

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

MIRELE DOS SANTOS BISPO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE VAGEM DE
MORINGA *OLEIFERA* LAM E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS**

São Cristóvão/SE

2019

MIRELE DOS SANTOS BISPO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE VAGEM DE
MORINGA OLEIFERA LAM E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Coorientador: Prof. Dr. João Paulo Lobo dos Santos

São Cristóvão/SE

2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Bispo, Mirele dos Santos
B622s Síntese e caracterização de carvão ativado de vagem de Moringa *oleífera* Lam e avaliação do seu desempenho na remoção de óleos e graxas / Mirele dos Santos Bispo ; orientador Gabriel Francisco da Silva - São Cristóvão, 2019.
53 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Águas residuais - Purificação. 3. Carvão ativado. 4. Adsorção. I. Silva, Gabriel Francisco da orient. II. Título.

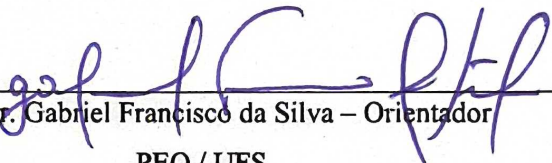
CDU 66.011

MIRELE DOS SANTOS BISPO

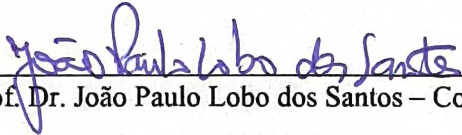
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE VAGEM DE
MORINGA *OLEIFERA* LAM E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO NA
REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 17 de dezembro de 2019

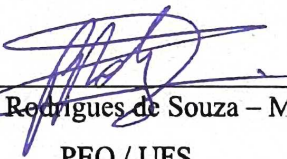
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva – Orientador
PEQ / UFS



Prof. Dr. João Paulo Lobo dos Santos – Coorientador
NUPETRO / UFS



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza – Membro interno
PEQ / UFS



Prof. Dr. Daniel Pereira da Silva – Membro externo
DEPRO / UFS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar minhas dificuldades. A toda minha família, em especial minha mãe, Isa, irmã, Emanuela e sobrinha, Sophia, pelo amor incondicional. Ao meu namorado Lucas, que tornou essa jornada mais leve e agradável, com seu apoio, companheirismo, carinho e amizade.

À equipe do Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) e também do Laboratório de Biotecnologia Ambiental (LABAM). Aos meus amigos de turma de mestrado, Nayara, Victor, Rafael, Jefferson, Lucas e Juliana.

Aos discentes do Programa de Engenharia Química e do Departamento de Engenharia química pelo conhecimento compartilhado. Em especial, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva e ao meu Coorientador Prof. Dr. João Paulo Lobo dos Santos. Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e a UFS pela infraestrutura disponibilizada.

RESUMO

O elevado volume e composição química de águas residuais oleosas produzidas a partir da indústria de extração de petróleo são um dos grandes problemas deste setor, pois o descarte inadequado de efluentes pode resultar danos ecológicos. Portanto, o tratamento dessa água é extremamente importante, com muitas técnicas distintas sendo aplicadas na indústria. Uma tecnologia muito difundida e eficaz usada no tratamento de água contaminada por compostos orgânicos é a adsorção. Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi investigar a aplicação de três carvões ativados na remoção de óleo e graxas presentes em água produzida de petróleo. O material precursor foi a *Moringa oleifera* Lam e a influência de agentes ativantes como cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de sódio (NaOH) foi investigada. Os adsorventes obtidos foram caracterizados através do teor de cinzas, análise elementar (CHN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG/DTG). O estudo cinético mostrou que o equilíbrio foi alcançado em torno de 10 minutos para todos os carvões ativados. Além disso, os adsorventes foram melhor representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O carvão ativado com hidróxido de sódio exibiu um comportamento desfavorável à adsorção, enquanto o ativado por ácido fosfórico apresentou comportamento favorável, com capacidade de adsorção de 294,41 mg g⁻¹ e eficiência de remoção igual a 95%. Além disso, seu equilíbrio químico foi descrito pela isoterma de Langmuir, sugerindo adsorção química. A isotérmica de Freundlich ajustou-se bem aos dados experimentais do carvão ativado com cloreto de zinco, alcançando um percentual de redução no teor de óleos e graxas de 95%. O estudo indicou um grande potencial de aplicabilidade do carvão ativado com ácido fosfórico para a remoção de óleos e graxas do efluente estudado.

PALAVRAS-CHAVES: tratamento de água produzida; *Moringa oleifera* Lam; carvão ativado

ABSTRACT

The high volume and chemical composition of oily wastewater produced by the petroleum industry are a major problem in this sector, because improper waste disposal may result in high ecological damage. Therefore, the treatment of this water is highly important, with many techniques being applied in the industry. A very widespread and effective technology used in water treatment contaminated by organic compounds is adsorption. In this context, this study investigated an application of three activated carbons in the removal of oil and grease present in the produced water. The precursor material was the *Moringa oleifera* Lam and the influence of activating agents such as zinc chloride (ZnCl_2), phosphoric acid (H_3PO_4) and sodium hydroxide (NaOH) was investigated. The adsorbents obtained were characterized by the ash content, elemental analysis (CHN), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and thermogravimetric analysis (TG / DTG). The kinetic study showed that the equilibrium was reached around 10 minutes for all activated carbons. Additionally, the adsorbents were better represented by the pseudo-second order kinetic model. The sodium hydroxide activated carbon showed an unfavorable behavior to adsorption, while the phosphoric acid activated carbon showed a favorable behavior with adsorption capacity of 294.41 mg g⁻¹ and removal efficiency equal to 95%. In addition, its chemical equilibrium was described by Langmuir isotherm, suggesting chemical adsorption. Freundlich isotherm adjusted well to experimental adsorption data for zinc chloride activated carbon, achieving a reduction in oil and grease content of 95%. The study indicated a great applicability potential of activated carbon with phosphoric acid for the removal of oil and grease from the studied effluent.

KEYWORDS: treatment of produced water; *Moringa oleifera* Lam; activated carbon

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar da Vagem da Moringa e carvões ativados.....	31
Tabela 2 - Rendimentos dos carvões ativados de vagem de Moringa e de trabalhos da literatura.	32
Tabela 3 - Percentuais de cinzas dos carvões ativados.....	32
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de óleos e graxas em água produzida de petróleo.	40
Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de óleo e graxas em carvão ativado	44
Tabela 6 - Comparação da quantidade adsorvida de óleos e graxas emulsionados em água a partir da utilização de diferentes adsorventes.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Isotermas de adsorção	17
Figura 2 - a) Árvore da <i>Moringa oleifera</i> Lam b) Flores c) Folhas d) Vagem c) Sementes	23
Figura 3 - Procedimento experimental	26
Figura 4 - Curvas TG e DTG a) vagem de Moringa b) carvão ativado com NaOH c) carvão ativado com H ₃ PO ₄ e d) carvão ativado com ZnCl ₂	33
Figura 5 - Espectros FTIR da a) vagem da Moringa b) carvão ativado com NaOH c) carvão ativado com H ₃ PO ₄ d) carvão ativado com ZnCl ₂	35
Figura 6 - Micrografias das amostras de a) vagem de Moringa b) carvão ativado com NaOH c) carvão ativado com H ₃ PO ₄ e d) carvão ativado com ZnCl ₂	37
Figura 7 - Cinética de adsorção usando o carvão ativado com H ₃ PO ₄	38
Figura 8 - Cinética de adsorção usando o carvão ativado com ZnCl ₂	39
Figura 9 - Cinética de adsorção usando o carvão ativado com NaOH	39
Figura 10 - Percentual de remoção de óleo e graxas em relação ao tempo de agitação.....	41
Figura 11 - Isoterma de adsorção de óleos e graxas em carvão ativado com NaOH	42
Figura 12 - Isoterma de adsorção de óleos e graxas em carvão ativado com H ₃ PO ₄	43
Figura 13 - Isoterma de adsorção de óleos e graxas em carvão ativado com ZnCl.....	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1. ADSORÇÃO.....	12
2.2. CARVÃO ATIVADO	13
2.3. EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	17
2.3.1. Isoterma de Langmuir.....	18
2.3.2. Isotermas de Freundlich.....	19
2.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	19
2.4.1. Modelo Cinético de Pseudo Primeira Ordem	20
2.4.2. Modelo Cinético de Pseudo Segunda Ordem	20
2.5. ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO	20
2.6. MORINGA <i>OLEIFERA</i> LAM.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. TRATAMENTO DAS VAGENS DE MORINGA <i>OLEIFERA</i> LAM	26
3.2. PROCESSO DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO	27
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	27
3.3.1. Rendimento dos Carvões Ativados.....	27
3.3.2. Determinação do teor de cinzas.....	28
3.3.3. Análise elementar (CNH)	28

3.3.4.	Caracterização Química dos Carvões	28
3.3.5.	Caracterização Morfológica	28
3.3.6.	Comportamento térmico (TG/DTG).....	29
3.4.	Eficiência dos carvões ativados na redução do TOG.....	29
3.4.1.	Ajuste do teor de óleos e graxas da água produzida.....	29
3.4.2.	Determinação do Teor de Matéria Orgânica em água Produzida.....	29
3.4.3.	Influência do tempo de contato e cinética de adsorção de óleo e graxas	29
3.4.4.	Avaliação de Equilíbrio de Adsorção de óleo e graxas	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1.	Caracterização dos Carvões	31
4.1.1.	Análise Elementar (CHN)	31
4.1.2.	Rendimento dos Carvões	31
4.1.3.	Teor de cinzas	32
4.1.4.	Comportamento térmico (TG/DTG).....	33
4.1.5.	Caracterização Química dos Carvões	34
4.1.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.2.	Eficiência dos carvões ativados na redução do TOG.....	38
4.2.1.	Influência do Tempo de Contato e Cinética de Adsorção de Óleo e Graxas	38
4.2.2.	Avaliação de Equilíbrio de Adsorção de Óleo e Graxas	42
5.	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
	APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO	55

1. INTRODUÇÃO

A geração de efluentes é notoriamente umas das principais preocupações da sociedade moderna, pois, paralelamente às suas atividades a indústria gera uma elevada quantidade de resíduos, contaminados por diversos compostos, potencialmente prejudiciais ao meio ambiente. Por conta disso, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias capazes de minimizar esses efeitos nocivos. Dessa forma, um dos processos mais eficazes para o tratamento de águas que contenham resíduos industriais é a adsorção utilizando o carvão ativado (DAI *et al.*, 2019).

O carvão ativado é muito empregado, pois é bastante versátil e eficiente na remoção de compostos orgânicos, sendo que este consiste em um material microcristalino produzido a partir da decomposição térmica de madeira, casca de vegetais, carvão e etc. (GEANKOPLIS, 1993). O interesse sobre este adsorvente teve um grande impulso após a Primeira Guerra Mundial, onde o mesmo foi usado em máscaras que combatiam os gases tóxicos. Posteriormente, devido à rápida industrialização e uso de uma elevada quantidade e variedade de produtos químicos, foi usado para tratamento de água, recuperação de solventes e purificação de ar. As propriedades adsorptivas desse material estão associadas a grande área superficial, estrutura microporosa e um alto grau de reatividade (BANSAL e GOYAL, 2005).

Sua preparação pode ser feita através da ativação física ou química. No primeiro caso, o carvão é obtido a partir da carbonização do precursor em atmosfera inerte, para posterior ativação em atmosfera oxidante, onde geralmente são utilizados o dióxido de carbono ou vapor de água como agentes ativantes. Já a ativação química é um método de etapa única, onde a carbonização do precursor é realizada na presença de agentes químicos, como por exemplo, hidróxido de potássio (KOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), entre outros (PRAUCHNER e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Todos materiais carbonáceos podem ser convertidos em carvão ativado e, atualmente, a preocupação com o meio ambiente, tem impulsionado a utilização de matérias-primas de origem vegetal. Neste contexto, uma alternativa promissora para produção deste adsorvente é a vagem de uma árvore nativa da Índia, *Moringa oleifera* Lam, e sua atratividade está relacionada a uma ótima adaptação em regiões de baixos índices pluviométricos e com solos relativamente secos, típicos do nordeste brasileiro. Além disso, essa espécie possui excelentes propriedades de coagulação, sendo utilizada no tratamento de água e água residuária, apresentando, também,

um grande potencial de aplicabilidade no tratamento de efluentes industriais (FAIZAL *et al.*, 2014; FRIGHETTO *et al.*, 2007).

No cenário atual, a indústria petrolífera continua sendo umas das mais importantes, uma vez que o petróleo é a fonte de energia de maior representatividade na matriz energética mundial (BRITISH PETROLEUM, 2018). Entretanto, as atividades desenvolvidas pelo setor petrolífero podem gerar impactos negativos ao meio ambiente. Durante a extração de petróleo, por exemplo, são gerados simultaneamente subprodutos potencialmente poluidores, como é o caso da água produzida. Esta é um efluente que pode ser oriundo tanto da própria formação quanto de processos de injeção de água no reservatório, que visam o aumento da produção dos hidrocarbonetos. Merecendo destaque devido, principalmente, a presença de diversos contaminantes na sua composição e ao elevado volume de produção. Só em 2017 a Petrobras gerou cerca de 293,2 milhões de m³ de efluentes de natureza industrial e água produzida, com uma carga de 1,9 mil toneladas de óleos e graxas (PETROBRAS, 2018). Fica evidente, assim, que o seu descarte inadequado é extremamente danoso ao meio ambiente, trazendo, também, prejuízos econômicos através do superdimensionamento de dutos.

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi obter carvões ativados de vagem de *Moringa oleifera* Lam, preparados a partir da ativação química com diferentes agentes de ativação, sendo eles: ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco e, posteriormente, avaliar suas propriedades físico-químicas e capacidades de adsorção de óleos e graxas presentes em água produzida.

Como objetivos específicos, pode-se citar a obtenção e caracterização dos carvões ativados de vagem de *Moringa oleifera* Lam por ativação química com H₃PO₄, ZnCl₂ e NaOH., estudo da cinética e o equilíbrio de adsorção do sistema e avaliação da eficiência dos carvões ativados na redução do teor de óleos e graxas de água produzida.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1.ADSORÇÃO

A adsorção refere-se à transferência física de um soluto, num gás ou num líquido, para a superfície sólida, que ficará retido devido as interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. A espécie acumulada na interface do material é comumente denominada de adsorvato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se deposita é chamada de adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

De acordo com a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em física e química. A adsorção física, também denominada de fisissorção, envolve forças intermoleculares relativamente fracas atribuídas as forças de interação entre a superfície do sólido e as moléculas do adsorvato, que são semelhantes às forças de Van der Waals, sendo estas reversíveis. Além disso, não envolve compartilhamento ou transferência de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, a adsorção ocorre em toda superfície do adsorvente, sendo, portanto, não localizada. Por outro lado, a adsorção química, ou quimissorção, envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química sendo, portanto, muito mais forte do que a fisissorção. Este tipo de adsorção, diferentemente da física, é específica, restrita a uma única camada adsorvida, e depende fortemente de fatores como a natureza do adsorvente e do adsorvato, da reatividade da superfície, da área superficial do adsorvato, da temperatura, pH e da pressão do sistema (BANSAL e GOYAL, 2005; RUTHVEN, 1984).

