

Tese de Doutorado

Tratamento combinado: filtração, adsorção e foto-Fenton da água produzida do petróleo

Patrícia Cristina de Araújo Puglia de Carvalho

Natal, agosto de 2016

PATRÍCIA CRISTINA DE ARAÚJO PUGLIA DE CARVALHO

**TRATAMENTO COMBINADO DA ÁGUA PRODUZIDA DE
PETRÓLEO: FILTRAÇÃO, ADSORÇÃO E FOTO-FENTON**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Natal / RN
Agosto / 2016

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Carvalho, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de.

Tratamento combinado da água produzida de petróleo: filtração, adsorção e foto-Fenton / Patrícia Cristina de Araújo Puglia de Carvalho. - Natal, 2016.

184 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chivone Filho.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Indústria petrolífera - Tese. 2. Águas residuárias - Tese. 3. Adsorção - Tese. 4. Processos oxidativos avançados - Tese. 5. Resíduos industriais - Tese. I. Chivone Filho, Osvaldo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.6/.7(043.2)

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia - Tratamento combinado da água produzida de petróleo: Filtração, adsorção e foto-Fenton. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Doutorado em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

RESUMO

Dentre os resíduos oriundos das operações de produção de óleo e gás ocorre a produção de água comumente chamada de água produzida (AP). É o efluente que mais se destaca, em virtude de seu volume e sua composição química tóxica. Existem diversos tipos de tratamentos químico, físico, físico-químico e biológico, que podem ser combinados visando uma melhor eficiência no tratamento de efluentes. O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a combinação dos processos de filtração, adsorção e foto-Fenton na remoção dos óleos e graxas totais (TOG) e carbono orgânico total (TOC) presentes na AP. A filtração teve como principal meta a redução do TOG e favorecimento da adsorção, que foi escolhida como segunda etapa para remover o TOC é melhorar a eficiência da etapa seguinte. O foto-Fenton, tem como finalidade, remover a carga orgânica remanescente das etapas anteriores ficando em último, devido ao seu maior custo. O processo combinado consiste na utilização de um filtro de areia com granulometria mista (-12+16, + 35, -20 +28 e -12+16 mesh), uma coluna de carvão ativado vegetal (carvão ativado da casca do coco de babaçu) e processo foto-Fenton no qual foi utilizado um reator fotoquímico de lâmpada de 400 W de vapor de mercúrio. O efluente sintético foi preparado a partir de uma mistura de componentes (NaCl, fenol, heptano, xileno, água destilada e petróleos (15 e 22 API°). O efluente inicial foi passado nas colunas de filtração e adsorção de forma contínua até obtenção de pelo menos 6 L de efluente parcialmente tratado. Então o efluente foi levado para o reator fotoquímico para degradar os contaminantes remanescentes dos processos anteriores. Considerando a redução de TOG, o processo combinado obteve uma eficiência de 98,8 %, sendo somente na etapa da filtração uma redução de 90%. Com relação a redução do TOC, a eficiência total do processo combinado foi de 99%, sendo as etapas de adsorção e foto-Fenton as de maior eficiência. A combinação dos processos de filtração, adsorção e foto-Fenton mostrou ser eficiente tanto na redução do TOG quanto na redução de TOC da água produzida.

Palavras-chave: água produzida, tratamento, filtração, foto-Fenton, adsorção.

Patrícia Cristina de Araújo Puglia de Carvalho

**Tratamento combinado da água produzida de petróleo: Filtração,
adsorção e foto-Fenton**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

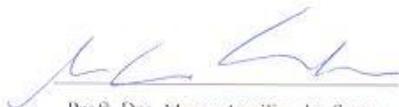
Aprovado em 05 de agosto de 2016.



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Orientador – UFRN



Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo
Membro Externo – UFRSA



Prof. Dra. Magna Angélica dos Santos
Bezerra Sousa
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Membro Externo – UFSM



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Membro Interno - UFRN

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de Carvalho – Combined Treatment of oil produced water: Filtration, adsorption and photo-Fenton, Doctor science exam, UFRN, Post-Graduation Program in Chemical Engineering. Concentration Area: Chemical Engineering, Research line: Environmental Engineering. Federal University of Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brazil, 2016.

Orientado: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

ABSTRACT

During the exploitation of oil and gas onshore and offshore, it is also simultaneously the production of water commonly called produced water or production water. Produced water (PW) is the that most prominent wastewater because of its large volume and its toxic chemical composition. There are several types of chemical, physical, physico-chemical and biological treatments that can be combined to better efficiency in wastewater treatment. This aims to evaluate the combination of filtration processes, adsorption and photo-Fenton in the removal of oils and greases Total (TOG) and total organic carbon (TOC) in the AP. The filtration had the main goal to reduce the TOG and facilitate adsorption which was chosen as a second step to remove the TOC is to improve efficiency in the following step. The photo-Fenton, aims to remove the remaining load organic from the previous steps. The combined process consists of using a sand filter with mixed grain size (-12 + 16, + 35, -20 + 28 and -12 + 16 mesh), vegetable activated carbon column (activated carbon from babassu bark) and photo-Fenton process which was used in a photochemical reactor of 400 W mercury vapor lamp. The synthetic effluent was prepared from a mixture of components (NaCl, phenol, heptane, xylene, distilled water and oils (15 and 22 API °). The initial effluent was passed into the filter column and adsorption continuously to obtain the least 6 L of partially treated effluent. Then the effluent was taken for the photochemical reactor to degrade the remaining contaminants of the prior processes. Considering the reduction TOG, the combined process and obtained a 98.8% efficiency, with only the filtration step a reduction of 90%. With regard to reduction of the TOC, the overall efficiency of the combined process was 99%, with the steps of absorption and photo-Fenton the greater efficiency. a combination of filtration processes, absorption and photo-Fenton was effective in both reducing the TOG as the TOC reduction of the water produced.

Keywords: produced water, treatment, filtration, photo-Fenton, adsorption.

Se aguardas tranquilidade na luta que te advém,

Em qualquer lance da estrada,

Espera fazendo o bem.

Sobre a tarefa em que vives,

Muita pedra sobrevém,

Sê fiel à obrigação,

Espera fazendo o bem.

Padeces desilusão, sarcasmo, insulto, desdém....

Não permutas mal por mal,

Espera fazendo o bem.

Lamentas pesares, golpes, choras o escárnio de alguém,

Tristeza não edifica,

Espera fazendo o bem.

Se queres felicidade na terra e no Mais Além,

Não te afastes do serviço,

Espera fazendo o bem.

Deus é Pai Justo e Perfeito,

Dá tudo e nada retém,

Se anseias vida mais alta,

Espera fazendo o fazendo o bem.

De Casimiro Cunha por Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Senhor agradeço primeiramente a ti, por minha existência, pela minha saúde, pela família e amigos que gentilmente me cedeu nesta jornada.

Agradeço a minha família, meu marido Marcelo, minha mãe Maria Luiza e aos meus irmãos Felipe, Yale e Yure pela paciência e o amor incondicional que me ajudaram nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu pai (in memoriam) que infelizmente passou um curto tempo comigo, porém bons momentos foram vividos. Agradeço ao Professor Osvaldo pela paciência, pela orientação e por aceitar-me como aluna na orientação do doutorado.

Agradeço aos vários alunos que dedicaram um tempo a me ajudarem nos experimentos, que sem dúvida sem a ajuda deles, seria muito difícil o termino do doutorado são eles: Alan Miguel, Neilson, Jordânia, Vitor, Thiago, Larissa, Ana Luiza, Ana Luiza Sampaio, Rayane, Vivinha, Leysa e Everton, Alessandra, Silvia e Alan Gomes.

Agradeço aos técnicos Batista, Paulino, Cristiane, Tayrone e Francisco pela ajuda durante todo o doutorado.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e a Agencia Nacional do Petróleo (ANP), pela infraestrutura e suporte financeiro para realização desse trabalho.

Agradeço aos professores João Bosco, Magna e Eduardo pela ajuda e apoio.

Agradeço as secretarias Mazinha do PPGEQ e Maria do NUPEG, pela compreensão, paciência e amizade que tiveram comigo ao longo dos anos do doutorado.

E por último, mas de grande importância agradeço aos meus vários amigos da Pós-Graduação que muitas vezes me ajudaram nos mais diversos problemas são eles: Luiz, Ricardo, Jessica, Wanessa, Nila, Magna, Ana Karla, Ricardo, Hênio, Saulo, André, Joselisse, Dival, Hermano, Talitha, Adriana, Celyna, Daniele, Luzi, Ítala, Senzano, Emyliane, Damilson e Shirley e outros.

