o carvão ativado utilizando a água produzida sintética

Tabela 9 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para o carvão ativado utilizando a água produzida sintética

0,10 g de carvão ativado					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,91 ± 0,03	61,67 ± 0,58	187,03 ± 0,69	–	–
15	6,93 ± 0,01	52,67 ± 0,58	129,34 ± 0,40	30,85 %	115,38
30	6,89 ± 0,01	51,33 ± 0,58	104,65 ± 0,00	44,05 %	164,77
60	7,01 ± 0,02	48,36 ± 0,23	103,96 ± 0,00	44,42 %	166,15
120	7,21 ± 0,02	49,20 ± 0,27	70,27 ± 0,40	62,43 %	233,54
240	7,31 ± 0,01	41,62 ± 0,13	61,73 ± 0,00	67,00 %	250,61
360	7,42 ± 0,01	32,37 ± 0,26	48,57 ± 0,00	74,03 %	276,92
540	7,48 ± 0,03	25,02 ± 0,08	123,34 ± 0,00	34,05 %	127,38
720	7,51 ± 0,01	21,79 ± 0,33	40,96 ± 0,00	78,10 %	292,15
1440	7,66 ± 0,02	13,84 ± 0,42	39,57 ± 0,00	78,84 %	294,92
0,25 g de carvão ativado					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,95 ± 0,00	27,68 ± 0,56	226,96 ± 0,80	–	–
15	6,64 ± 0,03	24,79 ± 0,59	77,42 ± 0,40	65,89 %	119,63
30	6,41 ± 0,02	24,95 ± 1,07	81,11 ± 0,00	64,26 %	116,68
60	6,69 ± 0,02	22,86 ± 0,98	71,65 ± 1,60	68,43 %	124,24
120	6,76 ± 0,01	20,40 ± 0,65	85,96 ± 0,00	62,13 %	112,80
240	6,47 ± 0,23	16,75 ± 0,61	68,88 ± 0,40	69,65 %	126,46
360	6,94 ± 0,01	16,80 ± 0,02	43,27 ± 0,40	80,94 %	146,95
540	6,99 ± 0,01	8,77 ± 0,15	36,11 ± 0,69	84,09 %	152,68
720	7,03 ± 0,01	4,90 ± 0,35	33,34 ± 1,20	85,31 %	154,89
1440	7,23 ± 0,01	2,39 ± 0,74	26,42 ± 0,69	88,36 %	160,43

0,50 g de carvão ativado					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,80 ± 0,01	22,61 ± 0,87	494,65 ± 2,23	–	–
15	6,64 ± 0,02	16,99 ± 0,26	91,96 ± 0,80	81,41 %	161,08
30	6,62 ± 0,01	16,83 ± 0,45	87,11 ± 0,40	82,39 %	163,01
60	6,76 ± 0,02	13,39 ± 0,56	61,96 ± 0,40	87,47 %	173,08
120	6,88 ± 0,02	8,94 ± 0,59	50,88 ± 0,40	89,71 %	177,51
240	7,19 ± 0,01	4,88 ± 0,62	48,57 ± 0,69	90,18 %	178,43
360	7,35 ± 0,02	4,67 ± 0,51	28,27 ± 0,80	94,29 %	186,55
540	7,40 ± 0,02	2,13 ± 0,10	32,42 ± 0,40	93,45 %	184,89
720	7,43 ± 0,02	1,94 ± 0,14	38,42 ± 0,40	92,23 %	182,49
1440	7,68 ± 0,02	0,00 ± 0,00	20,88 ± 1,20	95,78 %	189,51
0,75 g de carvão ativado					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,94 ± 0,01	31,47 ± 0,49	438,57 ± 0,40	–	–
15	5,97 ± 0,01	28,61 ± 0,90	278,88 ± 2,43	36,41 %	42,58
30	5,93 ± 0,01	25,95 ± 0,98	259,26 ± 0,40	40,88 %	47,81
60	6,16 ± 0,01	25,07 ± 0,69	97,04 ± 0,69	77,87 %	91,08
120	6,21 ± 0,10	16,76 ± 0,22	71,65 ± 0,40	83,66 %	97,85
240	6,16 ± 0,04	11,63 ± 0,69	60,11 ± 0,40	86,29 %	100,92
360	6,16 ± 0,01	7,51 ± 0,33	54,57 ± 0,40	87,56 %	102,40
540	5,96 ± 0,06	2,09 ± 0,13	52,27 ± 0,40	88,08 %	103,01
720	6,04 ± 0,01	1,48 ± 0,17	30,81 ± 1,06	92,98 %	108,74
1440	6,17 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,34 ± 0,40	99,92 %	116,86
1,00 g de carvão ativado					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,91 ± 0,02	27,77 ± 0,42	568,95 ± 0,40	–	–
15	6,03 ± 0,08	25,14 ± 0,24	187,03 ± 0,00	67,13 %	76,38
30	5,85 ± 0,03	22,71 ± 0,42	137,19 ± 0,69	75,89 %	86,35
60	6,08 ± 0,03	20,82 ± 0,28	136,27 ± 0,40	76,05 %	86,54
120	6,20 ± 0,06	15,42 ± 0,37	112,50 ± 0,40	80,23 %	91,29
240	6,05 ± 0,01	6,64 ± 0,08	65,88 ± 0,00	88,42 %	100,61
360	6,13 ± 0,03	4,19 ± 0,20	43,73 ± 0,00	92,31 %	105,04
540	6,03 ± 0,07	2,93 ± 0,50	19,73 ± 0,80	96,53 %	109,84
720	5,80 ± 0,02	2,36 ± 0,02	26,65 ± 0,80	95,32 %	108,46
1440	5,95 ± 0,02	0,00 ± 0,00	7,50 ± 0,80	98,68 %	112,29