Devido a sua elevada eficiência em remover determinados compostos, a adsorção pode ser aplicada na secagem de gases, separação de oxigênio do ar, recuperação de vapores de solventes orgânicos, remoção de CO₂, SO_x, NO_x, purificação de água, através da remoção de compostos orgânicos, incluindo remoção de fenol, compostos halogenados, pesticidas, entre outras. Para tal, vários adsorventes são empregados e, dentre os principais, estão alumina ativada, zeólitas, sílica gel e carvão ativado (RICHARDSON *et al.*, 2002).

A maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos e a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em locais específicos dentro da partícula, influenciando diretamente no processo (GEANKOPLIS, 1993; MCCABE *et al.*, 1993). Por conta disso, a escolha do adsorvente é de extrema importância, sendo o carvão ativado muito empregado, pois apresenta flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, com

elevada eficiência e capacidade de adsorção de diversos contaminantes (AGUAYO-VILLARREAL *et al.*, 2019; FU *et al.*, 2019).

2.2. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado tem sido considerado como um dos mais antigos e amplamente utilizados adsorventes para o tratamento de água e esgoto, controlando os níveis de poluentes orgânicos e inorgânicos. A remoção desses compostos tem por base o processo de adsorção, no qual os compostos aderem à superfície dos grãos do carvão ou ficam presos dentro dos poros presentes na partícula sólida (BHATNAGAR *et al.*, 2013).

As propriedades adsorventes dos carvões ativados são essencialmente devidas à sua elevada área superficial, estrutura microporosa bem desenvolvida e um alto grau de reatividade na superfície, devido à presença de grupos funcionais oxigenados. Estes materiais são amplamente utilizados, pois podem apresentar área superficial com valores de 800 até 1500 m² g⁻¹, contida predominantemente em microporos. A partícula do carbono ativado consiste em uma rede de poros com microporos (diâmetro < 2nm), mesoporosos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm). Os macroporos não contribuem significativamente para a área superficial específica, mas permitem a passagem do adsorvato para o interior dos mesoporos e microporos, onde a maior parte da adsorção acontece (BANSAL e GOYAL, 2005).

Sua preparação envolve duas etapas principais: a carbonização da matéria-prima carbonácea em atmosfera inerte, geralmente, a temperaturas abaixo de 800°C e ativação do produto carbonizado. Durante o processo de carbonização elementos como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados como espécies gasosas voláteis pela decomposição pirolítica do material de partida, resultando em uma estrutura porosa primária. Esta estrutura é mais desenvolvida e melhorada durante o processo de ativação, que converte a matéria-prima carbonizada em um produto que contém o maior número possível de poros distribuídos aleatoriamente de vários tamanhos e formas, dando origem a uma área de superfície estendida e extremamente alta do produto (BANSAL e GOYAL, 2005).

A ativação pode ser classificada em física ou química sendo que, na ativação física, também denominada de ativação térmica, o carvão é obtido a partir da carbonização do precursor em atmosfera inerte, para posterior ativação em atmosfera oxidante. Geralmente são utilizados o dióxido de carbono ou vapor de água como agentes ativantes, com temperaturas

variando entre 700 e 900°C. Já a ativação química é um método de etapa única, onde a carbonização do precursor é realizada na presença de agentes químicos, ou seja, o material é inicialmente impregnado com algum agente químico, sendo então carbonizado sob uma atmosfera inerte e, finalmente, lavado para remoção do produto impregnante, tornando acessíveis os poros gerados nesse processo. As propriedades dos produtos serão influenciadas pela natureza da matéria-prima utilizada, natureza do agente ativador, das condições da carbonização e dos processos de ativação (AHMADPOUR e DO, 1996; BANSAL e GOYAL, 2005; MARSH e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006; PRAUCHNER e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

As vantagens da ativação química em relação à física são os menores custos com energia, devido às temperaturas mais baixas utilizadas durante o processo de carbonização. Além disso, o produto obtido apresenta melhores propriedades mecânicas e maiores rendimentos (PRAUCHNER e RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012).

Todos materiais carbonáceos podem ser convertidos em carvão ativado, no entanto, um interesse maior tem sido dado ao uso de biomassa pois, esta é renovável, amplamente disponível, barata e ecologicamente correta (BANSAL e GOYAL, 2005; KARAGÖZ *et al.*, 2008). Uma variedade de materiais de origem vegetal é utilizada na produção deste adsorvente, como por exemplo, borra de café (FIGUEIREDO *et al.*, 2017), madeira de eucalipto (HEIDARI *et al.*, 2014), fibras de piaçava (AVELAR *et al.*, 2010), casca de noz-pecã (KAVEESHWAR *et al.*, 2018), madeira de *Acácia mangium* (DANISH *et al.*, 2018), plantas, como a *Euphorbia rígida* (KILIÇ *et al.*, 2012), entre outros.

Como citado anteriormente, um dos fatores que pode influenciar as propriedades do carvão ativado quimicamente é a natureza do agente ativador. Vários agentes ativantes podem ser utilizados no processo de ativação química, como por exemplo, o ácido fosfórico, hidróxido de potássio e carbonato de potássio (HUNSOM e AUTTHANIT, 2013), hidróxido de sódio (FIGUEIREDO *et al.*, 2017), cloreto de zinco (HEIDARI *et al.*, 2014), e ácido sulfúrico (ABDULLAH *et al.*, 2017), entre outros. O objetivo da utilização desses ativantes está no fato deles agirem como agentes de desidratação, auxiliando a decomposição térmica do material, promovendo o desenvolvimento de uma estrutura porosa desejável. Além disso, eles inibem a formação de alcatrão resultando em um maior rendimento de carbono (BANSAL e GOYAL, 2005; KANDIYOTI *et al.*, 1984; LU *et al.*, 1995). Dentre os mais utilizados estão o ácido fosfórico e o cloreto de zinco, entretanto, o hidróxido de potássio vem despertando um grande interesse devido a sua capacidade de produzir carvões ativados com porosidade e área

superficial específica altamente desenvolvidas (LI *et al.*, 2017; LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2004). Devido a essa diversidade de matérias-primas e agentes ativantes, alguns autores buscaram comparar as propriedades e o comportamento de adsorção de carvões ativados produzidos a partir de diferentes compostos químicos, com o objetivo de verificar qual a influência dos mesmos sob o precursor.

Hunsom e Autthanit (2013) estudaram o efeito do agente ativador na confecção de carvão ativado produzido a partir de lodo de esgoto para purificação de glicerol bruto, proveniente de uma planta de produção de biodiesel. Para ativação química foram usados H_3PO_4 , K_2CO_3 e KOH sob uma faixa de temperatura de 500-900°C. Verificou-se que com relação a área superficial, a ativação com H_3PO_4 não exibiu um valor elevado desse parâmetro nas temperaturas estudadas. No caso da ativação com K_2CO_3 e KOH ambos os reagentes induziram um aumento significativo na área superficial à medida que a temperatura aumentava. No que se refere a eficiência de adsorção das impurezas do glicerol bruto o KOH a 800°C exibiu a eficiência mais elevada dentre todos os carvões produzidos.

Heidari *et al.* (2014) produziram carvões ativados a partir da madeira de eucalipto utilizando H_3PO_4 e ZnCl_2 como agentes ativantes. Variando-se a relação H_3PO_4 /biomassa de 1,5 para 2,5, foi possível atingir áreas superficiais na faixa de 1875-2117 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Na ativação com ZnCl_2 foram obtidas áreas superficiais variando de 1274,8 a 2107,9 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, a partir de razões de impregnação de 0,75 a 2,0. Desta maneira, concluiu-se que tanto o agente ativador quanto a sua concentração tem uma forte influência no desenvolvimento da área superficial.

O efeito de agentes ativadores como H_3PO_4 , ZnCl_2 e KOH nas características de superfície e propriedades de adsorção de corantes em carvões ativados de madeira de *Acácia mangium* foram avaliados por Danish *et al.* (2018). A razão de impregnação utilizada foi de 0,5 (massa do agente ativante/biomassa) e a carbonização ocorreu a 500°C. O precursor interagiu com o ácido fosfórico e com o cloreto de zinco produzindo carvões ativados mesoporosos e, microporosos no caso do hidróxido de potássio. Os carvões de madeira *Acácia mangium* tratados com ácido fosfórico e com cloreto de zinco apresentaram áreas superficiais elevadas, 1161,29 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 962,01 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, nesta devida ordem, no entanto, o ativado com hidróxido de potássio exibiu um valor baixo desse parâmetro, igual a 167,68 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Consequentemente, a ativação com ácido fosfórico foi a que proporcionou as mais altas capacidades de adsorção e eficiências de remoção de rodamina B e azul de metileno 76,6 mg g^{-1} , 159,9 mg g^{-1} , e 49,5%, 97,31%, respectivamente.

Kiliç *et al.* (2012) preparam carvões ativados de *Euphorbia rigida*, uma espécie de planta, por ativação química, ZnCl_2 , NaOH e H_3PO_4 foram usados como agentes de ativação, com proporção de impregnação de 1:1, em massa, e com ativação realizada a 700°C . As áreas superficiais específicas encontradas para NaOH , ZnCl_2 , e H_3PO_4 foram $396 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Os volumes de poros e microporos também foram afetados pela ação dos diferentes compostos, onde os maiores valores de ambos parâmetros foram encontrados no carvão ativado com ácido fosfórico.

Mecanismos envolvidos por diferentes catalisadores são diferentes, por exemplo, o uso de ZnCl_2 poderia promover a extração de moléculas de água a partir das estruturas lignocelulósicas dos materiais originais ou dos precursores, enquanto o H_3PO_4 poderia se combinar quimicamente com as estruturas lignocelulósicas. A utilização do hidróxido de potássio possibilita o desenvolvimento de estruturas microporosas devido a redução do hidróxido e intercalação de potássio na rede de carbono durante a ativação (HUI e ZAINI, 2015; JOSEPH *et al.*, 2006; YAHYA *et al.*, 2015).

Além da superfície física, outra característica importante dos carvões ativados é a presença de grupos funcionais de superfície, como carboxílicos, fenóis, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas e anidridos, visto que estes determinam o caráter ácido-base deste adsorvente. A química de superfície tem um impacto significativo no desempenho de carvões ativados. Os grupos ácidos oxigenados de superfície, por exemplo, podem potencializar o processo de adsorção, através da formação de complexos orgânicos e interações entre as cargas superficiais (atração), caso o adsorvato e a superfície do adsorvente tenham cargas opostas, entretanto, podem também, prejudicá-lo através do bloqueio dos sítios de adsorção ou por repulsão, que ocorre quando o adsorvato e a superfície do carvão possuem a mesma carga eletrostática (AYGÜN *et al.* 2003; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Estudos realizados por Danish *et al.* (2018) e Heidari *et al.* (2014) revelaram que a utilização de diferentes agentes ativantes na preparação de carvão ativado quimicamente, tendo como base o mesmo material precursor, pode modificar os grupos funcionais de superfície.

Desta maneira, percebe-se que o agente ativador tem uma forte influência nas características físico-químicas dos carvões ativados, sendo que um dos parâmetros afetados diretamente pela ação dos diferentes compostos é a área de superfície, que reflete diretamente na eficiência de adsorção de determinadas substâncias, sendo o conhecimento dos fundamentos das reações e mecanismos envolvidos no processo de ativação extremamente importante na produção de carvão ativado com boas propriedades adsorventes.

2.3. EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma das características mais importantes de um carvão ativado é a quantidade de adsorvato que pode se acumular na sua superfície. Quando a superfície de um adsorvente é exposta a um fluido, as moléculas ou íons dos fluidos tendem a se acumular na superfície do sólido até que a concentração de soluto presente na fase líquida permaneça constante, e neste instante em que o equilíbrio é alcançado diz-se que o sólido está em equilíbrio com a fase fluida. Uma forma de descrever esse processo é através de isotermas de adsorção, onde a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) é expressa em função da concentração do adsorvato presente na solução (C_e) (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1999; NASCIMENTO *et al.*, 2014)

As isotermas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, alguns formatos típicos são mostrados na Figura 1.

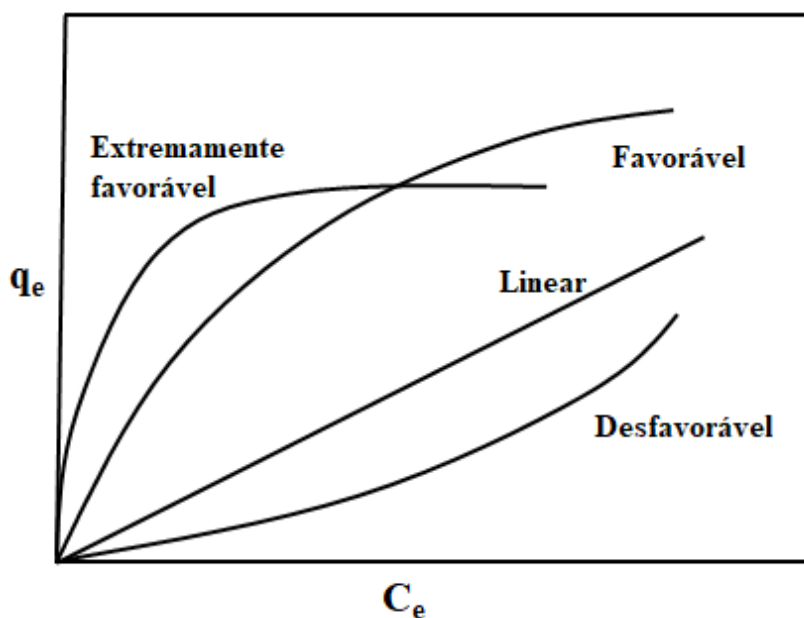


Figura 1 – Isotermas de adsorção

Fonte: McCabe *et al.* (1993)

A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida de adsorvato é proporcional à concentração no fluido, já as convexas são chamadas favoráveis, porque uma carga sólida relativamente alta pode ser obtida em baixa concentração no fluido. Uma isoterma que é côncava para cima é chamada desfavorável e, são obtidas quando a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é relativamente baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio na fase líquida (MCCABE *et al.*, 1993).

Existem várias equações ou modelos que descrevem esta função, entretanto, as isotermas de Freundlich, Langmuir e BET (Brunauer-Emmet-Teller) são as mais usadas para descrever sistemas líquido-sólido (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1999).

2.3.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida para descrever a dependência da adsorção na cobertura da superfície do adsorvente. As premissas básicas relativas a este modelo são (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1999):

1. As moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente.
2. Cada sítio pode acomodar apenas uma molécula (monocamada).
3. A área de cada sítio é uma quantidade fixa determinada exclusivamente pela geometria da superfície.
4. A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios.