SUMÁRIO

1	Introdução	19
1.1	Objetivo geral.....	20
1.2	Objetivo específicos	20
2	Água Produzida.....	23
2.1	Volume de AP gerados.....	24
2.2	Composição Química da AP	30
3	Filtração	36
3.1	Teoria da Filtração	37
3.1.1	Meio Filtrante	39
3.1.2	Filtro de Areia.....	40
3.2	Metodologia	42
3.2.1	Tratamento da areia e brita	43
3.2.2	Análises físico-químicas do efluente	46
3.2.3	Preparação do efluente sintético	47
3.2.4	Caracterização do leito de areia	48
3.2.5	Caracterização da água produzida	48
3.2.6	Cálculo da eficiência de TOG.....	49
3.2.7	Planejamento experimental.....	49
3.3	Resultados e discussão	50
3.3.1	Caracterização do leito de areia	50
3.3.2	Avaliação da eficiência de filtração na remoção de TOG da água produzida e do efluente sintético.....	55
3.3.3	Planejamento experimental.....	58
4	Adsorção	62
4.1	Carvão ativado	65
4.2	Adsorção de contaminantes orgânicos	67
4.3	Cinética de adsorção	68
4.3.1	Cinética de pseudo–primeira ordem	71
4.3.2	Modelo de pseudo segunda-ordem	71
4.3.3	Modelo Elovich	72
4.3.4	Cinética da difusão intra-partícula.....	74
4.4	Isotermas de adsorção	75
4.5	Adsorção em coluna de leito fixo.....	76

4.6	Metodologia	80
4.6.1	Caracterização dos carvões ativados	80
4.6.2	Adsorção em batelada.....	82
4.6.2.1	Cinética de adsorção	82
4.6.2.2	Estudo do mecanismo de adsorção	84
4.6.3	Preparo do efluente sintético	86
4.6.4	Adsorção em leito fixo.....	86
4.6.5	Padronização do leito fixo de carvão ativado	87
4.6.6	Planejamento experimental.....	88
4.7	Resultados e discussão	89
4.7.1	Caracterização do carvão ativado de osso de boi e carvão vegetal	89
4.7.2	Caracterização do leito fixo de carvão ativado vegetal	92
4.7.3	Estudo da cinética de adsorção em batelada.....	95
4.7.4	Planejamento experimental.....	98
4.7.5	Modelos cinéticos da adsorção	101
4.7.6	Adsorção em leito fixo.....	114
5	Processos Oxidativos Avançados	118
5.1	Reação de Fenton (H_2O_2 / Fe^{+2})	121
5.2	Reação foto-Fenton ($H_2O_2 / Fe^{+2}/UV$)	122
5.3	Metodologia	125
5.3.1	Procedimento experimental no reator fotoquímico	125
5.3.2	Delineamento experimental	127
5.4	Resultados e discussão	129
5.4.1	Estudo cinético da fotoquímica	129
5.4.2	Delineamento experimental	133
6	Processo Combinado de Filtração, Adsorção e Foto-Feton.....	137
6.1	Metodologia	141
6.1.1	Preparo do efluente sintético	143
6.1.2	Metodologia do filtro de areia e coluna de adsorção.....	144
6.1.3	Metodologia do foto-Fenton	144
6.1.4	Metodologia para análise do CG-MS.	144
6.2	Resultados e discussão	145
7	Conclusão.....	154
	Referências Bibliográficas	157

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Formas que dão origem a AP.....	24
Figura 2.2: Movimento do contato óleo/água.....	30
Figura 3.1: Esquema simplificado da filtração.....	36
Figura 3.2: Esquema geral de filtragem de uma nascente, sendo (a) pré-filtragem e (b) filtragem final.....	40
Figura 3.3: Fluxograma das etapas do tratamento da areia.....	43
Figura 3.4: Fluxograma das etapas do tratamento da brita.....	44
Figura 3.5: Representação do filtro de Areia. (a) granulometria mista e altura de 30 cm, (b) granulometria fixa e altura de 30 cm e (c) granulometria fixa e altura de 15 cm.....	45
Figura 3.6: Extratos da fase orgânica antes e depois (filtrado) do processo de filtração.....	46
Figura 3.7: (a) areia tratada e (b) areia da coluna após várias filtrações.....	47
Figura 3.8: Curva de frequência acumulada e histograma médio das partículas da areia de -12 + 16 mesh.....	51
Figura 3.9: Curva de frequência acumulada e histograma médio das partículas da areia de - 20 + 28 mesh.....	51
Figura 3.10: Curva de frequência acumulada e histograma médio das partículas da areia de + 35 mesh.....	52
Figura 3.11: Eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética (APS) e na água produzida real (APR) no filtro de areia de 15 cm de altura.....	55
Figura 3.12: Eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética (APS) e na água produzida real (APR) no filtro de areia de 30 cm de altura.....	56
Figura 3.13: Eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética (APS) e na água produzida real (APR) no filtro de areia de 30 cm de granulometria mista.....	57
Figura 3.14: Superfície de resposta da eficiência da filtração.....	59
Figura 3.15: Gráfico de Pareto.....	60
Figura 4.1: Fenômeno da adsorção.....	62
Figura 4.2: Estrutura microporosa do carvão ativado.....	66
Figura 4.3: Principais mecanismos de transporte de um adsorvato em massa líquida para o adsorvente.....	70
Figura 4.4: Isotermas de adsorção.....	75

Figura 4.5: Curva de <i>Breakthrough</i>	77
Figura 4.6: As curvas de ruptura estão apresentadas em termos de concentração de soluto na fase líquida C em função do volume V.	80
Figura 4.7: Carvões ativados de origem vegetal em diferentes granulometrias: (a) 1,40 mm, (b) 2,360 e (c) 6,00 mm.....	81
Figura 4.8: Carvões ativados de origem animal em diferentes granulometrias - (a) 0,61 mm e (b) 1,50 mm.	82
Figura 4.9: Metodologia da cinética de adsorção.	83
Figura 4.10: Esquema simplificado do processo de adsorção estudado. (A) funil de separação de, (B) bomba peristáltica, (C) dispersor e (D) coluna de adsorção.....	87
Figura 4.11: Difractogramas de raios-X das amostras de (a) carvão ativado vegetal e, (b) carvão ativado de osso bovino.	89
Figura 4.12: Análise de Infravermelho (FTIR) das amostras de (a) carvão ativado de osso bovino e (b) carvão ativado vegetal.....	90
Figura 4.13: Microscopia do carvão ativado de osso bovino – (a) 680x e (b) 295x.	91
Figura 4.14: Microscopia do carvão ativado vegetal (a)430 x e (b) 1850x.....	91
Figura 4.15: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (isotermas de BET) para as amostras (a) CAO e (b) CAV.....	92
Figura 4.16: Curva granulométrica do carvão ativado de menor granulometria.....	93
Figura 4.17: Curva granulométrica do carvão ativado de granulometria média.	94
Figura 4.18: Curva granulométrica para o carvão ativado de granulometria grossa.	94
Figura 4.19: Efeito da granulometria para os carvões ativados de vegetal e animal.....	95
Figura 4.20: Efeito da temperatura para o carvão ativado de origem vegetal (a) 1,40 mm e (b) 5,50 mm.	96
Figura 4.21: Efeito da temperatura para o carvão ativado de origem animal (a) 0,61 e (b) 1,50 mm.	97
Figura 4.22: Curvas de níveis para o delineamento estatística. (a) carvão de origem vegetal, (b) carvão de origem animal), (c) Gráfico de Pareto do carvão ativado vegetal origem e (d) gráfico de Pareto do carvão ativado de origem animal.....	100
Figura 4.23: Modelos cinéticos para granulometria 1,40 mm (CAV), sendo (a) 25° C, (b) 37° C e (c) 50° C.	102
Figura 4.24: Modelos cinéticos para granulometria 5,50 mm (CAV), sendo (a) 25° C, (b) 37° C e (c) 50° C.	104

Figura 4.25: Modelos cinéticos para granulometria 0,61 mm (CAO), sendo (a) 25° C, (b) 37 °C e (c) 50° C.	105
Figura 4.26: Modelos cinéticos para granulometria 1,50 mm (CAO), sendo (a) 25° C, (b) 37 °C e (c) 50° C.	107
Figura 4.27: Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 25°C e granulometria 1,41 mm do carvão ativado de origem vegetal.	110
Figura 4.28: Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 50°C e granulometria 5,50mm do carvão ativado de origem vegetal.	110
Figura 4.29: Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 25°C e granulometria 0,61mm do carvão ativado de origem animal.	111
Figura 4.30: - Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 50°C e granulometria 1,50 mm do carvão ativado de origem vegetal.	111
Figura 4.31: Modelo de Boyd para o CAV nas condições de 25°C e 50°C nas granulometrias de 1,40 mm e 6,00 mm.	113
Figura 4.32: Modelo de Boyd para o CAO nas condições de 25°C e 50°C nas granulometrias de 0,61 mm e 5,50 mm.	113
Figura 4.33: Curva de Breakthroug para coluna de leito fixo com carvão ativado vegetal e granulometria média com vazão de 0,4 mL s-1 (a) C0 – 145,6 mg L-1 e (b) C0 – 109, 1 mg L-1.	114
Figura 4.34: Curva de Breakthroug com vazão de 0,8 mL s-1 e C0 = 304,0 mg L-1.	115
Figura 5.1: Metodologia do foto-Fenton.	126
Figura 5.2: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de catalisador fixa (0,6 mM) e a do oxidante variável.	129
Figura 5.3: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de oxidante fixa (60 mM) e a do catalisador variável.	130
Figura 5.4: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de catalisador e oxidante inferior, (Fi ; 0,4 mM de Fe ²⁺ 40 mM de peróxido), média (FM; 0,6 mM de Fe ²⁺ , 60 mM de peróxido) e superior (Fs; 0,8 mM de Fe ²⁺ , 80 mM de peróxido).	131
Figura 5.5: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de catalisador e oxidante variável.	132
Figura 5.6: Superfície de resposta do delineamento experimental composto central da degradação fotoquímica.	134
Figura 5.7: Gráfico de Pareto do delineamento experimental composto central da degradação fotoquímica.	135