APÊNDICE D

Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a casca de noz utilizando a água produzida sintética

Tabela 10 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a casca de noz utilizando a água produzida sintética

0,10 g de casca de noz					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,81 ± 0,02	49,36 ± 0,24	351,11 ± 0,00	–	–
15	7,71 ± 0,01	47,68 ± 0,12	122,42 ± 0,40	65,13 %	457,38
30	7,71 ± 0,01	41,93 ± 0,21	92,65 ± 0,80	73,61 %	516,92
60	7,65 ± 0,01	42,01 ± 1,28	81,80 ± 0,00	76,70 %	538,61
120	7,65 ± 0,01	38,23 ± 0,47	111,34 ± 0,80	68,29 %	479,53
240	7,60 ± 0,02	26,85 ± 0,03	99,80 ± 0,00	71,57 %	502,61
360	7,61 ± 0,03	20,24 ± 0,38	40,27 ± 0,69	88,53 %	621,69
540	7,67 ± 0,02	16,12 ± 0,07	39,34 ± 0,40	88,79 %	623,53
720	7,72 ± 0,01	13,25 ± 0,15	50,65 ± 0,00	85,57 %	600,92
1440	7,88 ± 0,00	8,51 ± 0,13	22,04 ± 0,40	93,72 %	658,15
0,25 g de casca de noz					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,79 ± 0,02	58,00 ± 0,00	255,34 ± 1,06	–	–
15	7,75 ± 0,01	54,67 ± 0,58	125,42 ± 0,00	50,88 %	103,94
30	7,65 ± 0,02	48,49 ± 0,20	118,27 ± 0,80	53,68 %	109,66
60	7,54 ± 0,02	48,50 ± 0,29	110,65 ± 0,80	56,67 %	115,75
120	7,56 ± 0,02	41,97 ± 0,54	109,73 ± 1,06	57,03 %	116,49
240	7,68 ± 0,00	35,45 ± 0,96	110,65 ± 0,80	56,67 %	115,75
360	7,70 ± 0,02	31,75 ± 1,06	94,96 ± 0,00	62,81 %	128,31
540	7,66 ± 0,02	24,94 ± 0,34	68,42 ± 0,40	73,20 %	149,54
720	7,71 ± 0,02	22,67 ± 0,16	61,73 ± 0,00	75,83 %	154,89
1440	7,92 ± 0,01	13,27 ± 0,34	49,50 ± 0,80	80,62 %	164,68