Para a adsorção em fase líquida a Isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 1. A partir deste modelo pode-se obter o fator de separação R_L , Equação 2, que é correspondente ao grau de desenvolvimento e da espontaneidade do processo de adsorção.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Em que: q_e representa a massa do adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente, (mg de adsorvente.g⁻¹ de carvão ativado); C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato em solução depois da adsorção (mg L⁻¹); q_{max} é a constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg g⁻¹); K_L representa uma constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹). A adsorção é dita favorável quando $0 < R_L < 1$, desfavorável $R_L > 1$ e irreversível $R_L = 0$ (ERDOĞAN *et al.*, 2005).

2.3.2. Isotermas de Freundlich

A equação empírica de Freundlich é muito utilizada, pois, descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção, muito útil em sistemas aquosos e, pode ser descrita a partir da Equação 3 (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1999)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde: q_e é quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg. g^{-1}), C_e representa a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L^{-1}), K_F e n são coeficientes a serem determinados empiricamente.

O parâmetro K_F está relacionado principalmente à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, e $1/n$ é uma função da força de adsorção. Para valores fixos de C_e e $1/n$, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade q_e . Para valores fixos de K_F e C_e , quanto menor o valor de $1/n$, mais forte é a ligação de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A taxa de remoção do adsorvato em fase líquida ou gasosa em relação ao tempo pode ser descrita através de uma cinética de adsorção, a qual está relacionada com a transferência de massa das espécies presentes na solução fluida para os macroporos do adsorvente adentrando, posteriormente, nos interiores desta partícula sólida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo de adsorção pode ser discriminado em três etapas individuais e, inicialmente, ocorre a transferência de massa (difusão) externa, onde as moléculas da fase fluida são transferidas para superfície externa da partícula adsorvente. A segunda etapa, dá-se pela difusão nos poros e a terceira envolve a adsorção das moléculas na superfície dos poros (FOGLER, 2016).

Segundo Simonin (2016), dois tipos de modelos matemáticos têm sido bastante utilizados para descrever a cinética de adsorção, sendo eles o pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.4.1. Modelo Cinético de Pseudo Primeira Ordem

De acordo com Simonin (2016), este modelo cinético assume que a difusão na partícula é a etapa limitante do processo de adsorção, representada pela Equação 4.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

Onde: q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}) e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem.

2.4.2. Modelo Cinético de Pseudo Segunda Ordem

O Modelo cinético de pseudo segunda ordem assume que o processo é controlado pela reação de adsorção na interface líquido/sólido do adsorvente, e pode ser expresso pela Equação 5 (SIMONIN, 2016).

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

Onde: k_2 representa a constante da taxa de adsorção de segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1}$).

2.5. ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Um campo de petróleo produz normalmente, além das fases oleosa e gasosa, uma certa quantidade de água após um período de operação, seja por estar presente inicialmente no reservatório, como água de formação, ou pela sua injeção, através de métodos de recuperação secundária, que visam o aumento da produção de hidrocarbonetos (BRASIL *et al.*, 2014). Este efluente trazido para a superfície durante a extração de petróleo ou gás é conhecido como água produzida. Trata-se de uma mistura complexa contendo óleos e graxas, BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), HPAs (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos), fenóis, compostos inorgânicos (cálcio, magnésio, sulfatos e bário, entre outros), aditivos químicos usados na perfuração, que podem possuir propriedades tóxicas, como por exemplo, biocidas e inibidores de corrosão, e gases dissolvidos, incluindo dióxido de carbono (CO_2) e gás sulfídrico

(H₂S), além de um elevado conteúdo salino. A composição e a concentração de substâncias presentes na água produzida variam de acordo com a localização geográfica do campo, a formação geológica, o método de extração e o tipo de hidrocarboneto produzido (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; STEPHENSON, 1992).

À medida que um campo de petróleo se esgota, o percentual de água produzida tende a aumentar significativamente, visto que a quantidade de água associada com óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume ou até mesmo próximo de 100% ao fim da vida econômica dos poços (THOMAS, 2001). Devido a estes fatores, existe uma grande preocupação relativa ao gerenciamento deste efluente, onde o seu elevado volume de produção e as suas características físico-químicas podem trazer tanto prejuízos econômicos, através do superdimensionamento de dutos, riscos de formação de incrustações e corrosão das tubulações, quanto ambientais, caso o seu descarte seja realizado de maneira inadequada.

O destino da água produzida, normalmente, é o descarte, que deve ser feito o mais próximo possível do campo produtor, evitando, assim, problemas no transporte e armazenamento, bem como, desperdícios de energia. Em instalações de produção *offshore*, por exemplo, o lançamento deste efluente é realizado no mar. Outra alternativa é a reinjeção desta água no próprio reservatório, para recuperar a energia do mesmo que decai ao longo da vida produtiva do poço, aumentando assim a recuperação de petróleo. Neste caso, as características da água devem ser ajustadas de forma a não causar danos a formação através do tamponamento de seus poros, por exemplo (THOMAS, 2001). A reutilização também pode ser uma alternativa, feita através da adequação da água para irrigação de pastagem, usos municipais e industriais (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009).

Apesar dos diversos contaminantes presentes na água, o principal parâmetro regulamentado pelos órgãos ambientais é o teor de óleos e graxas (TOG), que representa o conteúdo de matéria orgânica presente neste subproduto, oriundo das atividades de extração do petróleo, onde a sua concentração média normalmente varia entre 2 e 500 mg L⁻¹ (BRASIL *et al.*, 2014; JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Em decorrência desses fatores, o Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, dispõe através de resoluções os padrões de lançamento desde efluente de acordo com a sua finalidade, sendo o teor de óleos e graxas (TOG) o principal parâmetro regulamentado. Com relação ao descarte no mar, por exemplo, este órgão estabelece pela resolução nº. 393/07 que o limite da concentração média mensal do TOG seja de 29 mg L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg L⁻¹. Por conta disso, as plantas de processamento primário de petróleo precisam ser

dotadas de estruturas capazes de promover a adequação da água produzida de acordo com as resoluções do órgão ambiental vigente no país (BRASIL, 2008).

De acordo com esse contexto, percebe-se que o tratamento deste rejeito é de extrema importância para que os requisitos legais sejam atendidos, garantido o desenvolvimento sustentável deste segmento. Diversas tecnologias são utilizadas no tratamento da água produzida que visam, principalmente, a remoção de óleos e graxas. Dentre os principais métodos empregados Jiménez *et al.* (2018) citam a flotação, filtração, microfiltração, tratamento biológico, hidrociclones, eletroquímico e adsorção, mencionam também tratamentos baseados na combinação de diferentes métodos para a normatização das propriedades da água produzida. Dentre os métodos citados anteriormente, os autores destacam a adsorção, devido a sua elevada eficiência na remoção de compostos orgânicos.

Okiel *et al.* (2011) examinaram a remoção de óleo em emulsões óleo-água por adsorção em bentonita e carvão ativado. A partir dos estudos realizados pelos autores, ficou evidente a capacidade dos adsorventes para adsorverem o óleo presente na emulsão. O tratamento da amostra emulsionada de concentração inicial de 1012 mg L^{-1} com carvão ativado e bentonita possibilitou a remoção de óleo de 82,8%, e 91,5%, respectivamente. Younker e Walsh (2015) verificaram que o uso de carvão ativado proporciona, também, adsorção eficaz de compostos como o fenol e naftaleno, contribuindo, assim, para redução do teor de óleos e graxas. Do mesmo modo, Yang *et al.* (2018) estudaram a capacidade de adsorção de compostos orgânicos por carvão ativado obtido a partir de antracito em pó, as capacidades de adsorção dos compostos como fenóis, anilinas, nitrobenzenos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram superiores a 1000 mg g^{-1} .

2.6. MORINGA OLEIFERA LAM

A *Moringa oleifera* Lam é uma árvore originária do norte da Índia, pertencente à família Moringaceae que é composta de apenas um gênero (*Moringa*) e quatorze espécies. É uma árvore de pequeno porte, de crescimento rápido com altura variando de 5 a 12 metros e com uma ótima adaptação em regiões secas, e os seus constituintes são folhas, vagens, flores e sementes (LILLIEHÖÖK, 2005). A Figura 2 mostra a *Moringa* e seus constituintes.

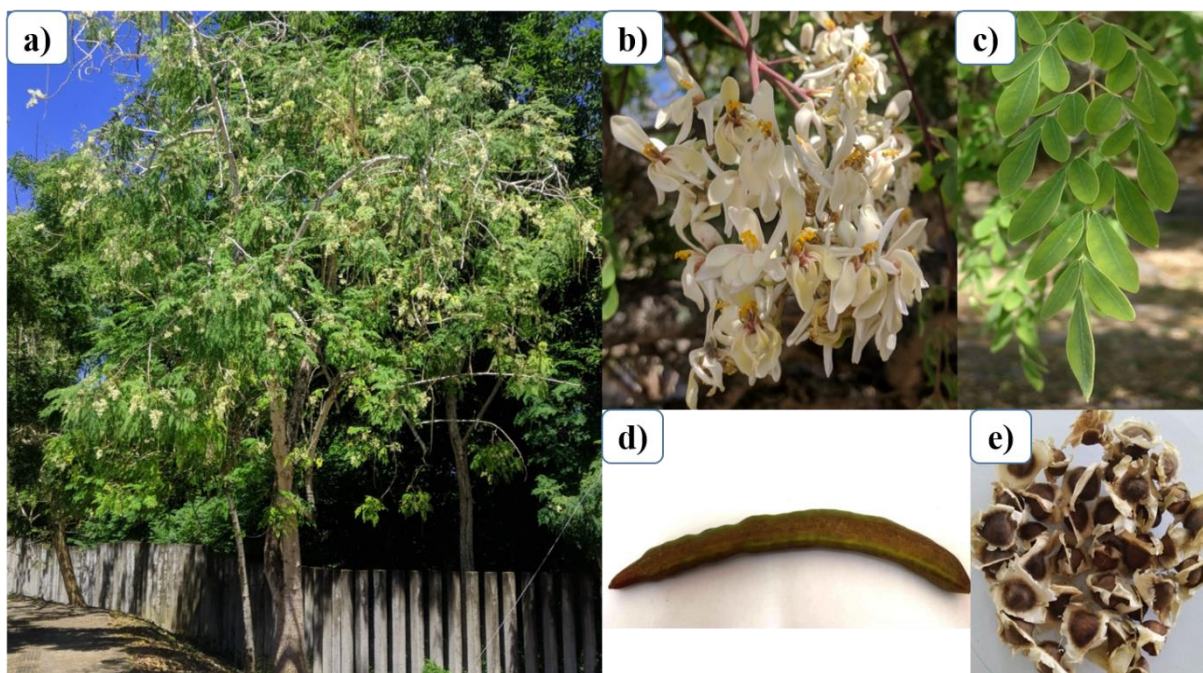


Figura 2 - a) Árvore da *Moringa oleifera* Lam b) Flores c) Folhas d) Vagem e) Sementes

Estudos mostram que todas as partes dessa espécie podem ser aproveitadas de alguma forma. As folhas, por exemplo, podem ser utilizadas para combater desnutrição, principalmente, em crianças e mães em período de amamentação, pois são ricas em proteínas e possuem propriedades antioxidantes, importantes para uma dieta saudável (EL SOHAIMY *et al.*, 2015). Macambira *et al.* (2018) verificaram que a farinha desse subproduto possui a capacidade de melhorar o aproveitamento de nutrientes, podendo ser implementada, também, na alimentação de frangos de corte. O óleo extraído das sementes da Moringa pode ser aplicado tanto na síntese de biodiesel (RASHID *et al.*, 2008) quanto na produção de cosméticos (RAMACHANDRAN *et al.*, 1980). Além das aplicações citadas anteriormente os constituintes dessa árvore podem ser utilizados no tratamento de água e efluentes. No semiárido nordestino, por exemplo, o seu uso vem sendo difundido, devido a sua aplicação como coagulante no tratamento de água para uso doméstico (GALLÃO *et al.*, 2006).

Almeida *et al.* (2012) verificaram que a torta das sementes da *Moringa oleifera* Lam pode ser um adsorvente eficiente e de baixo custo na remoção de hidrocarbonetos aromáticos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno (BTEX). Nos estudos realizados verificou-se que as porcentagens de remoção destes compostos foram 74,92%, 85,18%, 86,53%, 88,05 e 87,3%, respectivamente. O uso das sementes da Moringa como bioadsorvente também foi investigado por Olugbade *et al.* (2017), que avaliaram a sua capacidade na remoção de metais pesados como chumbo, níquel, ferro e zinco de água de poço artesiano. O pó das sementes de *Moringa oleifera* Lam foi capaz de remover todo o chumbo presente na água e,

constataram-se, também, reduções consideráveis nas concentrações dos outros metais presentes nas amostras estudadas, suficiente para enquadrá-las nos padrões de qualidade. Outro adsorvente natural foi obtido por Reck *et al.* (2018) a partir de sementes de *Moringa oleífera* Lam, e este foi utilizado para remover tartrazina de soluções aquosas. Os resultados obtidos mostraram que o bioadsorvente pode ser uma alternativa eficaz na remoção de corantes em águas contaminadas, uma vez que foi capaz de adsorver mais de 95% deste contaminante.

Costa *et al.* (2013) utilizaram o pó de sementes de *Moringa in natura* como material adsorvente, avaliando sua capacidade em adsorver metais pesados. Foram estudados os efeitos do pH e da concentração da solução e, ao final dos experimentos, os autores verificaram que o pH tem grande influência no processo de adsorção, onde o acréscimo deste parâmetro favoreceu a capacidade de adsorção, chegando a remover 96% dos compostos metálicos da água com o pH igual a 5, já o aumento da concentração inicial proporcionou um aumento de remoção de 69 para 84%.

Estudos realizados por Baptista *et al.* (2015) mostraram que o coagulante obtido a partir da extração salina de sementes de moringa, concentrado por ultrafiltração, é eficiente no tratamento de água. Este material apresentou um bom desempenho na redução de parâmetros como cor (89,15%) e turbidez (88,75%) na água de superfície. Arantes *et al.* (2015) compararam duas formas de coagulante extraído de sementes de *Moringa*, um líquido e outro em pó, aplicados no tratamento de água. O processo de coagulação/floculação foi aliado a um sistema de filtração ascendente e lenta e aquele contendo o coagulante em pó foi o mais eficiente, resultando em percentuais de redução de turbidez de até 84%, enquanto o composto pela solução aquosa apresentou uma redução de 60%.