Figura 6.1: Esquema das etapas do processo de tratamento combinado: (1) filtro de areia, (2) tanque de efluente parcialmente tratado (1 L), (3) coluna de carvão ativado, (4) bomba peristáltica, (5) tanque de mistura, (6) reator fotoquímico, (7) banho termostático.....	142
Figura 6.2: Remoção do TOG da água produzida sintética pelo processo combinado: filtração (2), adsorção (3) e foto-Fenton (4).	145
Figura 6.3: Remoção do TOC da água produzida sintética pelo processo combinado: filtração (2), adsorção (3) e foto-Fenton (4).	146
Figura 6.4: Degradação do TOC remanescente da água produzida sintética da saída da coluna de adsorção.	147
Figura 6.5: Sequência das amostras antes e depois de cada tratamento. (1) amostra sem tratamento, (2) amostra após filtração, (3) amostra após adsorção e (4) amostra após a fotoquímica.....	147
Figura 6.6: Cromatogramas das amostras extraídas com hexano. (a) amostra antes da filtração e (b) amostra após a etapa da filtração.	148
Figura 6.7: Cromatogramas das amostras extraídas com hexano. (a) amostra após a etapa da adsorção e (b) amostra após a etapa do foto-Fenton.	149
Figura 6.8: Cromatogramas das amostras extraídas com metanol. (a) amostra após a etapa da filtração, (b) amostra após a etapa da adsorção e (c) amostra ao final do processo combinado.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção de petróleo, água produzida e a razão água: óleo para os diversos campos marítimos em produção no Brasil, no ano de 2013.	26
Tabela 2.2: Composição de alguns compostos orgânicos em diferentes campos de petróleo do Mar do Norte.	31
Tabela 2.3: Concentração de metais pesados ($\mu\text{g/L}$) no mar e em águas produzidas nos campos do Mar do Norte.	32
Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens da filtração.	38
Tabela 3.2: Parâmetros físicos – químicos e seus respectivos métodos.	48
Tabela 3.3: Planejamento fatorial 22.	50
Tabela 3.4: Parâmetros da coluna de areia.	53
Tabela 3.5: Caracterização físico – química da água produzida real.	54
Tabela 3.6: Análise de variância para o ajuste do modelo linear.	58
Tabela 4.1: Diferenças da adsorção química e física.	64
Tabela 4.2: Condições da cinética de adsorção.	83
Tabela 4.3: Equações linearizadas dos modelos cinéticos.	84
Tabela 4.4: Planejamento fatorial 22 do carvão ativado de origem vegetal.	88
Tabela 4.5: Planejamento fatorial 22 do carvão ativado de origem animal.	88
Tabela 4.6: Análise de variância para o ajuste do modelo linear para o carvão ativado vegetal.	98
Tabela 4.7: Análise de variância para o ajuste do modelo linear para o carvão ativado animal.	99
Tabela 4.8: Desvios dos modelos cinéticos.	101
Tabela 4.9: D_c/rp^2 (min^{-1}), para diferentes temperaturas, granulometrias e carvão ativado.	109
Tabela 4.10: Coeficientes de determinação (R^2) das etapas envolvidas no processo de difusão.	112
Tabela 4.11: Constante da taxa de difusão intra-partícula, para diferentes temperaturas e granulometrias.	112
Tabela 5.1: Vantagens e desvantagens do uso dos POAs.	119
Tabela 5.2: Delineamento composto central rotacional.	128
Tabela 5.3: Níveis do planejamento experimental.	128
Tabela 5.4: Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático dos dados da degradação fotoquímica do contaminante orgânico.	133

Tabela 6.1: Alguns dos principais tratamentos de efluentes.	137
Tabela 6.2: Composição da água produzida sintética.	143

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Taxa de adsorção inicial para o modelo de Elovich
ADS, H	Saída da adsorção (extração com hexano)
ADS, M	Saída da adsorção (extração com metanol)
AP	Água produzida
APR	Água produzida real
APS	Água produzida sintética
BET	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller
Bt	Constante do modelo de Boyd
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C	Constante do modelo de difusão intra-partícula
c	Constante do modelo de Elovich
CAG	Carvão ativado granular
CAO	Carvão ativado de osso
CAP	Carvão ativado em pó
CAV	Carvão ativado vegetal
C_b	Concentração de ruptura
C_c	Grau de curvatura
C_0	Concentração inicial
C_s	Concentração de exaustão
C_t	Concentração do adsorvato no tempo t
C_u	Coefficiente de uniformidade
D_{10}	Diâmetro efetivo
D_{30}	Diâmetro que permitem passar 30% da areia
D_{60}	Diâmetro que permitem passar 60% da areia
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
D_c	Difusividade intercrystalina
DRX	Difração de raios-X
$\varepsilon\%$	Eficiência de remoção
F	Razão q_t/q_e
FFF, H	Saída do foto-Fenton (extração com hexano)
FFF, M	Saída do foto-Fenton (extração com metanol)
FS, M	Saída da filtração (extração com metanol)

FTIR	Espectroscopia no infravermelho
GL	Graus de Liberdade
h	Velocidade de adsorção inicial
HPA	Compostos policíclicos aromáticos
k_1	Constante de velocidade do modelo pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade do modelo pseudo-segunda ordem
k_{ip}	Constante de velocidade do modelo de difusão intra-partícula
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MQ	Média quadrática
N	Número de pontos experimentais
NFD	Naftalenos, fenantrenos e dibenzenos
Norm	Materiais radioativos naturalmente ocorrentes
NTU	Unidade de turbidez nefelométrica
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
q_{eq}	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q_{exp}	Capacidade de adsorção experimental
q_{mod}	Capacidade de adsorção do modelo
q_{ref}	Capacidade de adsorção no tempo de referência
q_t	Capacidade de adsorção no tempo, t
R	Coefficiente de determinação
r_p	Raio da partícula
S	Capacidade do leito
S_∞	Capacidade máxima do leito
SS	Sólidos suspensos
^a SS	Soma quadrática
SSV	Sólidos suspensos voláteis
STD	Sólidos totais dissolvidos
t_{ref}	Tempo de referência
TOC	Total de carbono orgânico
TOG	Total de óleo e graxas
TOG_F	Concentração de óleos e graxas final
TOG_0	Concentração de óleos e graxas inicial
U	Coefficiente de uniformidade

V_b	Volume de ruptura
V_0	Volume inicial
V_s	Volume de saturação
y_1	Modelo experimental da eficiência da adsorção para o CAV
y_2	Modelo experimental da eficiência da adsorção para o CAO
y_3	Modelo experimental da eficiência do processo foto-Fenton
y_i	Modelo experimental da eficiência do processo de filtração
ZTM	Zona de transferência de massa

Capítulo 1
Introdução

1 Introdução

Atualmente, a problemática ambiental vem ganhando grande destaque em todos os setores da sociedade, e isso se deve a crescente preocupação com o meio ambiente. Em virtude disso, muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de minimizar ou eliminar os impactos ambientais gerados pela presença dos diversos tipos de resíduos industriais, que geralmente são lançados no solo, na água e no ar. A água é uma substância vital presente na natureza, e constitui parte importante de todas as matérias do ambiente natural ou antrópico, sendo um recurso natural renovável de suma importância para o desenvolvimento dos ecossistemas, e por consequência, considerado de extrema importância para toda população terrestre (Telles & Costa, 2010).

Segundo Juan (2000) apud Soares (2006), o problema da escassez de água, seja qualitativa ou quantitativa, tem sido considerado uma fonte de preocupação da humanidade ao longo da história, mas a partir das últimas décadas este problema tornou-se mais evidenciado devido ao crescimento populacional e à melhoria das condições de vida, o que demanda uma maior quantidade de água. Dentro deste contexto, é que se dá importância de realizar o tratamento dos efluentes industriais e domésticos, tendo como objetivo evitar a contaminação das águas superficiais e dos lençóis freáticos.