0,50 g de casca de noz					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,79 ± 0,03	63,67 ± 0,58	208,03 ± 8,20	–	–
15	7,59 ± 0,02	62,00 ± 0,00	88,04 ± 0,00	57,68 %	48,00
30	7,49 ± 0,03	59,67 ± 0,58	79,50 ± 1,74	61,79 %	51,41
60	7,41 ± 0,05	53,67 ± 0,58	94,96 ± 0,00	54,35 %	45,23
120	7,45 ± 0,02	49,32 ± 0,50	97,96 ± 0,80	52,91 %	44,03
240	7,48 ± 0,05	43,86 ± 0,72	101,88 ± 0,00	51,03 %	42,46
360	7,50 ± 0,02	39,10 ± 0,45	77,65 ± 0,00	62,67 %	52,15
540	7,66 ± 0,02	36,45 ± 0,20	58,73 ± 15,99	71,77 %	59,72
720	7,71 ± 0,01	26,74 ± 0,38	81,80 ± 0,00	60,68 %	50,49
1440	7,88 ± 0,02	23,99 ± 0,27	64,27 ± 0,40	69,11 %	57,51
0,75 g de casca de noz					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,74 ± 0,03	74,67 ± 0,58	635,41 ± 4,40	–	–
15	7,53 ± 0,07	73,00 ± 0,00	162,34 ± 1,06	74,45 %	126,15
30	7,43 ± 0,02	72,00 ± 1,00	118,50 ± 0,00	81,35 %	137,84
60	7,39 ± 0,02	67,00 ± 0,00	119,19 ± 0,00	81,24 %	137,66
120	7,37 ± 0,02	66,00 ± 0,00	95,88 ± 2,23	84,91 %	143,88
240	7,43 ± 0,02	60,33 ± 0,58	97,73 ± 1,20	84,62 %	143,38
360	7,40 ± 0,04	57,33 ± 0,58	76,96 ± 0,69	87,89 %	148,92
540	7,35 ± 0,08	56,00 ± 0,00	70,73 ± 0,00	88,87 %	150,58
720	7,47 ± 0,01	49,31 ± 0,13	63,81 ± 0,00	89,96 %	152,43
1440	7,76 ± 0,02	42,27 ± 0,51	42,34 ± 0,00	93,34 %	158,15
1,00 g de casca de noz					
Tempo (min)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
0	7,79 ± 0,02	79,67 ± 0,58	496,03 ± 0,40	–	–
15	7,53 ± 0,07	78,33 ± 0,58	214,26 ± 7,11	56,80 %	56,35
30	7,32 ± 0,05	74,00 ± 0,00	157,03 ± 0,80	68,34 %	67,80
60	7,28 ± 0,05	73,00 ± 0,00	120,34 ± 0,40	75,74 %	75,14
120	7,28 ± 0,02	74,00 ± 0,00	130,73 ± 0,40	73,65 %	73,06
240	7,36 ± 0,01	62,67 ± 0,58	86,65 ± 1,83	82,53 %	81,88
360	7,36 ± 0,01	60,00 ± 0,00	80,65 ± 4,17	83,74 %	83,08
540	7,32 ± 0,06	58,67 ± 0,58	72,81 ± 0,69	85,32 %	84,65
720	7,41 ± 0,02	58,00 ± 0,00	37,96 ± 0,40	92,35 %	91,61
1440	7,71 ± 0,01	47,93 ± 0,35	35,88 ± 0,40	92,77 %	92,03

APÊNDICE E

Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a vagem “*in natura*”
utilizando a água produzida sintética com base na real

Tabela 11 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para a vagem “*in natura*” utilizando a água produzida sintética com base na real

Massa de vagem (g)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
Inicial	7,24 ± 0,08	87,00 ± 1,00	369,11 ± 1,20	–	–
0,10	7,55 ± 0,08	57,33 ± 0,58	32,88 ± 0,40	91,09 %	672,45
0,25	7,56 ± 0,01	57,00 ± 0,00	26,42 ± 0,00	92,84 %	274,15
0,50	7,50 ± 0,00	56,67 ± 0,58	20,88 ± 0,00	94,34 %	139,29
0,75	7,40 ± 0,01	64,00 ± 0,00	13,27 ± 0,00	96,41 %	94,89
1,00	7,37 ± 0,01	70,33 ± 0,58	7,73 ± 0,00	97,91 %	72,28

APÊNDICE F

Dados obtidos nos ensaios de adsorção para o carvão ativado
utilizando a água produzida sintética com base na real

Tabela 12 – Dados obtidos nos ensaios de adsorção para o carvão ativado utilizando a água produzida sintética com base na real

Massa de carvão (g)	pH	Turbidez (NTU)	TOG (ppm)	%Re	q (mg g⁻¹)
Inicial	7,24 ± 0,08	87,00 ± 1,00	389,11 ± 1,20	–	–
0,10	7,61 ± 0,02	51,00 ± 0,00	36,96 ± 0,40	90,50 %	704,30
0,25	7,57 ± 0,01	41,07 ± 0,47	22,42 ± 0,40	95,78 %	298,15
0,50	7,45 ± 0,00	23,56 ± 0,35	13,19 ± 0,00	96,61 %	150,37
0,75	7,36 ± 0,01	59,99 ± 0,06	7,65 ± 0,00	98,03 %	101,72
1,00	7,18 ± 0,03	28,63 ± 0,35	3,50 ± 0,00	99,10 %	77,12