Ndabigengesere *et al.* (1995) constataram que os agentes ativos em extratos aquosos de sementes de *Moringa oleífera*, responsáveis pela coagulação e floculação, são proteínas catiônicas solúveis em água. Os autores verificaram, ainda, que essa matéria-prima é um coagulante natural eficaz, que pode ser usada no tratamento de água, possuindo vantagens em relação aos compostos de alumínio, coagulantes químicos amplamente utilizados na indústria, como o fato de não afetar significativamente o pH e a condutividade após o tratamento, além de produzir cerca 4 a 5 vezes menos resíduos, sendo ainda estes subprodutos não tóxicos e biodegradáveis.

As cascas das sementes da *Moringa* foram utilizadas na confecção de carvão ativado, usando um procedimento simples de pirólise a vapor na temperatura de 750°C. Este estudo foi realizado por Warhurst *et al.* (1997) que avaliaram a sua capacidade em adsorver fenóis

presentes em águas sintéticas. Esse subproduto produziu um carvão microporoso de alta qualidade, e com uma área superficial específica de $730 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A capacidade de adsorção do carvão à base de cascas de Moringa foi bastante satisfatória, atingindo resultados semelhantes aos carvões ativados comerciais.

Outro subproduto investigado quanto a sua capacidade de remoção de compostos orgânicos presentes em solução aquosa, mais especificamente Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Cumeno (BTEC), foi a vagem da Moringa. Akhtar *et al.* (2007) verificaram que esta matéria-prima tem aplicações potenciais para a remoção desses contaminantes presentes em águas residuais.

Percebe-se que vários estudos relatam resultados satisfatórios no tratamento de água e efluentes a partir da utilização dos diferentes constituintes da Moringa. Estes estão direcionados, principalmente, ao uso das sementes *in natura* como coagulantes e bioadsorventes, além disso, as cascas das sementes fornecem um carvão ativado de alta qualidade. No entanto, poucos estudos são encontrados na literatura com relação ao emprego da vagem desta árvore, o que torna interessante investigar o seu uso na produção de carvão ativado, para que este seja aplicado no tratamento de efluentes industriais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Tecnologias Alternativas (NUPETRO), Laboratório de Biotecnologia Ambiental (DEQ), Laboratório de Microscopia Eletrônica (DCEM), Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (NUPEG) e Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (DQI). A Figura 3 representa o fluxograma dos procedimentos realizados.

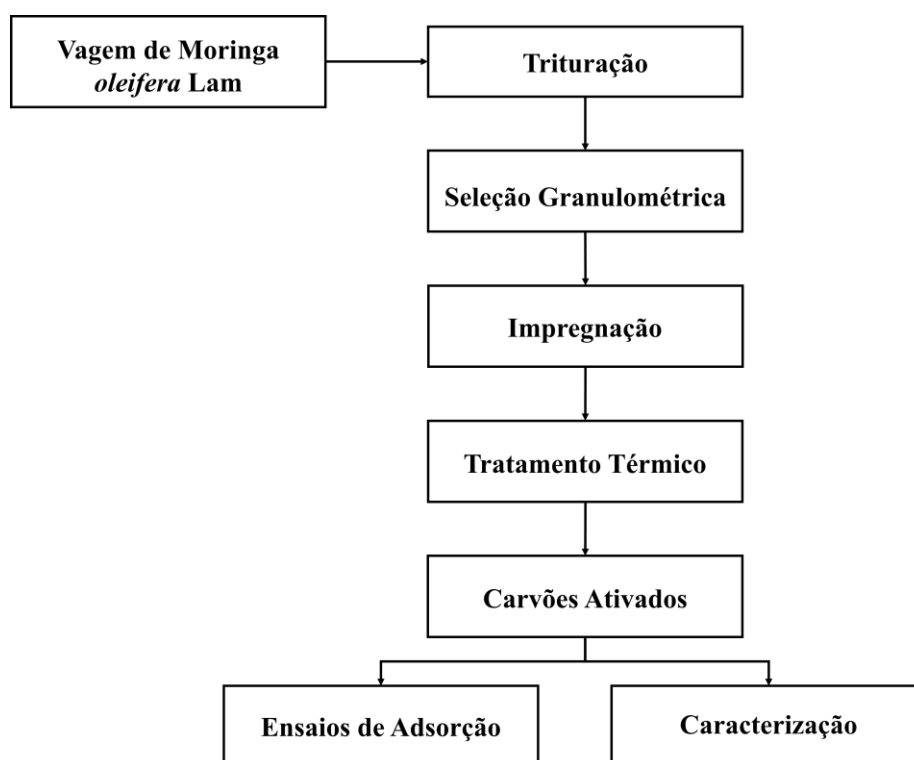


Figura 3 - Procedimento experimental

3.1. TRATAMENTO DAS VAGENS DE MORINGA OLEIFERA LAM

A vagem da *Moringa oleifera* Lam foi utilizada para confecção dos carvões ativados. Inicialmente, a partir da metodologia de Shirani *et al.* (2018) o material foi triturado (tritador modelo GP1500 da marca Garthen) e, em seguida, selecionado granulometricamente numa peneira de 100 mesh, sendo seca em estufa à 60°C até massa constante.

3.2.PROCESSO DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO

A vagem triturada da moringa foi impregnada, separadamente, com cloreto de zinco (ZnCl_2), ou ácido fosfórico (H_3PO_4) ou hidróxido de sódio (NaOH), segundo metodologia descrita por Danish *et al.* (2018), na proporção de 1:1, em massa. Cada amostra foi, então, aquecida por 2h a 76°C , sob rotação com o auxílio de um agitador até incorporação do agente ativante, sendo colocadas, posteriormente, em uma estufa a 110°C por 24 horas para secagem das mesmas. Na etapa seguinte, acondicionou-se os materiais impregnados em uma cela de quartzo, acoplada em um forno vertical. Neste estágio, as amostras foram submetidas a um aquecimento programado ($10^\circ\text{C min}^{-1}$), sob um fluxo de nitrogênio (100 ml min^{-1}), até 500°C , permanecendo por 1 hora nessa temperatura. Decorrido esse período, o sistema foi resfriado até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. Finalmente, efetuou-se a lavagem dos carvões obtidos com água destilada para eliminar os agentes de ativação excedentes e desobstruir os poros, até a obtenção do pH neutro. A partir deste momento as amostras foram denominadas de CAZ, CAH e CANa, onde CA representa carvão ativado e os sufixos Z, H e N são os compostos usados na impregnação, ZnCl_2 , H_3PO_4 e NaOH respectivamente.

3.3.CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

3.3.1. Rendimento dos Carvões Ativados

Após a etapa de lavagem, os carvões ativados foram levados à estufa a 110°C para secar durante 24 horas e, posteriormente, pesados para determinação dos rendimentos (R_c) através da Equação 6.

$$R_c = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \quad (6)$$

Onde: $m_{inicial}$ é a massa do material após a etapa de impregnação com os agentes químicos e (g) m_{final} representa a massa do carvão ativado após a pirólise (g).

3.3.2. Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi realizado em triplicata, seguindo a metodologia descrita por Guo e Rockstraw (2007). Para tal, pesou-se analiticamente 1 g de carvão ativado em um cadinho, previamente tarado, sendo mantido à temperatura de 900°C em um forno elétrico. Finalmente, o material residual foi resfriado e pesado para o cálculo do percentual de cinzas (Equação 7).

$$CZ = \frac{M_r}{M_s} 100 \quad (7)$$

Em que: M_r é a massa de resíduos (cinzas), em g; M_s representa a massa da amostra seca em estufa (1 g)

3.3.3. Análise elementar (CNH)

A análise elementar dos materiais foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados no software *CHN628 versão 1.30*. Calibrou-se o equipamento com EDTA padrão (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) utilizando a faixa de massa entre 10-200 mg. O teor de oxigênio foi obtido por diferença (ABDULLAH *et al.*, 2017).

3.3.4. Caracterização Química dos Carvões

A identificação dos grupos funcionais presentes nos carvões foi realizada através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para melhor compreensão da química de superfície as análises foram realizadas na vagem da Moringa triturada e no seu carvão submetido aos diferentes meios de ativação, na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1} (ABDULLAH *et al.*, 2017).

3.3.5. Caracterização Morfológica

As morfologias dos carvões ativados foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Tabletop Microscope Hitachi, modelo TM3000, operando em voltagem de 5 kV. Realizou-se esta análise tanto na vagem da Moringa triturada quanto com os carvões ativados com ácido, base e sal, objetivando a verificação de possíveis mudanças morfológicas do material precursor (DANISH *et al.*, 2018).

3.3.6. Comportamento térmico (TG/DTG)

A análise de perda de massa dos carvões ativados preparados (CAZ, CAH e CAN) foi realizada por meio de curvas termogravimétricas (TG/DTG), obtidas sob atmosfera inerte (N_2), com fluxo de 40 mL min^{-1} , para evitar a condensação de compostos voláteis no sistema, com uma massa de amostra de aproximadamente 3 mg, sendo acondicionada em cadinhos de alumínio, em uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 até 1000°C , segundo metodologia de Macedo *et al.* (2008).

3.4. EFICIÊNCIA DOS CARVÕES ATIVADOS NA REDUÇÃO DO TOG

3.4.1. Ajuste do teor de óleos e graxas da água produzida

A água produzida foi obtida de um campo de extração de petróleo localizado na Bacia Sergipe-Alagoas, contendo teor de óleo e graxas inicial abaixo de 15 ppm, para realização dos testes de adsorção, foi necessário ajustá-la de forma a obter valores mais expressivos da concentração de matéria orgânica. Seguindo as adaptações das metodologias de da Silva *et al.* (2012) e Rajaković-Ognjanović *et al.* (2008), com o auxílio de um misturador, homogeneizou-se em 1,5 L de água real com 0,2 g de petróleo bruto, mantendo a mistura sob uma rotação de 2500 rpm durante 30 min, gerando-se assim a emulsão óleo em água, com um teor de óleos e graxas de 200 mg L^{-1} .

3.4.2. Determinação do Teor de Matéria Orgânica em água Produzida

Para a determinação do teor de matéria orgânica presente na água produzida foi utilizado o equipamento espectrofotômetro UV/VIS, modelo Biospectro SP 220, no comprimento de onda de 400 nm, a partir da adaptação da metodologia utilizada por Araújo *et al.* (2017). Inicialmente, foi necessário construir uma curva de calibração (APÊNDICE A), e para extração do óleo da água produzida utilizou-se como solvente o clorofórmio.

3.4.3. Influência do tempo de contato e cinética de adsorção de óleo e graxas

Os ensaios de influência do tempo de contato foram realizados em triplicata em uma mesa agitadora, por meio da adição 100 mg de carvão ativado em 50 mL de água produzida,

variando-se o tempo de adsorção até o momento em que o equilíbrio foi atingido, com temperatura e agitação constantes, iguais a 25°C e 200 rpm, respectivamente. A quantidade de óleo e graxas adsorvida em mg por g de carvão ativado no tempo t (mg g⁻¹), q_t , está apresentada na Equação (8) e, a porcentagem adsorvida (% Ads) foi determinada segundo a Equação (9).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V_L}{m_{ads}} \quad (8)$$

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (9)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial de óleo e graxa (mg L⁻¹), C_t representa a concentração de óleo e graxa no tempo t (mg L⁻¹), V_L volume total da solução (L), m_{ads} massa de carvão (g).

Os dados experimentais permitiram a determinação das constantes cinéticas a partir da aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, Equações (3) e (4), respectivamente. O ajuste foi realizado a partir da utilização da função objetivo ERRSQ (soma dos erros ao quadrado) e o software Origin Pro 8.5.

3.4.4. Avaliação de Equilíbrio de Adsorção de óleo e graxas

O procedimento experimental foi semelhante ao estudo de cinética, e os ensaios foram realizados em uma mesa agitadora e em triplicada, mantendo a concentração de óleos e graxas da água produzida sintética fixa, variando-se a massa dos adsorventes, sob temperatura e agitação constantes, no tempo de equilíbrio. A quantidade de óleo adsorvido em cada adsorvente, q_e , foi determinada pela Equação 10. Em consequente, foram realizados estudos de isotermas de adsorção aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich, Equações (1) e (2), respectivamente, utilizando a função objetivo ERRSQ (soma dos erros ao quadrados) e o software Origin Pro 8.5.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_{ads}} \quad (10)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

4.1.1. Análise Elementar (CHN)

A Tabela 1 exibe os resultados da análise elementar para a matéria-prima e seus respectivos carvões ativados. Com relação a vagem da Moringa percebe-se que a pirólise proporcionou um aumento no teor de carbono e no índice de aromaticidade, relação H / C, em todos os carvões ativados, demonstrando, assim, um elevado potencial para o desenvolvimento de uma estrutura carbonácea altamente porosa. Este resultado é consequência da liberação de compostos voláteis durante os processos de ativação e decomposição pirolítica do material de partida devido a exposição à altas temperaturas (AVELAR *et al.*, 2010). Valores similares foram encontrados em trabalhos como o de Abdullah *et al.* (2017), que produziu carvões ativados com cloreto de zinco (ZnCl_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) a partir das sementes da Moringa.

Tabela 1 - Análise elementar da Vagem da Moringa e carvões ativados.

Adsorvente	%C	%H	%N	%O
Vagem de Moringa	41,180	5,263	1,461	52,096
CAZ	52,410	2,443	1,697	43,450
CANa	64,840	4,558	0,547	30,055
CAH	78,280	2,746	1,295	17,679

4.1.2. Rendimento dos Carvões

Os rendimentos percentuais obtidos no preparo dos carvões ativados da vagem da Moringa, assim como, de alguns trabalhos da literatura são mostrados na Tabela 2. O Carvão que apresentou o maior rendimento foi o ativado com o cloreto de zinco, bons resultados também foram encontrados com o uso do agente ativante ácido. Os valores foram superiores a alguns estudos da literatura, com exceção do produzido com hidróxido de sódio, que apresentou um baixo rendimento.

A escolha do carvão ativado mais adequado para ser utilizado em larga escala pode ser influenciada diretamente por seu rendimento, altos valores são desejáveis pois, contribuem para redução dos custos de produção.

Tabela 2 - Rendimentos dos carvões ativados de vagem de Moringa e de trabalhos da literatura.

Matéria-prima	Ativante	Temperatura °C	Rendimento (%)	Referência
Vagem de Moringa	ácido fosfórico	500	22,08 ± 0,54	Este trabalho
	cloreto de zinco		28,43 ± 0,47	
	hidróxido de sódio		8,7 ± 0,49	
Sementes de Moringa	ácido sulfúrico	600	16,70 ± 0,95	(ABDULLAH <i>et al.</i> , 2017)
Madeira de Acacia mangium	Hidróxido de potássio	500	16,56 ± 0,49	(DANISH <i>et al.</i> , 2018)
	cloreto de zinco		47,45 ± 0,41	
	Óxido de Cálcio		25,48 ± 0,39	

4.1.3. Teor de cinzas

A Tabela 3 mostra que os carvões ativados com base e sal apresentaram elevados teores de cinzas, enquanto o carvão ativado com ácido exibiu um baixo valor dessa variável. A presença de cinzas em carvões ativados é prejudicial ao processo de adsorção, pois reduz a resistência mecânica e capacidade de adsorção, através da modificação da interação entre a espécie adsorvida e a superfície do carvão ativado (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005; SOLEIMANI e KAGHAZCHI, 2007). Os valores do teor de cinzas de carvões ativados encontrados na literatura variam de 0,7% a 10% (EMAM, 2013; OZDEMIR *et al.*, 2014).