A indústria petrolífera possui diferentes segmentos que podem causar impactos ao meio ambiente através da poluição direta ou indireta. No segmento representado pela exploração de petróleo e gás (plataformas *onshore* e *offshore*), a água produzida é o poluente que mais se destaca, em particular pelo seu grande volume e sua composição tóxica (Cunha et al., 2007). Os vários contaminantes presentes na água produzida podem causar impactos ambientais, pois em sua composição há elementos nocivos, tais como produtos químicos, óleos dispersos e dissolvidos, metais pesados e outros. Após o tratamento, este efluente oleoso tem como destino final geralmente o descarte oceânico (atividades *offshore*) sendo este, regulado pela Resolução CONAMA nº 430, de 2011, que estabelece os padrões de descarte e reinjeção nos poços produtores. Tendo em vista este fato, uma alternativa para minimizar possíveis impactos ambientais, envolvendo a água produzida é a redução de seus contaminantes por meio de processos de tratamento eficiente. A literatura mostra ainda vários tratamentos que podem reduzir a concentração dos contaminantes da água produzida de forma à torna - lá adequada aos padrões exigidos pelas leis ambientais. Existem diversos tipos de tratamentos químico, físico, físico-químico e biológico que podem ser combinados, visando uma redução mais eficiente dos contaminantes e garantindo que o efluente final esteja dentro dos padrões da resolução

ambiental vigente. A combinação de métodos adequados associado à baixos custos e melhor eficiência no tratamento constituem pontos importantes no desenvolvimento tecnológico, e desse modo, torna a água produzida apta ao reuso, evitando a disposição das mesmas. No entanto, poucos trabalhos são focados na remoção de TOG e TOC em conjunto da AP. Dessa forma, este trabalho propõe um processo de tratamento combinado utilizando três processos diferentes, um processo físico (filtração), processo físico – químico (adsorção) e por último um processo químico (foto-Fenton) para a eliminação final da carga orgânica remanescente das etapas anteriores. Desta maneira, o processo combinado proposto no presente trabalho propõe a remoção de TOG e TOC da água produzida do petróleo.

1.1 Objetivo geral

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar o tratamento da água produzida sintética e real através de um processo combinado, que integram 3 etapas físicos e químicos: filtração, adsorção e foto-Fenton.

1.2 Objetivo específicos

- i. Avaliar a eficiência do processo de filtração no filtro de areia, para remoção dos óleos e graxas do efluente real e sintético e obter um modelo estatístico;
- ii. Realizar o estudo da remoção da carga orgânica (TOC) durante a etapa de adsorção do efluente sintético em batelada, a partir da variação da granulometria, tipo de carvão ativado e temperatura. Desta maneira, obtendo o comportamento da cinética de adsorção;
- iii. Gerar o modelo estatístico na etapa da adsorção em batelada;
- iv. Realizar o estudo da remoção da carga orgânica (TOC) do efluente sintético durante o processo de adsorção em leito fixo;
- v. Caracterizar os adsorventes (carvão ativado) e o efluente real utilizado;
- vi. Realizar o estudo da degradação final da carga orgânica remanescente da adsorção na etapa de foto-Fenton e fazer a modelagem estatística;
- vii. Avaliar a eficiência do processo combinado a partir das análises de CG – MS, além do TOG e TOC.

De acordo com os objetivos anteriormente citados a tese está dividida por capítulos da seguinte forma:

Capítulo II – Água produzida: Nesse capítulo é abordado os principais aspectos referente a água produzida do petróleo. O que é água produzida, suas principais características, seus impactos no meio ambiente.

Capítulo III – Filtração: Nesta etapa é abordado os conceitos básicos do processo de filtração, alguns trabalhos principais, a metodologia do filtro de areia e os resultados obtidos a partir do estudo da remoção do TOG do efluente.

Capítulo IV – Adsorção: Assim como a etapa da filtração neste capítulo será abordado os conceitos básicos da adsorção (cinética e mecanismo), principais trabalhos, a metodologia do trabalho e os resultados obtidos a partir do estudo da adsorção em leito fixo e batelada.

Capítulo V – Foto-Fenton: Nesse capítulo é abordado os principais conceitos de foto-Fenton, alguns trabalhos importantes, metodologia e resultados obtidos.

Capítulo VI – Processo combinado: Esse capítulo apresenta o objetivo geral do presente trabalho que é a combinação das etapas de filtração, adsorção e foto-Fenton. Nessa etapa é mostrado os principais trabalhos da literatura, a metodologia do processo combinado e os resultados obtidos, que são apresentados por etapa.

Capítulo VII – Conclusão: Esse capítulo mostra as principais conclusões feitas ao longo do trabalho.

Capítulo VIII – Referências bibliográficas: Nesse capítulo são mostradas as referências apresentadas ao longo da tese.

Capítulo IX – Anexos

Capítulo 2
Água Produzida

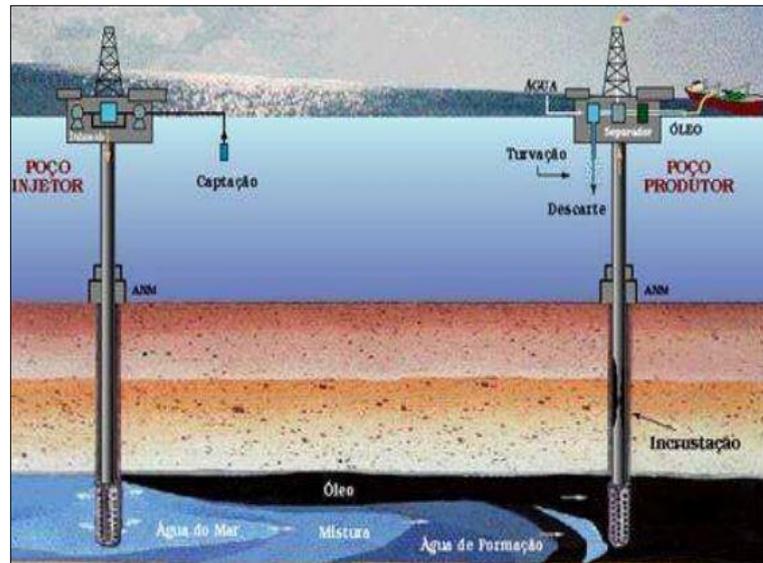
2 Água Produzida

O petróleo é um combustível fóssil constituído por uma mistura de compostos orgânicos. De acordo com a teoria orgânica, o petróleo originou-se a partir da decomposição de restos de matéria orgânica (restos vegetais, algas, alguns tipos de plâncton e restos de animais marinhos), que foi depositado no fundo de lagos e mares sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos.

O impacto ambiental das atividades da indústria de petróleo, pode ser proveniente de cinco fontes: água de produção, cascalhos de perfuração, produtos químicos industriais utilizados nas atividades de produção, acidentes com derrame de óleo e distúrbios físicos das próprias plataformas e obras de engenharia (Faller, 2006). Ao longo da vida produtiva de um poço de petróleo, é comum a produção em conjunto de gás, petróleo e água, sendo a água um dos contaminantes mais indesejáveis no processo de produção do petróleo (Thomas, 2001). Além da água produzida as atividades de exploração geram outros efluentes, sendo que do volume total, a maior parte é referente à água produzida e uma pequena parcela envolve o fluido de perfuração, emulsões oleosas e resíduos sólidos, entre outros fatores (Faller, 2006).

De acordo com Mariano (2005) a AP, trata-se de um efluente gerado em grandes volumes e com composição altamente tóxica, possuindo a capacidade para afetar todos os ecossistemas existentes. Fakhru'Lrazi et al., (2009) mencionam os principais efeitos de seu descarte no meio ambiente de forma inadequada, como sendo: aumento da salinidade, presença de óleo ocasionando o aumento da DBO (demanda bioquímica de oxigênio), DBQ (demanda química de oxigênio) e da toxicidade aguda e crônica. Outro fator importante é a quantidade de AP, que pode variar em função de alguns fatores, tais como, característica do reservatório onde os fluidos são produzidos, idades dos poços produtores e o método de recuperação utilizado (Thomas, 2001). Segundo Veil et al., (2004), a AP é definida como sendo, águas carregadas junto com o óleo e/ou gás, durante a produção do petróleo, seja ela proveniente da formação geológica (água de formação) ou proveniente da água de injeção, ou ainda, a mistura de ambas. A Figura 2.1 apresenta as possíveis formas que dão origem a AP.

Figura 2.1: Formas que dão origem a AP.



Fonte: Silva, 2007.

2.1 Volume de AP gerados

A participação em volume da água de produção em um poço de óleo sofre variação ao longo de sua vida produtiva. No início da produção, a quantidade de água associada ao óleo é normalmente baixa, no entanto, à medida que este campo envelhece, ou seja, torna-se maduro, o seu volume pode aumentar consideravelmente (Gabardo, 2007).

Conforme Fakhru'Lrazi et al., (2009), a estimativa global da água produzida por produção de óleo está na ordem de 80 milhões de barris/dia e a de água produzida 250 milhões de barris/óleo, estima-se que a geração de água de produção resulte em uma razão água-óleo de 3:1. Thomas (2001) cita que em média a para cada m^3 /dia de petróleo produzido são gerados 3 a 4 m^3 /dia de água de produção. O autor ainda relata que este valor pode ser superior a 7 m^3 /dia.

De acordo com os dados disponíveis pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), somente as operações de produção offshore no Brasil registraram cerca de 95 milhões de m^3 de AP durante o ano de 2013. Neste mesmo ano, a produção de petróleo foi de 107 milhões, resultando em uma razão água: óleo de 0,89:1. Comparando a média global (3:1) mencionada anteriormente com a produção brasileira, é observada uma diferença significativa, podendo ser justificada pela idade da maioria dos campos brasileiros e início da atividade de exploração e produção no Brasil, mais recente do que diversos outros países, uma vez que se trata apenas dos dados da atividade offshore (Morais, 2013).

Contudo, em campos mais maduros, foram observados valores para razão água: óleo superior ao total geral mencionado, segundo apresentado na Tabela 2.1. Os maiores volumes de AP são observados nas bacias Potiguar, no Rio Grande do Norte, de Campos, no litoral do estado do Rio de Janeiro, Espírito Santo, no estado de mesmo nome. Evidenciando-se, porém, que o volume de AP verificado na Bacia de Campos está associado ao elevado número de campos de produção de óleo e gás presentes nesta região (46 em 2013). Considerando as outras Bacias citadas, devemos levar em consideração a elevada razão água:óleo, verificada em 2,46:1 para o total produzido na Bacia do Espírito Santo e 2,64:1 para a de Potiguar. Nesta última os maiores volumes de AP são observados nos campos de Serra e Aratum, tendo este último apresentado a maior razão água:óleo dentre todos os empreendimentos do Brasil no ano de 2013 (20,55:1) (Tabela 2.1). O início da produção neste campo ocorreu em 1987, indicando que a maturidade do reservatório não se trata do único fator determinante para a alta razão água:óleo (Codday et al., 2014), uma vez que outras localidades mais maduras apresentam a razão água:óleo inferior ao mesmo. Neste caso, a elevada geração de água produzida pode estar associada a outras características do reservatório.

Tabela 2.1: Produção de petróleo, água produzida e a razão água: óleo para os diversos campos marítimos em produção no Brasil, no ano de 2013.

Bacia	Campo	Operador	Início da produção	Produção de petróleo (m ³)	Produção de água (m ³)	Razão água: óleo
	Agulha	Petrobras	30/06/1979	16.865,19	66.706,91	3,96
	Arabaiana	Petrobras	06/08/2002	8.639,11	4.337,59	0,50
	Aratum	Petrobras	31/03/1987	12.601,07	258.901,39	20,55
	Cioba	Petrobras	16/03/2007	31.715,40	310,32	0,01
Potiguar	Oeste de Ubarana	Petrobras	16/03/2007	5.755,11	8,30	0,00
	Pescada	Petrobras	01/05/1999	16.896,54	692,58	0,04
	Serra	Petrobras	28/02/1997	226.210,92	782.625,21	3,46
	Ubarana	Petrobras	30/06/1976	111.892,56	23.934,15	0,21
			Total	430.575,89	1.137.516,44	2,64
Recôncavo	Dom João Mar	Petrobras	31/12/1954	26.038,12	16.191,37	6,50
			Total	26.038,12	16.191,37	6,50
	Caioba	Petrobras	28/02/1971	3.517,06	9.89,09	2,84
	Camorim	Petrobras	31/07/1971	58.091,90	10.316,85	0,18
	Guaricema	Petrobras	30/11/1968	118.786,76	33.353,33	0,28
Sergipe	Piranema	Petrobras	10/10/2007	374.193,94	6.041,10	0,02
	Salgo	Petrobras	31/12/1986	6.667,05	13.176,30	1,98
	Tartaruga	UP	31/12/1994	12.637,79	256,34	0,02
		Petróleo Brasil				
	Tatui	Petrobras	31/08/1982	1.254,33	2.998,91	2,39
			Total	575.148,83	76.131,92	0,13
	Camarupim	Petrobras	10/06/2009	47.508,11	27,44	0,00
	Camarupim Norte	Petrobras	05/01/2010	108.223,01	62,52	0,00
Espirito Santo	Canapu	Petrobras	30/09/2010	35.740,69	50,46	0,00
	Cangoá	Petrobras	30/05/2009	3.737,44	1.198,61	0,32
	Golfinho	Petrobras	06/02/2006	1.048.407,39	3.135.842,28	2,99
	Peroá	Petrobras	22/02/2006	37.769,64	8.932,60	0,24
			Total	1.281.386,28	3.146.113,90	2,46

Tabela 2.1: Produção de petróleo água produzida e a razão água: óleo para os diversos campos marítimos em produção no Brasil, no ano de 2013. (Cont).

Bacia	Campo	Operador	Início da produção	Produção de petróleo (m³)	Produção de água (m³)	Razão água: óleo
	Albacora	Petrobras	24/10/1987	3.363.796,89	1.463.754,00	1,50
	Albacora Leste	Petrobras	01/06/1998	3.071.143,58	12.948.484,25	1,60
	Anequim	Petrobras	31/01/1985	36.021,84	3.612.566,63	0,30
	Argonauta	Shell	29/01/2010	356.693,54	13.538.963,21	0,49
		Brasil				
	Badejo	Petrobras	01/12/1981	36.031,00	909,64	0,03
	Bagre	Petrobras	31/05/1984	361,97	6.932,94	19,15
	Baleia Azul	Petrobras	10/09/2012	3.544.596,00	363.249,42	0,10
	Baleia Franca	Petrobras	20/12/2010	122.914,06	554,52	0,00
	Barracuda	Petrobras	29/09/1997	6.003.365,06	3.044.514,02	0,51
	Bicudo	Petrobras	15/01/1982	249.195,53	779.222,81	3,13
	Bijupirá	Petrobras	31/08/1993	444.878,59	667.120,69	1,50
Campos	Bonito	Petrobras	01/05/1979	294.452,81	153.600,22	0,52
	Cachalote	Petrobras	16/12/2008	2.456.476,9	1.613.733,87	0,66
	Carapeba	Petrobras	31/12/1988	653.477,06	2.755.168,00	4,22
	Caratinga	Petrobras	24/11/1997	2.129.056,56	3.161.103,22	1,48
	Cherne	Petrobras	31/12/1983	887.106,97	1.611.397,18	1,82
	Congro	Petrobras	30/11/1992	134.660,84	31.227,91	0,23
	Corvina	Petrobras	31/08/1983	255.513,25	286.049,56	1,12
	Enchova Oeste	Petrobras	01/08/1977	62.354,45	37.314,64	0,60
	Enchova Oeste	Petrobras	01/09/1984	213.632,63	65.463,22	0,31
	Espadarte	Petrobras	05/08/2000	848.791,03	1.441.844,53	1,70
	Frade	Chevron	20/06/2009	658.897,82	119.983,51	0,18
		Brasil				
	Garoupa	Petrobras	28/02/1979	204.537,28	212.724,70	1,04
	Jubarte	Petrobras	12/12/2002	8.036.677,03	8.421.364,64	1,05

Tabela 2.1: Produção de petróleo água produzida e a razão água: óleo para os diversos campos marítimos em produção no Brasil, no ano de 2013. (Cont).