Tabela 3 - Percentuais de cinzas dos carvões ativados.

Amostras	Cinzas (%)
CANa	12,58 ± 0,01
CAH	3,25 ± 0,60
CAZ	15,70 ± 0,38

4.1.4. Comportamento térmico (TG/DTG)

As curvas de TG e DTG que representam a perda de massa percentual em função da temperatura da vagem da Moringa e dos carvões ativados são mostradas na Figura 4.

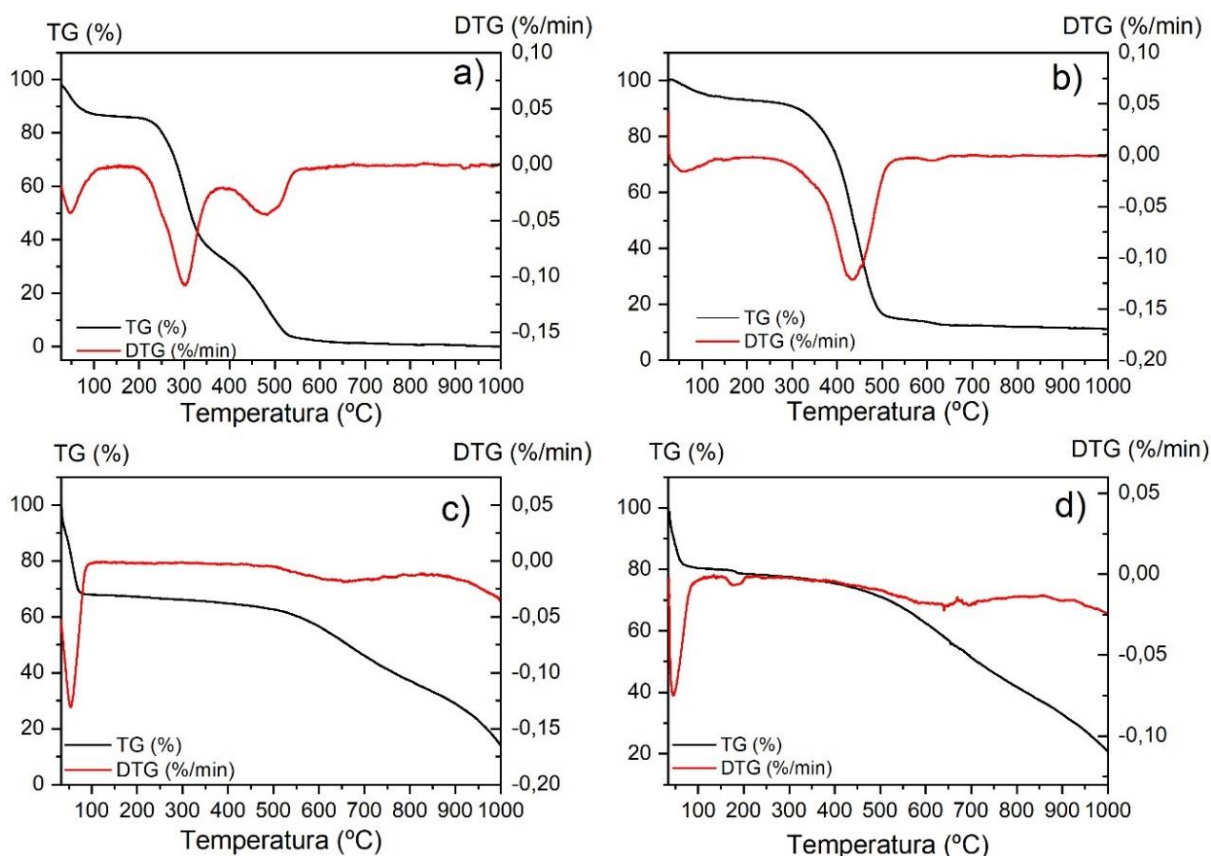


Figura 4 - Curvas TG e DTG a) vagem de Moringa b) carvão ativado com NaOH c) carvão ativado com H_3PO_4 e d) carvão ativado com $ZnCl_2$.

De acordo com as curvas referentes à análise térmica da vagem, foi observado três etapas bem definidas de perda de massa relativa a umidade e materiais orgânicos. Na primeira etapa, compreendida entre 28 e 130°C, ocorreu uma diminuição de 14% da massa, correspondente à perda de umidade adsorvida pela biomassa. Enquanto isso, uma ampla faixa de perda de massa de 51% pode ser constatada em torno de 167 e 363°C devido ao processo de degradação de materiais lignocelulósicos (hemicelulose e celulose). A terceira etapa é observada entre as temperaturas de 365 e 650°C que pode estar associada à decomposição de lignina e óleos de ácidos graxos. Resultados semelhantes foram encontrados por Araújo *et al.* (2010), que estudaram o comportamento térmico de sementes de Moringa.

As curvas TG/DTG para os carvões ativados com ácido e sal são parecidas, duas etapas de decomposição sucessivas são descritas, começando com a dessorção de água entre 33 e

130°C, com perda de massa de 33% e 31%, respectivamente. A segunda etapa ocorreu nas temperaturas de 460 e 848°C devido a eliminação de espécies voláteis da decomposição dos materiais lignocelulósicos e de grupos orgânicos residuais da superfície dos carbonos, já que as análises de FTIR sugeriram a presença de grupos funcionais. Danish *et al.* (2018) também verificaram comportamento semelhante, onde a ativação com cloreto de zinco e ácido fosfórico retardou a faixa de decomposição térmica dos carvões com relação a biomassa, associada a volatilização dos compostos químicos e eliminação de materiais lignocelulósicos restantes. O carvão ativado com hidróxido de sódio também apresenta duas etapas bem definidas, a primeira relativa a liberação de umidade na faixa de 25 a 150°C com uma perda de massa de 7%, a segunda ocorre nas temperaturas entre 220 e 550°C e está relacionada com a perda média de 81% de massa da decomposição dos materiais lignocelulósicos, seguido da decomposição gradual do material de carbono. As análises das curvas de degradação térmica mostram que todos os carvões possuem uma estabilidade até altas temperaturas e isto é favorável caso se tenha o interesse de regenerar o material a cada ciclo de adsorção utilizando processos de aumento de temperatura, o que poderá tornar mais viável o processo de tratamento utilizando adsorção.

4.1.5. Caracterização Química dos Carvões

Os grupos funcionais dos carvões ativados e da matéria-prima foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Figura 5.

Os espectros da Vagem da Moringa são característicos de materiais lignocelulósicos, e percebe-se uma banda larga em 3420 cm^{-1} , devido a água quimicamente adsorvida e também ao estiramento da ligação O–H, presente predominantemente em estruturas proteicas e ácidos graxos, assim como, em carboidratos e nas unidades da lignina, podendo existir, também, uma contribuição nesta região relativa ao estiramento N-H de amidas. A banda observada a 2900 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H do grupo CH_2 (alifáticos) (ARAÚJO *et al.*, 2010). As bandas existentes em 1643 e 1600 cm^{-1} são consequência do alongamento C=O, atribuído aos grupos aldeído ou cetonas não conjugadas, presentes na lignina e nas hemiceluloses (COLDEBELLA *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2010). As bandas em 1515 e 1552 cm^{-1} podem ser equivalentes a interação entre deformação angular de N-H e alongação de ligação C-N presentes nas proteínas da vagem da Moringa (ALMEIDA *et al.*, 2012; ARAÚJO *et al.*, 2010). A banda que aparece por volta de 1241 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo COOH

(ácido carboxílico) (HELEN KALAVATHY e MIRANDA, 2010). O surgimento da banda em 1039 cm^{-1} pode ser relativo ao estiramento do grupo C-O-C que segundo Vieira (2017) reforça a possibilidade da presença de ácidos carboxílicos e ésteres.

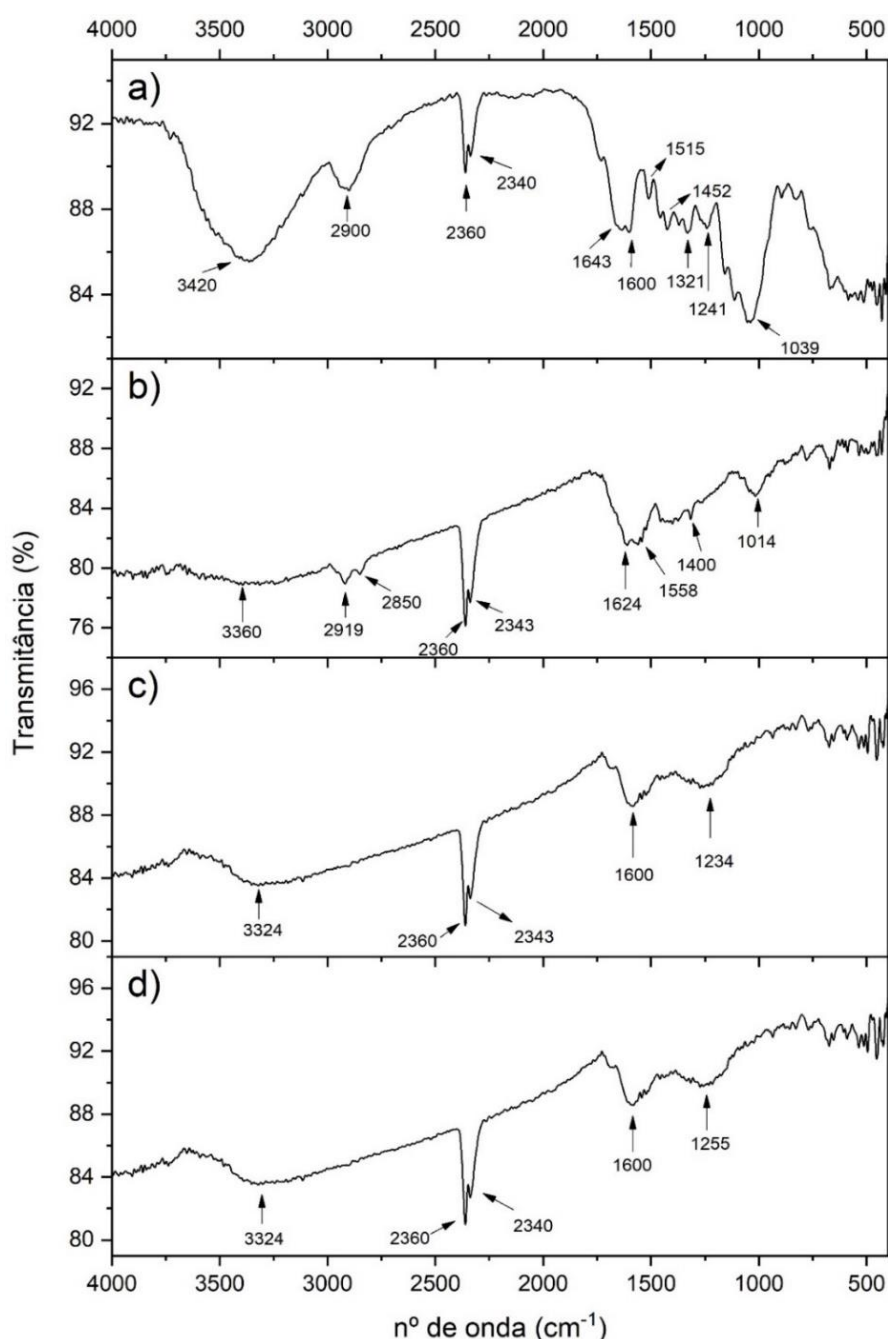


Figura 5 - Espectros FTIR da a) vagem da Moringa b) carvão ativado com NaOH c) carvão ativado com H_3PO_4 d) carvão ativado com ZnCl_2

A partir da análise espectroscópica do FTIR do carvão ativado com hidróxido de sódio observou-se uma ampla banda centrada em 3360 cm^{-1} atribuída ao alongamento O-H que indica a presença de grupos hidroxila. A presença de alcanos e aldeídos é indicada por vibração de

ligação C-H entre 2921 e 2850 cm^{-1} que podem ser consequência do alongamento da ligação C-H em celulose e hemicelulose, enquanto a banda em 1624 cm^{-1} pode ser consequência do alongamento C=O (ABDULLAH *et al.*, 2017; OZDEMIR *et al.*, 2014). As bandas observadas a 1558 e 1400 cm^{-1} podem ser correspondes ao grupo amina secundária e deformação da ligação C-H, respectivamente (COLDEBELLA *et al.*, 2017). Os principais grupos funcionais característicos dos carvões ativados com o ácido fosfórico e cloreto de zinco são bastante similares, assim como observado por Abdullah *et al.* (2017). Ambos exibiram uma banda larga em torno de 3600 cm^{-1} , relativa a presença de hidroxila, e as bandas em 1600 e 1234 cm^{-1} , consequência do alongamento C=O e da presença do grupo COOH, respectivamente (HELEN KALAVATHY e MIRANDA, 2010).

É interessante notar que o pico duplo em torno de 2360 e 2343 cm^{-1} aparece em todos os espectros, consequência do CO_2 atmosférico, proveniente da contaminação com o meio ambiente e, normalmente, a sua presença está associada às condições operacionais do sistema (WAY, 2017).

Os estudos dos espectros de FTIR revelaram que a utilização de diferentes agentes ativadores pode alterar os grupos funcionais de superfície a partir do mesmo material precursor. É perceptível o deslocamento e até mesmo o desaparecimento de algumas bandas. Esta ausência pode ser atribuída à perda de compostos voláteis a uma temperatura de ativação de 500°C e, além disso, houve uma diminuição da intensidade das bandas, principalmente, em torno de 3300 cm^{-1} , confirmando, assim, os efeitos da ativação e da pirólise nas vagens da Moringa. Desta forma, é possível constatar que os carvões ativados produzidos possuem características químicas favoráveis à adsorção de óleo, uma vez que esta está intimamente relacionada às propriedades dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, sendo que os principais grupos responsáveis pela adsorção de óleo incluem O-H, C=O e C-S (ABDULLAH *et al.*, 2010; WAHI *et al.*, 2013).

4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura foi empregada para a avaliação da estrutura morfológica tanto da Vagem da moringa quanto dos carvões ativados desenvolvidos e os resultados encontrados são apresentados na Figura 6.