Bacia	Campo	Operador	Início da produção	Produção de petróleo (m ³)	Produção de água (m ³)	Razão água: óleo
	Linguado	Petrobras	01/12/1981	67.740,70	76.183,97	1,12
	Malhado	Petrobras	30/11/1990	257.695,45	288.015,36	1,12
	Marimbá	Petrobras	30/04/1985	1.132.096,99	1.463.754,00	1,29
	Marlim	Petrobras	17/03/1991	10.486.057,15	12.948.484,25	1,23
	Marlim Leste	Petrobras	09/04/2000	6.298.492,10	3.612.566,63	0,57
	Marlim Sul	Petrobras	04/05/1994	16.711.472,51	13.538.963,21	0,81
	Namorado	Petrobras	30/06/1979	748.545,15	3.012.489,66	4,02
	Ostra	Shell	29/09/2009	1.165.526,97	2.069.900,59	1,78
		Brasil				
	Pampo	Petrobras	06/08/1998	894.846,24	3.900.488,71	4,36
	Parati	Petrobras	31/12/1982	10.864,35	56.491,92	5,20
	Pargo	Petrobras	31/12/1988	141.790,10	691.604,00	4,88
	Peregrino	Statoil	09/04/2011	4.167.438,54	1.789.286,14	0,43
		Brasil				
Campos	Pirambu	Petrobras	25/03/2013	211.695,44	3.076,92	0,01
	Piraúna	Petrobras	31/12/1983	167.962,14	354.396,00	2,11
	Polvo	HRT	04/08/2007	671.854,14	1.659.574,56	2,47
		O&G				
	Roncador	Petrobras	25/01/1999	14.827.830,13	5.368.399,60	0,36
	Salema	Shell	31/12/1993	158.177,72	308.660,85	1,95
		Brasil				
	Trilha	Petrobras	01/03/1984	20.379,42	420,02	0,02
	Tubarão	OGX	09/05/2012	240.630,41	4.359,80	0,02
		Azul				
	Vermelho	Petrobras	31/01/1989	380.746,17	2.560.872,00	6,73
	Viola	Petrobras	31/01/1985	133.017,98	197.568,46	1,49
	Voador	Petrobras	17/11/1992	568.967,10	832.648,81	1,46
	Total			93.528.459,59	89.651.012,65	0,96

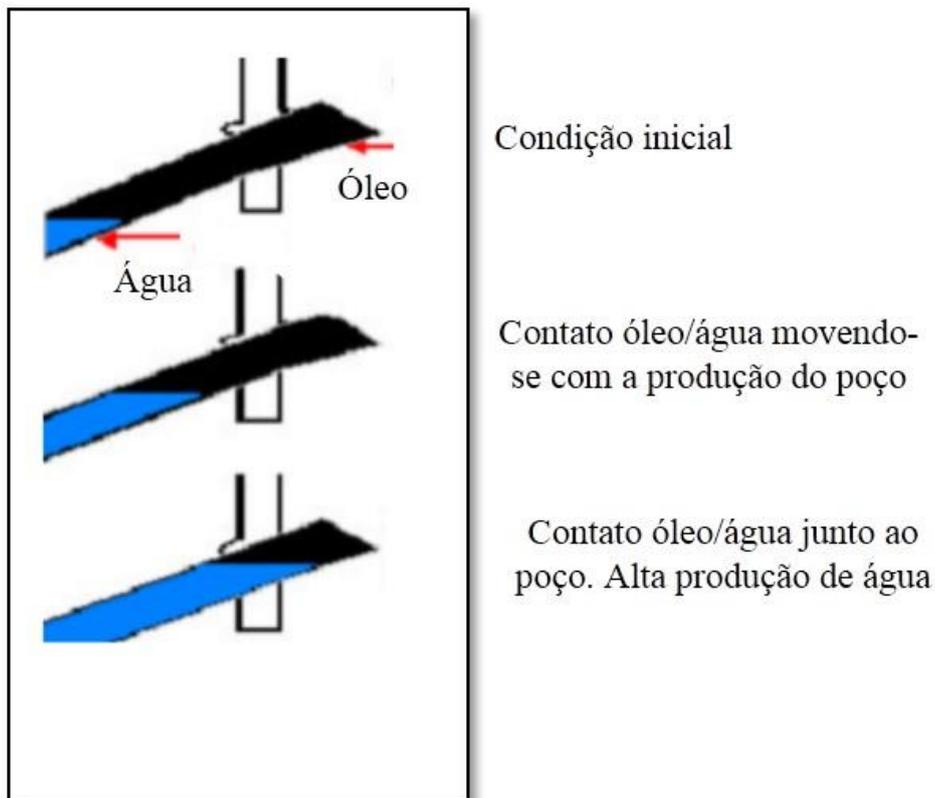
Tabela 2.1: Produção de petróleo água produzida e a razão água: óleo para os diversos campos marítimos em produção no Brasil, no ano de 2013. (Cont).

Bacia	Campo	Operador	Início da produção	Produção de petróleo (m ³)	Produção de água (m ³)	Razão água: óleo
	Baúna	Petrobras	19/02/2012	2.087.863,87	30.058,17	0,01
	Lagosta	Petrobras	25/04/2009	83.144,59	5.197,77	0,06
	Lula	Petrobras	29/12/2010	6.262.162,88	32,25	0,00
Santos	Mexilhão	Petrobras	19/04/2011	173.245,31	27.426,21	0,16
	Sapinhoá	Petrobras	05/01/2013	1.655.328,22	65,32	0,00
	Tambaú	Petrobras	04/08/2012	6.927,01	1.510,03	0,22
	Uruguá	Petrobras	14/07/2010	567.360,50	60.447,14	0,11
			Total	10.836.032,38	124.736,89	0,01

Fonte: Base de dados da ANP (disponível em www.anp.gov.br).

Com a produção de petróleo, as interfaces óleo–gás e óleo–água variam e durante a vida do campo a interface de gás tende a diminuir e a de água aumentar. Outro fator complicador para a formação da água produzida é o mecanismo de influxo de água explicado por Rosa et al., (2006). Isso ocorre quando a formação armazenadora do óleo ou gás está conectada diretamente com um grande aquífero, e poderá ocorrer à elevação do contato óleo/água e, conseqüentemente, um aumento na razão água/óleo. Inicialmente a razão óleo/água cresce de forma contínua inicialmente pelos poços situados nas partes mais baixas da formação rochosa. A Figura 2.2 ilustra o contato água/ óleo e sua progressão durante a exploração dos poços. De qualquer maneira, ocorre sempre à produção de água, além do óleo, em maiores ou menores quantidades, também de gás. Assim, com o passar do tempo de produção do campo, não somente a proporção como também a composição da água é mudada (Faller, 2006).

Figura 2.2: Movimento do contato óleo/água.



Fonte: Silva, 2000.

2.2 Composição Química da AP

Além do volume de AP, sua composição, ou qualidade, também pode variar consideravelmente. Dois fatores influenciam de forma significativa as características físicas, químicas e biológicas da AP: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório (Stewart & Arnold, 2011). A qualidade da AP está intimamente ligada à composição do petróleo. Os principais constituintes da AP (Fakhru'Lrazi et al., 2009) são óleo, minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos. O óleo pode ser encontrado nas seguintes formas: óleo livre (óleo de fácil separação por processos gravitacionais), óleo emulsionado (óleo disperso emulsionado na forma de gotas de pequenos diâmetros) e óleo solúvel (BTEX, fenóis) (Bader, 2007). A Tabela 2.2 apresenta a concentração de alguns compostos orgânicos em diferentes campos petrolíferos no Mar do Norte.

Tabela 2.2: Composição de alguns compostos orgânicos em diferentes campos de petróleo do Mar do Norte.

Campo				
Componente	Brage	Oseberg F	Oseberg C	Troll
Benzeno	4,5	4,6	3,7	0,8
Tolueno	3,5	2,7	1,5	1,0
Etilbenzeno	0,3	0,6	0,3	0,4
Xileno	0,7	0,4	0,2	0,2

Fonte: Utvik, 2002.

Com relação à classe dos hidrocarbonetos presentes na AP que merecem mais atenção, devido à preocupação com relação ao seu descarte no meio ambiente, são os aromáticos. A classe dos aromáticos compreende uma diversidade de compostos cíclicos insaturados, contendo em sua composição principalmente carbono e hidrogênio. Os aromáticos são separados em três grupos (Garbado, 2007; OGP, 2002):

- BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômero orto, meta e para). Estes são os compostos frequentemente mais abundantes na AP.
- NFD: naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos.
- HPA: compostos policíclicos aromáticos representados pelos 16 HPA prioritários (exceto naftalenos e fenantrenos).

Os aromáticos por serem solúveis não podem ser removidos pelos métodos tradicionais de separação por gravidade. Durante o processo de produção do óleo, a água e o óleo ficam tão intimamente conectados que gotas de óleo e outros componentes ficam dispersos e dissolvidos na AP. Esse efeito causa o aumento na toxicidade em relação ao meio ambiente.

Os minerais dissolvidos da formação incluem uma variedade de compostos, tais como, metais pesados, elementos radioativos e os sólidos dissolvidos totais, que são os constituintes inorgânicos, compostos por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-). Desses, predominam o Na^+ e o Cl^- . A concentração de STD (sólidos totais dissolvidos) na AP varia de valores menores que 100 até 300.000 mg L^{-1} , dependendo da localização geográfica e da idade e tipo do reservatório de petróleo (Stewart & Arnold, 2011), conferindo a AP outra característica importante, sua salinidade. Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas de produção são os fatores que delimitam a escolha do processo de tratamento e o local de descarte do efluente (Oliveira & Oliveira, 2000). Vários metais podem ser encontrados na AP, a maioria dos quais em concentrações maiores que as

encontradas em água do mar de ambiente não contaminado. Como por exemplo: cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco podem estar presentes em concentrações mais de 1.000 vezes acima das encontradas na água do mar natural (Swan et al., 1994). Dentre os metais mais frequentes na composição, estão os elementos bário e ferro, como sendo, os majoritários (OGP, 2005). A Tabela 2.3 apresenta uma comparação de valores típicos de alguns metais pesados ($\mu\text{g/L}$) em águas produzidas e do mar no Mar do Norte situado entre as ilhas britânicas e o noroeste europeu.

Tabela 2.3: Concentração de metais pesados ($\mu\text{g/L}$) no mar e em águas produzidas nos campos do Mar do Norte.

Metais	Valores médios em água produzida	Valores possíveis	Valores médios para água do mar típica
Cádmio	50	0-100	0,02
Cromo	100	3-390	0,001
Cobre	800	1-1500	0,2
Chumbo	500	0-1500	0,03
Mercúrio	3	0-10	0,001
Níquel	900	0-1700	0,3
Prata	80	0-150	0,3
zinco	1000	0-500	0,6

Fonte: Boletim técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 43(2): 129 – 136, abr/jun. 2000.

Os materiais radioativos naturalmente ocorrentes (NORM) estão presentes na AP em diferentes partes do mundo, assim como os demais componentes. Os elementos radioativos naturais Rádio-236 e Rádio-238 (^{236}Ra e ^{238}Ra) são os radionuclídeos mais comuns. Estes são derivados do decaimento do Urânio-238 e Tório-232 associados com certas rochas e argilas do reservatório de petróleo. Quando comparada a atividade de ^{236}Ra e ^{238}Ra na água de produção e na água do mar, nota-se uma atividade muito mais elevada no primeiro efluente mencionado (Hosseini et al., 2012).

Os compostos químicos residuais da produção, ou aditivos químicos adicionados a AP são originados a partir dos compostos utilizados no tratamento ou na prevenção de problemas operacionais durante a produção de petróleo, como inibidores de corrosão e de incrustação, desemulsificantes, dispersantes e biocidas (Bader, 2007), inibidores de formação de hidratos, redutores de umidade, removedores de H_2S (processamento de gás), inibidores de

parafina/asfaltenos, floculantes e coagulantes (Oliveira & Oliveira, 2000). A presença dos gases CO_2 , O_2 e H_2S favorecem os processos corrosivos como, o tratamento desses gases tem um custo elevado, o uso de anticorrosivos é comum. O CO_2 , pode estar presente naturalmente e pode ser corrosivo ou se precipitar como CaCO_3 . A remoção de CO_2 e H_2S gera um aumento no pH, podendo gerar precipitados (Stewart & Arnold, 2011). Outra fonte de corrosão são as bactérias (corrosão a partir da geração de H_2S) (Silva, 2000). Além desses ainda podemos encontrar na AP o gás natural que compreende o metano, etano, propano e butano. Quando a AP é trazida à superfície, esses gases podem, além da corrosão, produzir sólidos insolúveis devido a reações de oxidação (Stewart & Arnold, 2011).

Dentre estes, a classe dos compostos orgânicos merece um cuidado especial, principalmente, pelo fato da dificuldade do tratamento do óleo dissolvido na AP. Oliveira & Oliveira, (2000) ainda citam que a quantidade de óleo presente na AP está associada à composição do óleo, pH, salinidade, temperatura, razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção. Os sólidos em suspensão são gerados de várias formas: bactérias, ceras, asfaltenos e outros produtos que são liberados pela erosão das rochas, ou devido à injeção da água na formação (Fernandes Junior, 2006). A presença dos sólidos em suspensão pode acarretar problemas, tais como, depósito de lama, danificar pontos de pesca e ainda, impactar os mananciais (Silva, 2000).

O descarte da AP em geral pode ser dividido em duas situações: descarte oceânico ou reinjeção. Em se tratando das operações *onshore*, onde é possível um melhor tratamento da AP, a reinjeção é um processo muito usado, no entanto, vários critérios devem ser atingidos para evitar a poluição de fontes de águas (Gabardo, 2007). De acordo com Sirivedhin & Dallbauman, (2004) aproximadamente 65% da água de produção é reinjetada nos reservatórios para manter a pressão, 30% desta água é injetada em aquíferos salinos para distribuição e a sobra de água produzida é descartada na água de superfície. Vale salientar que a principal preocupação do descarte marinho é o impacto ambiental que poderá ocorrer devido à composição tóxica deste efluente. Um exemplo é a Noruega, que produziu, no ano de 2009, 135 milhões m^3 de AP, de cerca de 85% deste volume foi descartado no mar e o restante reinjetado nos poços de produção (Neff et al., 2011). Outro exemplo é apresentado por Clark & Veil (2009), no ano de 2007, onde os Estados Unidos tiveram uma produção estimada em torno de 93,4 milhões de m^3 de AP. Esse valor representa 256.000 m^3/dia de AP, dos quais 22.000 m^3/dia foram reinjetados nos poços para incremento da produção ou disposição deste efluente e 234.000 m^3/dia foram tratados e descartados no oceano. No Brasil, no ano de 2013, foram descartados no mar cerca de 123 milhões de m^3 de água de produção, volume superior ao de óleo produzido (aproximadamente

107 milhões de m³) (Gomes, 2014). Os empreendimentos localizados na Bacia de Campos foram responsáveis pelo descarte de 97% deste quantitativo e 87% da produção total de petróleo para o mesmo ano (Souza Filho et al., 2009). O Brasil apresenta condições favoráveis a uma grande dispersão deste efluente quando descartado no oceano, sendo essas condições: geográficas, oceanográficas e a alta temperatura do mar (Gabardo, 2007). Outras opções para a AP incluem o reuso e o reciclo da água, onde pode ser utilizada no uso em áreas urbanas, industrial e agrícola (Mancuso & Santos, 2003). No entanto, a disposição final do efluente irá depender do tipo de tratamento adotado, dos custos associados e da qualidade da água (Perin et al., 2005). Além dos métodos de reuso já mencionados, a AP pode ser reutilizada nas atividades de exploração e produção (E&P) de petróleo como, os processos de perfuração (Peacock, 2002), faturamento hidráulico (Railroad Commission of Texas, 2011). Na perfuração, a AP tratada foi usada para preparo de fluido de perfuração, enquanto que, no faturamento hidráulico, a água foi usada para fraturar a rocha-reservatório e, assim, aumentar a sua permeabilidade pelo petróleo e, conseqüentemente, a produção desse fluido (Motta et al., 2013). No Brasil o descarte da AP só pode ser realizado de acordo com a regulamentação do Conama e com os regulamentos estaduais e/ou municipais aplicáveis.

Atualmente no Brasil a resolução CONAMA nº430, de 2011 limita o teor de óleos e graxas (TOG) em 20 mg L⁻¹ (MMA, 2011). Nos EUA, através da agência de proteção ambiental (EPA), exige-se um máximo mensal de 29 mg L⁻¹ de óleos e graxas no efluente (USEPA, 2007). O padrão estabelecido para descarte da AP no mar estão é de 15 mg L⁻¹ na Venezuela e Argentina, e na Nigéria Angola, Camarões e Costa do Marfim o limite é de 50 mg/L. Destacam-se, ainda Malásia, países do oriente Médio, Austrália e países do Mar do Norte, todos com limite de 30 mg L⁻¹ (Stewart & Arnold, 2011).

Capítulo 3

Filtração

3 Filtração

As operações unitárias são constituídas de etapas individuais, visam a separação e/ou transporte físico de matéria e/ou energia, presentes nos diversos processos. A operação unitária da filtração está relacionada à quantidade de movimento (fenômenos de transporte) por ser uma tecnologia de sistemas fluidodinâmicos e particulados e se refere à separação mecânica entre as fases particulada e fluida, presente em uma determinada suspensão, utilizando-se um meio poroso, o qual retém a fase particulada e é permeável à fase fluida, como pode ser visualizado na Figura 3.1 (Cremasco, 2012).

Figura 3.1: Esquema simplificado da filtração.



Fonte: disponível em:

http://www.ggte.unicamp.br/ocw/sites/ocw/files/cursos/CienciasExatas/EQ651/apostilas/Capitulo_IV.pdf.

A filtração é considerada uma das técnicas mais comuns de escoamento de fluidos através de leitos compactos, e ainda é utilizada em diversos processos industriais, tais como, indústrias de papel, alimentos e ainda no tratamento de efluentes industriais e domésticos. A primeira referência do uso de filtros no processo de tratamento de água ocorreu na Índia há aproximadamente 3000 anos atrás, e também há relatos antigos do uso da filtração para clarificação de água na China (Montgomery, 1985). As aplicações modernas de filtro para purificação de água para o abastecimento da população datam de meados do século XVIII, sendo a primeira patente concedida na França em 1745. A primeira tentativa de instalação de filtro para o abastecimento municipal dos EUA ocorreu em Richmond, Virgínia em 1832. Os primeiros estudos do uso de filtros para o abastecimento doméstico de água ocorreram na Escócia, em 1804 seguido posteriormente da instalação de filtros de areia na Inglaterra em 1829. Os filtros de areia eram operados com fluxo ascendentes sem nenhum pré-tratamento, logo sua eficiência de remoção era baixa (Montgomery, 1985).