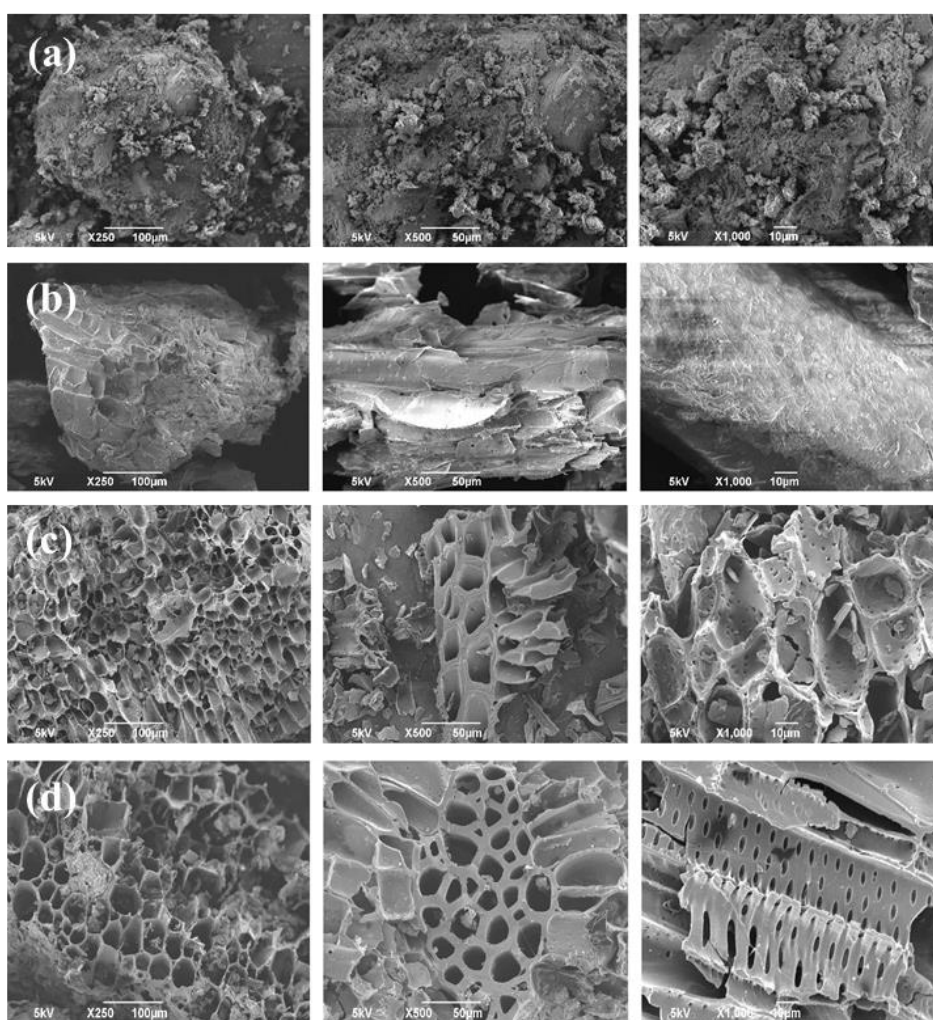


Figura 6 - Micrografias das amostras de a) vagem de Moringa b) carvão ativado com NaOH c) carvão ativado com H_3PO_4 e d) carvão ativado com $ZnCl_2$

A partir das eletromicrografias, Figura 6, observa-se que a morfologia do material precursor foi modificada após o processo de ativação e carbonização. A imagem da vagem da Moringa mostra que não há poros disponíveis na sua superfície e, o carvão ativado com hidróxido de sódio apresenta uma natureza amorfa e com poros pouco evidentes. Entretanto, os carvões ativados com cloreto de zinco e ácido fosfórico apresentam uma distribuição homogênea de canais e macroporos que segundo Al Bahri *et al.* (2012) podem fornecer caminhos de difusão em direção ao material interno. Além disso, observa-se também a possível presença de microporos. Essas características indicam que os adsorventes possuem condições favoráveis para adsorção de óleos e graxas presentes na água produzida. Os resultados obtidos mostram ainda que as ativações com sal e ácido foram mais eficiente no desenvolvimento de uma estrutura porosa que a base, assim como observado por Bello *et al.* (2017). Kiliç *et al.* (2012) também utilizaram diferentes agentes químicos na produção de carvão ativado, verificaram que amostras impregnadas com $ZnCl_2$ e H_3PO_4 apresentam morfologia semelhante

ao favo de mel, enquanto o NaOH produz apenas uma deformação superficial da matéria-prima após a carbonização, com formação ineficiente de poros.

4.2.EFICIÊNCIA DOS CARVÕES ATIVADOS NA REDUÇÃO DO TOG

4.2.1. Influência do Tempo de Contato e Cinética de Adsorção de Óleo e Graxas

A fim de avaliar a influência do tempo de contato e as propriedades de transferência de massa nos carvões ativados foram realizados ensaios cinéticos de adsorção em fase líquida. Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicados para a determinação das constantes cinéticas. As Figuras 7, 8 e 9 mostram a variação da quantidade de óleos e graxas removidos em função do tempo utilizando os adsorventes produzidos a partir da Moringa, bem como os ajustes aos modelos mencionados anteriormente.

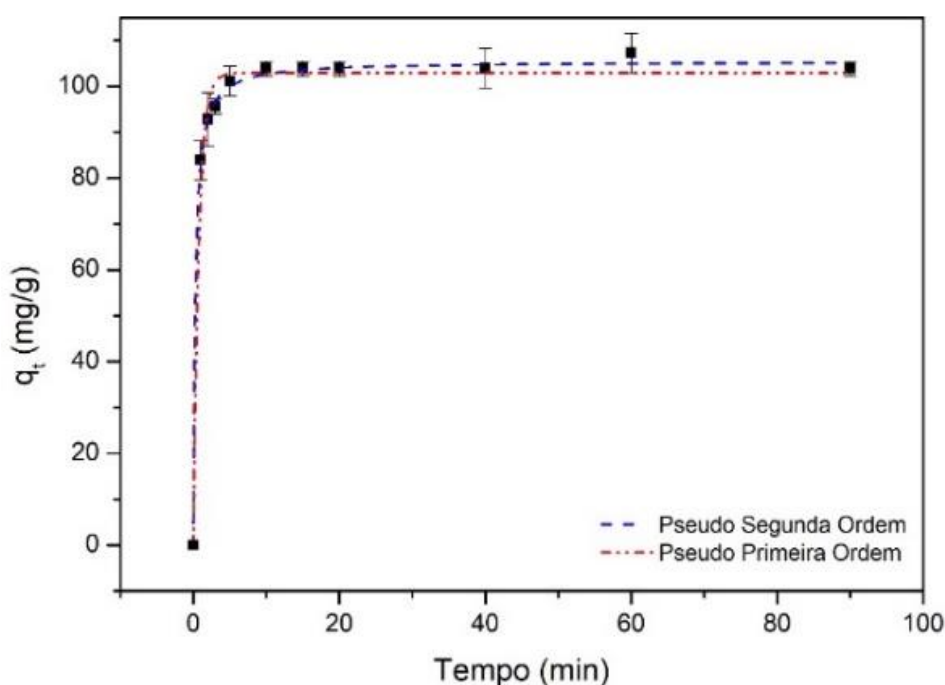


Figura 7 - Cinética de adsorção usando o carvão ativado com H_3PO_4 .

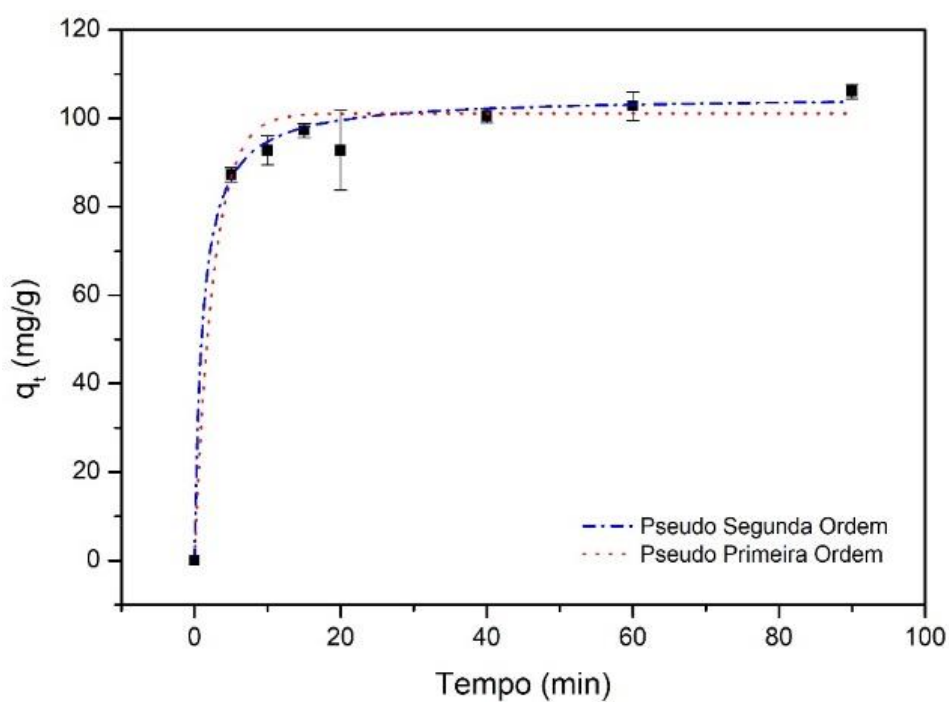


Figura 8 - Cinética de adsorção usando o carvão ativado com ZnCl_2

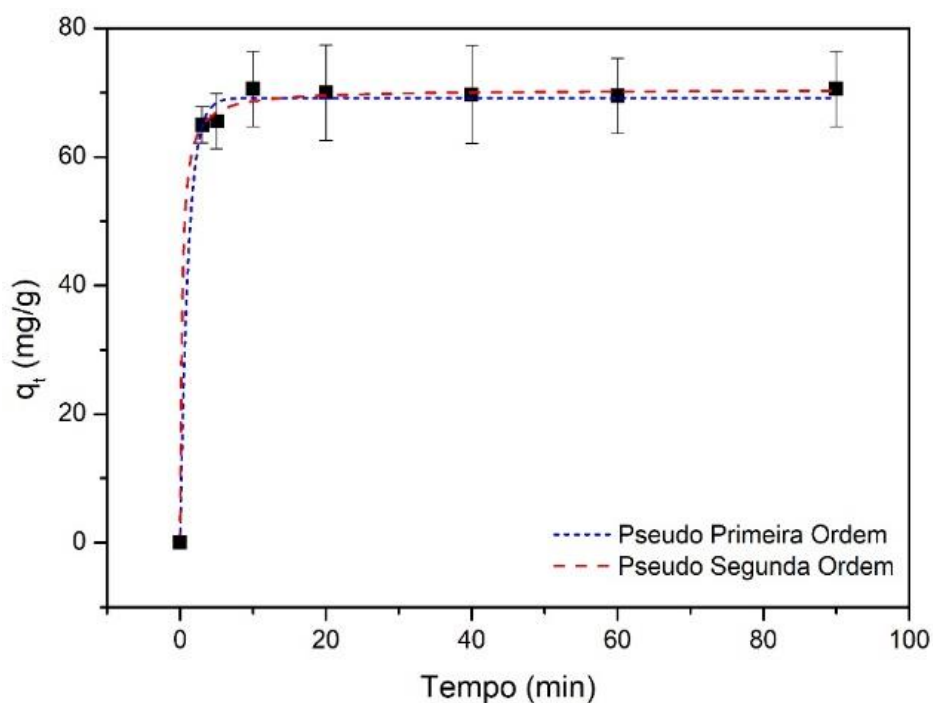


Figura 9 - Cinética de adsorção usando o carvão ativado com NaOH

É possível verificar que nos três carvões ativados a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção de óleos e graxas, seguidos por uma diminuição gradual da velocidade até o equilíbrio ser alcançado. Isto pode ser atribuído ao grande número de sítios ativos disponíveis para adsorção, diminuindo progressivamente conforme estes locais ficam ocupados, até que as taxas de adsorção e dessorção se igualem na superfície do adsorvente

(ALBATRNI *et al.*, 2019). O equilíbrio foi atingido após cerca de 10 min para todos os carvões ativados. Este comportamento indica que o tratamento da água produzida pode ser realizado em um curto período de tempo, o que é interessante quando se trata de um processo de tratamento de um efluente para descarte ou reutilização.

As constantes cinéticas e quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio relativas aos modelos estudados são apresentadas na Tabela 4, com os seus respectivos intervalos de confiança. A quantidade máxima adsorvida no equilíbrio para os carvões ativados com ácido e sal são cerca de 50% maiores que a obtida para o carvão ativado com a base, e isto pode estar relacionado com sua menor estrutura porosa desenvolvida, como pode ser visto nas análises das micrografias.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de óleos e graxas em água produzida de petróleo.

	Parâmetro	CAZ	CAH	CAN
Pseudo-primeira Ordem	$q_{e, cal} (mg\ g^{-1})$	$101, 13 \pm 1,76$	$102,88 \pm 1,08$	$69,14 \pm 0,89$
	$k_1 (min^{-1})$	$0,3874 \pm 0,0495$	$1,3045 \pm 0,02002$	$0,9124 \pm 0,0987$
	R^2	0,696	0,532	0,604
	Erro médio	19,4683	17,9278	0,5976
Pseudo-segunda Ordem	$q_{e, cal} (mg\ g^{-1})$	$104,93 \pm 1,13$	$105,41 \pm 0,48$	$70,46 \pm 0,71$
	$k_2 (min^{-1})$	$0,0089 \pm 0,0012$	$0,03459 \pm 0,0033$	$0,0537 \pm 0,0102$
	R^2	0,928	0,943	0,842
	Erro médio	4,6302	2,1640	0,2385

A partir da análise dos resultados obtidos, constata-se que o melhor ajuste para os dados experimentais foi alcançado pela aplicação da equação cinética de pseudo-segunda ordem para os três carvões ativados. Uma vez que o coeficiente de correlação foi o maior entre os dois modelos e, além disso, apresentam menores erros médios relativos. Observa-se que todos os parâmetros calculados são significativos, pois, quando o intervalo de confiança do parâmetro é menor que o valor do parâmetro, este possui significado estatístico.

Os resultados obtidos indicam, tipicamente, que a adsorção de óleos e graxas por carvões ativados de vagem de Moringa pode ser controlada por quimissorção, envolvendo

forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato (DIRAKI *et al.*, 2019; HO e MCKAY, 1999).

Em concordância com este trabalho, estudos como os de Diraki *et al.* (2019) e Albatrni *et al.* (2019), que tinham como objetivo a remoção de óleos emulsionados em água, também foram bem representados pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, aplicando como adsorventes o óxido de grafeno e resinas sintéticas, respectivamente.

A Figura 10 mostra os resultados do percentual de remoção do óleo nos carvões ativados produzidos a partir da Moringa.

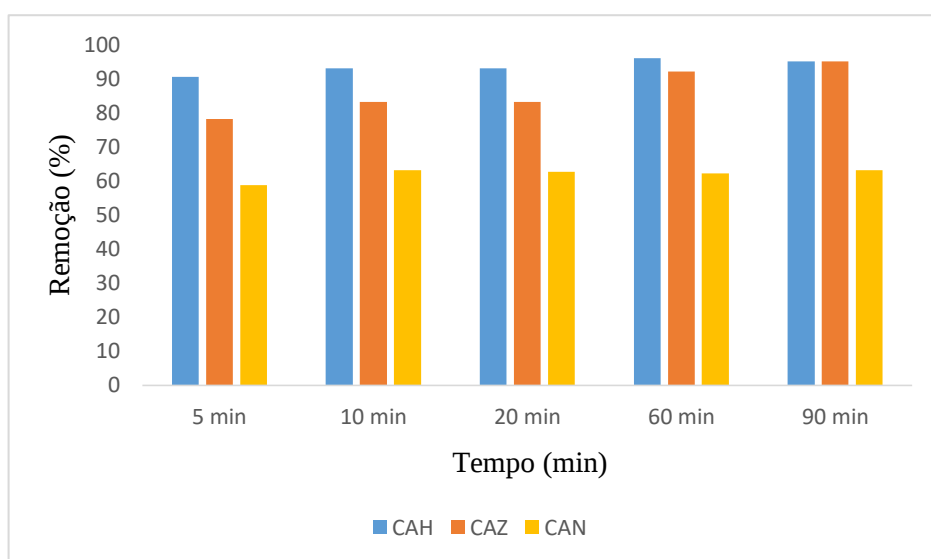


Figura 10 - Percentual de remoção de óleo e graxas em relação ao tempo de agitação

No que se refere à eficiência na remoção de óleos e graxas, percebe-se que o carvão ativado com hidróxido de sódio não apresentou valores tão expressivos, a concentração no início da adsorção era de 200 ppm e ao final este valor caiu para 88,22 ppm, que corresponde a uma redução do TOG em 63%, acima dos limites estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2008). As amostras ativadas com ácido fosfórico e cloreto de zinco apresentaram percentuais de remoção elevados, sendo que nas condições dos ensaios, a concentração final do contaminante foi de 11,11 ppm, valor correspondente a uma diminuição de mais de 95% do TOG, encontrando-se adequado aos limites estabelecido pelas normas vigentes. Com isso, os resultados apontam um bom potencial de uso dos adsorventes utilizados no tratamento de água produzida de petróleo.

Os valores obtidos para a remoção de óleos e graxas na água produzida pelos carvões ativados com cloreto de zinco e ácido fosfórico foram superiores a alguns trabalhos encontrados na literatura. Fathy *et al.* (2018) aplicaram filme fino de carbono amorfo preparado a partir de

folhas de dendê para separação de óleo emulsionado em água, apresentando uma eficiência de remoção de 66,38%, enquanto Zhou *et al.* (2008) utilizaram um sistema contendo resina modificada e carvão ativado, que resultou em uma redução superior a 93,6% do conteúdo de óleo no efluente tratado.

4.2.2. Avaliação de Equilíbrio de Adsorção de Óleo e Graxas

As isotermas de adsorção são essenciais para obtenção de informações relevantes sobre o processo de adsorção e são úteis para otimizar o uso de meios como adsorventes. Modelos empíricos como os de Langmuir e Freundlich foram utilizados neste trabalho para interpretação e predição de dados de adsorção. Os dados experimentais juntamente com as isotermas de equilíbrio para os três carvões ativados estão representados nas Figuras 11, 12 e 13, enquanto os parâmetros dos modelos estimados para os carvões ativados com sal e ácido são apresentados na Tabela 5, visto que o carvão ativado com a base não se ajustou a nenhum modelo de isoterma.

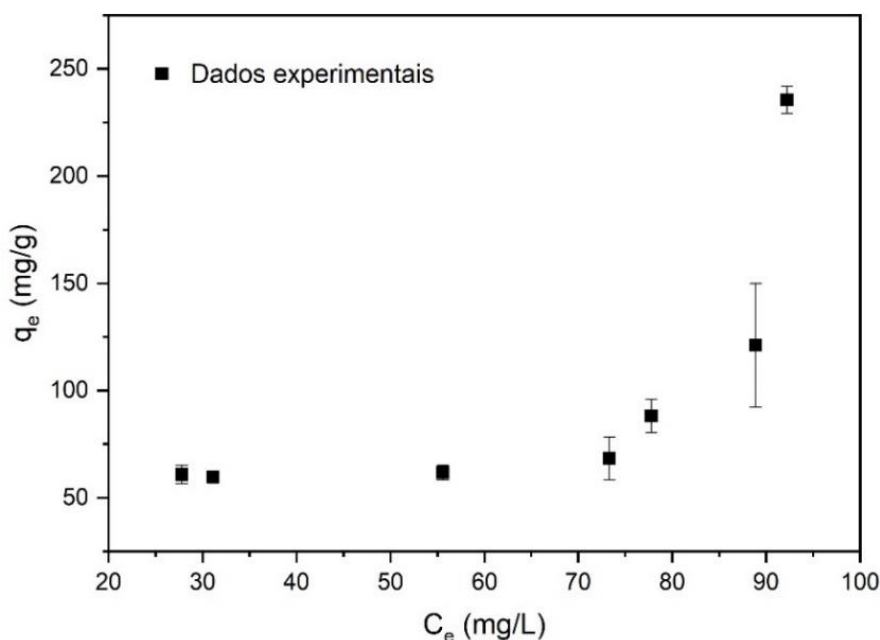


Figura 11 - Isoterma de adsorção de óleos e graxas em carvão ativado com NaOH

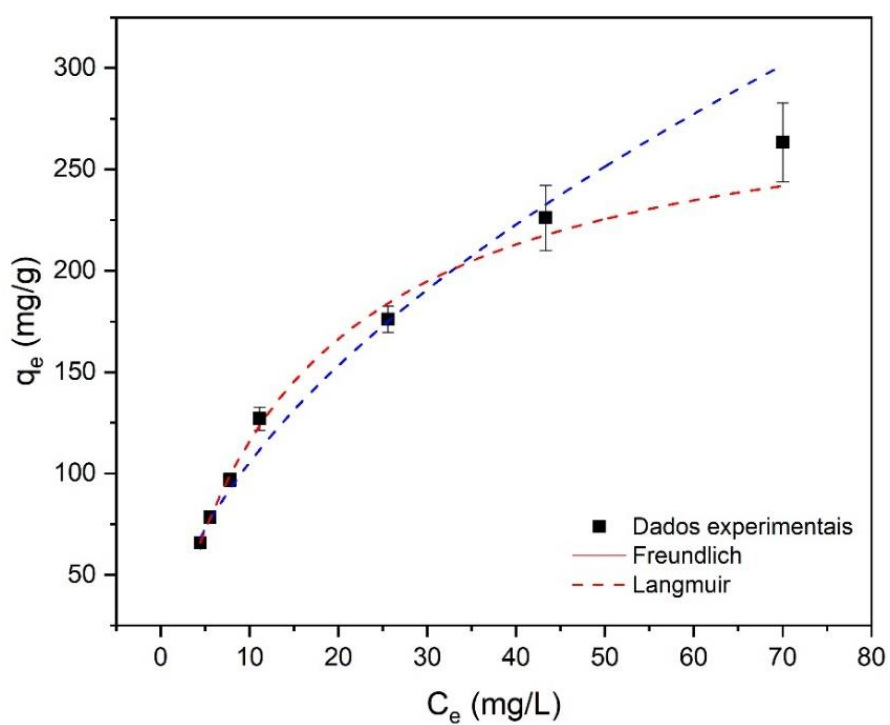


Figura 12 - Isotherma de adsorção de óleos e graxas em carvão ativado com H_3PO_4 .

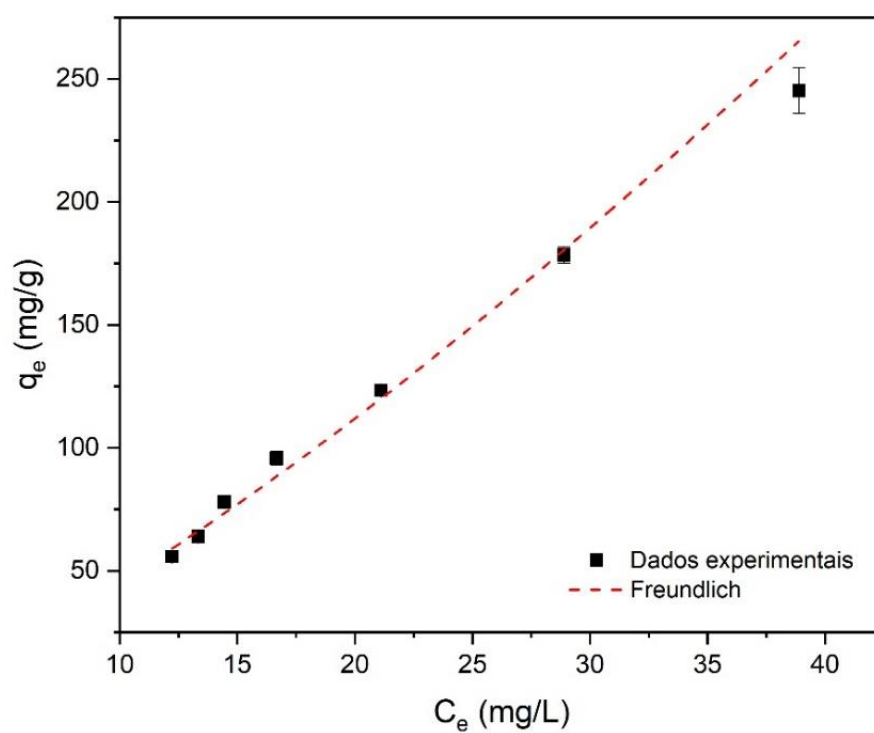


Figura 13 - Isotherma de adsorção de óleos e graxas em carvão ativado com $ZnCl_2$.

Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de óleo e graxas em carvão ativado

	Parâmetro	CAH	CAZ
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	294,41 ± 13,03	----
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0645 ± 0,0040	----
	R_L	0,0714	----
	R^2	0,993	----
	Erro médio	3,8039	----
Freundlich	K_F (mg ^{1-(1/n)} g ⁻¹ L ^{1/n})	30,45 ± 1,85	2,29 ± 0,42
	n	1,8535 ± 0,1060	0,770 ± 0,038
	R^2	0,968	0,982
	Erro médio	19,8119	41,7339

Analisando o comportamento da isoterma obtida a partir da utilização do carvão ativado com hidróxido de sódio, Figura 11, verifica-se que a curva apresenta uma concavidade para cima, característica atribuída à isothermas desfavoráveis, são raras de acontecer e neste caso a capacidade de remoção é baixa quando há baixas concentrações de adsorvato na fase fluida (MCCABE *et al.*, 1993). Apesar da presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente há também um elevado teor de cinzas e as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram que não houve um desenvolvimento efetivo da estrutura porosa do carvão, podendo assim dificultar o processo de adsorção. Dessa forma, a menor quantidade adsorvida de óleos e graxas por este carvão está coerente com o tipo de isoterma que é desfavorável.

Os dados experimentais obtidos a partir da adsorção de óleos e graxas sobre CAH, Figura 12, foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir, apresentando maior coeficiente de determinação e menor erro médio. Sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada, em que cada sítio é capaz de acomodar apenas uma molécula adsorvida, o número de sítios é definido e estes possuem energia equivalente. Além disso, as moléculas adsorvidas não interagem entre si, indicando adsorção química da mesma maneira como observado pelo estudo cinético que teve como melhor ajuste o modelo de pseudo-segunda ordem (LANGMUIR, 1918). O valor de R_L entre 0 e 1 indica que o processo de adsorção é favorável, pois o adsorvato prefere a fase sólida à líquida.

Os ensaios de equilíbrio realizados com o CAZ revelaram que os dados não se ajustaram a isoterma de adsorção de Langmuir, Figura 13, uma vez que, não apresentaram significância estatística, sugerindo que o sistema não segue as proposições deste modelo, por outro lado, a

isoterma de Freundlich representou bem os dados experimentais. Este modelo descreve adsorção não ideal e reversível, não se limita a uma monocamada e a adsorção de óleo por várias camadas pode ocorrer, a distribuição de energia por sítios de adsorção é não uniforme com afinidades por superfícies heterogêneas. O valor de n menor que 1 indicou processo de adsorção cooperativa, em que há uma forte atração intermolecular entre o adsorvente e o solvente (FOO e HAMEED, 2010). Ainda assim, observou-se valores de remoção maiores que 95%, mostrando que o processo de adsorção de óleos e graxas com o carvão ativado com cloreto de zinco é eficiente. Um processo de adsorção reversível se mostra interessante, visto que, neste caso, o material adsorvente poderia ser regenerado para utilização em mais de um ciclo de adsorção, tornando mais viável o processo de tratamento.

A Tabela 6 mostra a comparação das capacidades adsorptivas de diversos materiais utilizados para adsorção de óleo dissolvido em água. Percebe-se que os carvões ativados com ácido fosfórico e cloreto de zinco apresentam elevadas capacidades de adsorção de óleos e graxas com relação aos trabalhos encontrados na literatura.

Quando comparado com adsorventes encontrados na literatura como casca de noz, resina sintética, serragem e zeólita, utilizadas na adsorção de óleo emulsionado em água, os carvões ativados com ácido fosfórico e cloreto de zinco apresentam maiores capacidades de adsorção, mostrando-se bastante promissores no tratamento de água produzida, visto que, é uma matéria-prima de baixo custo e amplamente disponível no nordeste brasileiro. Assim como é um subproduto da extração dos demais componentes da *Moringa Oleífera* Lam. Além disso, com a utilização do carvão ativado com ácido fosfórico foi possível enquadrar a água produzida nos padrões de descarte exigido pelo CONAMA tanto para ambiente onshore quanto offshore, o que traz enormes benefícios ambientais.

Tabela 6 - Comparação da quantidade adsorvida de óleos e graxas emulsionados em água a partir da utilização de diferentes adsorventes.

Adsorvente	Tipo de óleo	Quantidade de óleo adsorvida (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado (H ₃ PO ₄)	Água produzida em campo de petróleo	263,33	Este trabalho
Carvão ativado (ZnCl ₂)	Água produzida em campo de petróleo	245,23	Este trabalho
resina sintética	Emulsão gasolina- água	13,35	(ALBATRNI <i>et al.</i> , 2019)
Bentonita	Água produzida em campo de petróleo	493,30	(OKIEL <i>et al.</i> , 2011)
carvão ativado em pó	Água produzida em campo de petróleo	453,30	(OKIEL <i>et al.</i> , 2011)
serragem	Água produzida sintética	32,78	(GALLO-CORDOVA <i>et al.</i> , 2017)
casca de noz	Água produzida sintética	5,04	(GALLO-CORDOVA <i>et al.</i> , 2017)
Zeólita	Emulsão de óleo de motor	192,00	(RAJAKOVIĆ- OGNJANOVIĆ <i>et al.</i> , 2008)

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho produziu carvões ativados a partir da *Moringa oleifera* Lam, e investigou-se a influência de três agentes ativantes nas suas características físico-químicas e capacidades de adsorção de óleo de graxas, presentes em água produzida real em campos de extração de petróleo. Os compostos químicos hidróxido de sódio, cloreto de zinco e ácido fosfórico, utilizados na ativação dos carvões, produziram adsorvente distintos. A análise de FTIR identificou a presença de grupos funcionais oxigenados em ambos carvões após a ativação, importantes no processo de adsorção de óleos e graxas. O modelo de pseudo-segunda ordem melhor representou os dados experimentais para adsorção de óleo e graxas nos três carvões estudados. Baseado nos resultados obtidos, verificou-se que dentre os três carvões produzidos a *Moringa* interagiu melhor com o ácido fosfórico, visto que obteve um adsorvente com uma estrutura porosa bem desenvolvida, bom rendimento, baixo teor de cinzas e elevada capacidade de remoção de óleos e graxas. A isoterma de Freundlich representou bem os dados experimentais de adsorção a partir da utilização do carvão ativado com cloreto de zinco. Os dados de adsorção ajustaram-se bem a isoterma de Langmuir para as amostras de carvão ativado com ácido fosfórico atingindo a capacidade máxima de adsorção de $294,41 \pm 36,91 \text{ mg g}^{-1}$ e $K_L 0,0645 \pm 0,0040$. Altas eficiências de remoção de óleos e graxas foram encontradas a partir da aplicação dos carvões ativados com cloreto de zinco e ácido fosfórico, atingindo um valor de 95%. Assim, dentre os carvões desenvolvidos, os ativados com sal e ácido tiveram bom desempenho na remoção do TOG, permitindo o enquadramento do efluente tratado dentro das normas exigidas pela legislação brasileira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M. A.; RAHMAH, A. U.; MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 683–691, 2010.

ABDULLAH, N. S.; MOHD HAZWAN, HUSSIN SHARIFUDDIN, S. S.; MOHAMED, M. A. Preparation And Characterization Of Activated Carbon From *Moringa Oleifera* Seed Pod. **Science International**, v. 29, n. 1, p. 7–11, 2017.

AGUAYO-VILLARREAL, I. A. *et al.* Importance of the interaction adsorbent – Adsorbate in the dyes adsorption process and DFT modeling. **Journal of Molecular Structure**, 2019.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471–479, 1996.

AKHTAR, M. *et al.* Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546–556, 2007.

AL BAHRI, M. *et al.* Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 348–356, 2012.

ALBATRNI, H. *et al.* Polymeric adsorbents for oil removal from water. **Chemosphere**, v. 233, p. 809–817, 2019.

ALMEIDA, I. L. S. *et al.* Removal of BTEX from aqueous solution using *Moringa oleifera* seed cake. **Environmental Technology**, v. 33, n. 11, p. 1299–1305, 2012.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 1999.

ARANTES, C. C. *et al.* Diferentes formas de aplicação da semente de *Moringa oleifera* no tratamento de água. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 266–272, 2015.

ARAÚJO, C. S. T. *et al.* Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198–2203, 2010.

ARAÚJO, D. A. *et al.* Remoção Do Óleo Da Água Produzida Utilizando O Carvão Ativado Comercial. **Holos**, v. 8, p. 12–31, 2017.

AVELAR, F. F. *et al.* The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4639–4645, 2010.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 189–195, 2003.

- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Adsorption Carbon**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2005.
- BAPTISTA, A. T. A. *et al.* Coagulation-flocculation process with ultrafiltered saline extract of moringa oleifera for the treatment of surface water. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 166–173, 2015.
- BAUTISTA-TOLEDO, I. *et al.* Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246–6250, 2005.
- BELLO, O. S.; ADEGOKE, K. A.; AKINYUNNI, O. O. Preparation and characterization of a novel adsorbent from Moringa oleifera leaf. **Applied Water Science**, v. 7, n. 3, p. 1295–1305, 2017.
- BHATNAGAR, A. *et al.* An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499–511, 2013.
- BRASIL. **Resolução nº 396. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, C. Brasília/DF: Ministério do Meio Ambiente 2008**, 2008.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. 2. ed. ed. [s.l.] LTC, 2014.
- BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy**. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- COLDEBELLA, P. F. *et al.* Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the Moringa oleifera pods. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, n. 5, p. 961–973, 2017.
- COSTA, E. C. *et al.* Pó das sementes de *Moringa oleifera* como adsorvente de poluentes metálicos. **Scientia plena**, v. 9, n. 10, p. 1–9, 2013.
- DA SILVA, S. S. *et al.* Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 151–157, 2012.
- DAI, Y. *et al.* The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. **Chemosphere**, p. 12–27, 2019.
- DANISH, M. *et al.* **Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye**. [s.l.] Elsevier B.V., 2018. v. 11
- DIRAKI, A. *et al.* Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103106, 2019.

EL SOHAIMY, S. A. *et al.* Biochemical and functional properties of Moringa oleifera leaves and their potential as a functional food. **Global Advanced Research Journal of Agricultural Science**, v. 4, n. 4, p. 188–199, 2015.

EMAM, E. A. Modified Activated Carbon and Bentonite Used to Adsorb Petroleum Hydrocarbons Emulsified in Aqueous Solution. **American Journal of Environmental Protection**, v. 2, n. 6, p. 161, 2013.

ERDOĞAN, S. *et al.* Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.

FAIZAL, A. *et al.* Health Benefits of Moringa oleifera. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v. 15, n. 20, p. 8571–8576, 2014.

FAKHRU'L-RAZI, A. *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.

FATHY, M. *et al.* Adsorption separation of condensate oil from produced water using ACTF prepared of oil palm leaves by batch and fixed bed techniques. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2018.

FIGUEIREDO, A. C. F.; BOTARI, A.; BOTARI, J. C. **Remoção de Cloridrato de Metiltiamina por Adsorção utilizando Carvão Ativado produzido a Partir da Borra de Café**. XVII Safety, Health and Environment World Congress. **Anais...**Vila Real: 2017.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. ed. [s.l.] Prentice Hall, 2016. v. 53

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios de Operações Unitárias**. 2. ed. ed. [s.l.] LTC, 1982.

FRIGHETTO, R. T. S. *et al.* O potencial da espécie Moringa oleifera (Moringaceae). I. A planta como fonte de coagulante natural no saneamento de águas e como suplemento alimentar. **Revista Fitos**, v. 3, p. 78–88, 2007.

FU, J. *et al.* Highly-efficient and selective adsorption of anionic dyes onto hollow polymer microcapsules having a high surface-density of amino groups: Isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 542, p. 123–135, 2019.

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de Moringa. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 1, p. 106–109, 2006.

GALLO-CORDOVA, A. *et al.* 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. 4041–4150, 2017.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed. [s.l.] Prentence-Hall international, 1993.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 12–19, 2007.

HEIDARI, A. *et al.* Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: Effect of chemical activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 579–588, 2014.

HELEN KALAVATHY, M.; 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.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HUI, T. S.; ZAINI, M. A. A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. **Carbon letters**, v. 16, n. 4, p. 275–280, 2015.

HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 334–343, 2013.

JIMÉNEZ, S. *et al.* State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018.

JOSEPH, C. G.; FAZLI, H.; DEK, S. F. Treatment of Landfill Leachate in Kayu Madang, Sabah: Textural and Physical Characterization (Part 1). **Malaysia Journal of Analytical Sciences**, v. 10, n. 1, p. 1–6, 2006.

KANDIYOTI, R. *et al.* Pyrolysis of a ZnCl₂-impregnated inert atmosphere. **Fuel**, v. 63, p. 1583–1587, 1984.

KARAGÖZ, S. *et al.* Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6214–6222, 2008.

KAVEESHWAR, A. R. *et al.* Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, n. li, p. 1–13, 2018.

KILIÇ, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 247–254, 2012.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LI, S. *et al.* Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 291–300, 2017.

LILLIEHÖÖK, H. **Use of Sand Filtration on River Water Flocculated with Moringa Oleifera**. [s.l.] Luleå University of Technology, 2005.

LILLO-RÓDENAS, M. A. *et al.* About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. **Carbon**, v. 42, n. 7, p. 1365–1369, 2004.

LU, G. Q. *et al.* Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. **Fuel**, v. 74, n. 3, p. 344–348, 1995.

MACAMBIRA, G. M. *et al.* Caracterização nutricional das folhas de Moringa oleifera (MOL) para frangos de corte. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 70, n. 2, p. 570–578, 2018.

MACEDO, J. S. *et al.* Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 3, p. 276–285, 2008.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Characterization of Activated Carbon**. [s.l.] Publisher: Elsevier Science & Technology Books, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 1993.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. ed. [s.l.] Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using Moringa oleifera. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 703–710, 1995.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 20, n. 2, p. 9–15, 2011.

OLUGBADE, E. A.; OJESOLA, F. F.; GIWA, A. Treatment of Borehole Water Using Moringa oleifera Seed and Activated Carbon Ebenezer. **International Journal of Engineering Research in Africa**, v. 32, p. 62–75, 2017.

OZDEMIR, I. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200–206, 2014.

PETROBRAS. **Sustentabilidade** 2018. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/meio-ambiente/recursos-hidricos/>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 163–171, 2012.

RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ, V.; ALEKSIĆ, G.; RAJAKOVIĆ, L. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 558–563, 2008.

RAMACHANDRAN, C.; PETER, K. V.; GOPALAKRISHNAN, P. K. Drumstick (*Moringa oleifera*): A Multipurpose Indian Vegetable. **Economic Botany**, v. 34, n. 3, p. 276–283, 1980.

RASHID, U. *et al.* *Moringa oleifera* oil: A possible source of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8175–8179, 2008.

RECK, I. M. *et al.* Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 2018.

RIBEIRO, J. S.; SALVA, T. J.; FERREIRA, M. M. C. Chemometric studies for quality control of processed brazilian coffees using drifts. **Journal of Food Quality**, v. 33, n. 2, p. 212–227, 2010.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2002. v. 2

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. [s.l.] Wiley-Interscience, 1984.

SHIRANI, Z. *et al.* Waste *Moringa oleifera* seed pods as green sorbent for efficient removal of toxic aquatic pollutants. **Journal of Environmental Management**, v. 227, n. April, p. 95–106, 2018.

SIMONIN, J. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Journal Chemical Engineering**, v. 300, p. 254–263, 2016.

SOLEIMANI, M.; KAGHAZCHI, T. Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid. **Chemical Engineering and Technology**, v. 30, n. 5, p. 649–654, 2007.

STEPHENSON, M. T. Components of produced water. A compilation of industry studies. **Journal of Petroleum Technology**, v. 44, n. 5, p. 548–603, 1992.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. ed. [s.l.] Interciência, 2001.

VIEIRA, G. DE F. **Determinação de macro e micro nutrientes de frutos de *Moringa oleifera* Lamark (parede interna e externa da casca) e sementes**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, 2017.

WAHI, R. *et al.* Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, n. November 2017, p. 51–63, 2013.

WARHURST, A. M.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. Characterisation and applications of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 759–766, 1997.

WAY, D. V. **Uso de Click Chemistry para a Bioconjugação de Polímeros Visando ao Tratamento do Câncer**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, 2015.

YANG, K. *et al.* Adsorption and correlations of selected aromatic compounds on a KOH-activated carbon with large surface area. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 1677–1684, 2018.

YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 562–569, 2015.

ZHOU, Y. B.; HU, X. M.; LU, J. Emulsified oily wastewater treatment using hybrid modified resin and activated carbon. **ACS, Division of Environmental Chemistry - Preprints of Extended Abstracts**, v. 48, n. 2, p. 400–406, 2008.

APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi obtida a partir de uma solução de 500 ppm, contendo 0,05 g do petróleo em 100 mL de clorofórmio. Assim, foram realizadas diluições em balões de 25 mL a partir da solução matriz e realizada a leitura de absorbância para cada diluição. A curva de calibração do TOG está ilustrada na Figura 14.

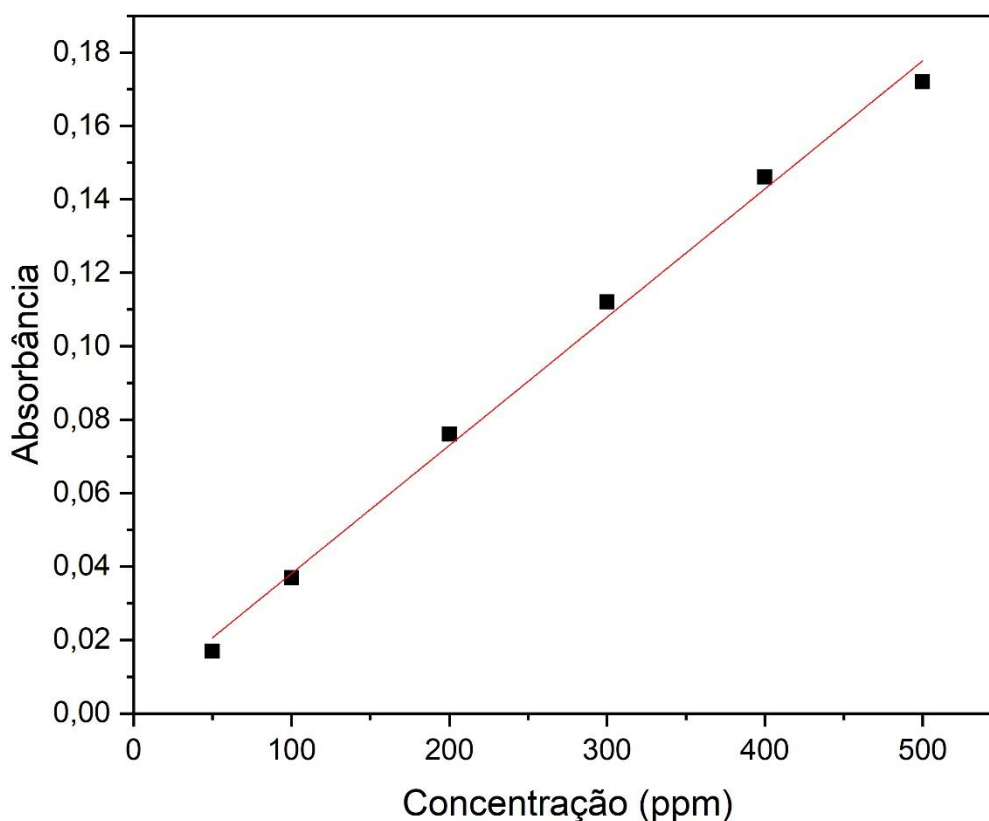


Figura 14 – Curva de calibração do Teor de óleos e Graxas.

A equação obtida está representada na Equação 11

$$A = 0,0003C + 0,0032 \quad (11)$$

Em que A representa absorbância e C é a concentração de óleos e graxas

O coeficiente de determinação, R^2 , encontrado foi de 0,995, percebe-se que o sistema de medição segue uma forte tendência linear.