3.1 Teoria da Filtração

De acordo com Huisman & Wood (1974), a filtração é uma ação em que a água escoar por um meio poroso, ocorrendo a remoção parcial do material suspenso e do material coloidal, redução da concentração de bactérias e ainda há mudanças nos seus constituintes químicos resultando em uma água de qualidade superior.

Na filtração, o nome dado ao fluido que abandona o filtro é filtrado, e o meio poroso recebe o nome de filtro. Na dependência da suspensão a ser processada, a fase particulada poderá acumular-se sobre o filtro, atuando também como meio filtrante, sendo este acúmulo de material denominado de torta (Cremasco, 2012). O processo de filtração pode ser classificado de acordo com o tipo de filtração (filtração em meio granular) como lento, rápida e de camada profunda; quanto ao meio filtrante em camada simples, dupla camada e tripla camada. A filtração possui alguns campos específicos tais como; clarificação da fase fluida, separação de sólidos e a eliminação total de um líquido de uma lama já espessada. O processo de filtração lenta é um processo simples e eficiente, seu inconveniente é que a operação ocorre a baixas taxas de filtração, sendo aplicadas para baixas vazões de consumo, águas com baixa turbidez e pré-sedimentadas. Em contrapartida, apresenta simplicidade de operação e fácil controle. A filtração rápida ocorre com taxa de filtração mais elevada quando comparada com a lenta. Os filtros podem ser operados tanto de modo contínuo como em batelada e são classificados como de pressão ou filtros simples e a filtração a vácuo. Entre os diversos tipos filtros simples existentes, o mais utilizado é o filtro contínuo do tipo leito poroso granular, ou leito fixo, e são caracterizados por apresentarem uma ou mais camadas de material granular (areia, cascalho, por exemplo). São usualmente utilizados em estações de tratamento de efluente. A Tabela 3.1 apresenta algumas vantagens e desvantagens do uso de filtros granulares (Diogo, 2010 apud Cremasco, 2012).

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens da filtração.

○ Vantagens	○ Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Os filtros não apresentam problemas de pressão inferior à atmosférica. ▪ São produzidos líquidos límpidos por meio da circulação do filtrado. ▪ As unidades permitem maior disponibilidade de carga, considerando a pressão em que o filtrado abandona o equipamento. ▪ Podem ser automatizadas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Na dependência da suspensão a ser tratada, esta precisa sofrer um tratamento prévio antes de ser tratada. ▪ Apresentam problemas operacionais tendo em vista à dificuldade de se observar as condições do meio filtrante, como, por exemplo, falta ou mistura das distintas camadas de material granular.

Fonte: adaptado por Paz, 2007 apud Cremasco, 2012.

Diversos fatores influenciam diretamente na filtração, sendo alguns deles: resistência específica do meio poroso de filtração, a quantidade de suspensão a ser filtrada, a facilidade de descarregar a torta formada no processo de filtração, a concentração de sólidos na suspensão, queda de pressão no filtro e a área do meio filtrante (Santos, 2002; Cremasco, 2012). É comum considerar o processo de filtração como sendo resultado de dois mecanismos diferentes, porém complementares: transporte e aderência. Em uma primeira etapa, as partículas percorrem distâncias relativamente grandes até alcançar a superfície dos grãos. Em seguida, elas devem permanecer aderidas aos grãos de modo a resistir à ação das forças de cisalhamento, devidas às condições hidrodinâmicas do escoamento.

O transporte das partículas é considerado como sendo um mecanismo físico e hidráulico, que é afetado principalmente pelos parâmetros que governam a transferência de massa. Já a aderência entre os grãos e as partículas é, basicamente, um fenômeno de ação superficial, sendo influenciado pelos parâmetros físicos e químicos. Os mecanismos

dominantes (transporte ou adesão) dependem essencialmente, das características físico-químicas da suspensão, do meio filtrante, velocidade de filtração e das características físico-químicas da água (Di Bernardo, 1993). Os mecanismos de transporte que atuam na filtração são: ação física de coar, inércia intercepção, sedimentação, difusão e ação hidrodinâmica (Ives, 1970; Gitis et al., 2010). No mecanismo de filtração de aderência, este pode ser atribuída a duas categorias de fenômenos: interação entre as forças de Van der Waals e as ligações químicas das partículas às superfícies dos grãos por um material intermediário (Kaufman, 1969). É provável que todos os mecanismos de transporte ocorram simultaneamente, embora o grau de importância de cada um deles irá depender das características do meio filtrante e da suspensão, e desse modo, atuam os mecanismos de forma combinada (Di Bernardo, 1993).

3.1.1 Meio Filtrante

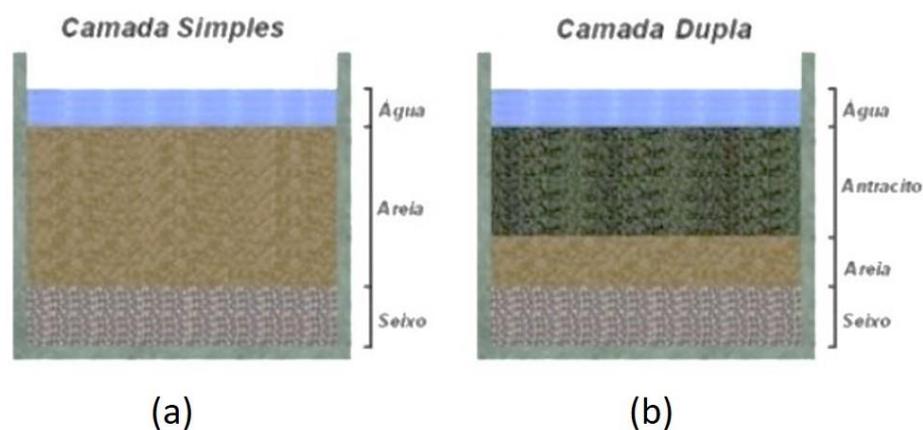
Segundo Weber (1979), um meio filtrante adequado deve ser constituído por um material com granulometria tal que retenha, durante o processo de filtração, uma quantidade significativa de partículas de efluentes em suspensão, e que facilite o processo de retrolavagem. Cremasco (2012) complementa citando que a escolha adequada do meio filtrante deve ser baseada na sua capacidade de produzir um filtrado límpido; possibilitar uma retirada fácil da torta; ser resistente o suficiente para não sofrer ataques químicos; romper-se ou sofrer fissuras; apresentar uma boa e adequada distribuição de poros de modo a não comprometer o curso da filtração e que ainda, apresente baixo custo e de fácil limpeza.

A areia de granulometria fina permite bons resultados de filtração, no entanto, a penetração dos sólidos na camada é prejudicada. Em contrapartida, areias de granulometria grossa facilitam a lavagem do meio filtrante, suportam funcionamentos prolongados de processos com filtrações pouco efetivas, porém precisam de altas vazões para conseguir expansões que permitam a remoção de contaminantes (Salcedo et al., 2011). Existem diversos tipos de materiais utilizados como meio filtrante tais como, areia pedregulho, algodão, carvão ativado e polímeros sintéticos, e a escolha adequada do meio filtrante irá permitir uma melhor eficiência na filtração.

3.1.2 Filtro de Areia

O filtro de areia é um método de tratamento considerado antigo, inicialmente adotado para remoção de turbidez da água potável. Seu uso na depuração de esgotos teve início na Europa e Estados Unidos no século XIX (Michels, 1996). Os filtros de areia são tanques ou dispositivos que contém uma camada de material filtrante (areia) com o objetivo de reter partículas orgânicas e inorgânicas presentes no efluente. São recomendados principalmente quando há contaminação por compostos orgânicos e de algas, e isso se deve a sua capacidade de reter ao longo da trajetória percorrida em seu meio granular material filtrante (Salcedo et al., 2011). É uma técnica simples que possui baixo consumo de energia e baixo custo operacional (Bar-Zeev et al., 2012). A Figura 3.2 mostra um exemplo de um filtro de areia de camada simples e dupla e as camadas suportes (seixo). Paterniani & Roston (2003), destacam ainda ser um sistema que não requer o uso de coagulantes ou de outro produto químico, é de simples construção e manutenção, e não requer mão de obra qualificada para sua operação.

Figura 3.2: Esquema geral de filtragem de uma nascente, sendo (a) pré-filtragem e (b) filtragem final.



Fonte: Carvalho, 2010.

Segundo Machado et al., (2004), algumas vantagens do uso do filtro de areia são: operação em maiores taxas, alta remoção de sólidos (sólidos no efluente de 1 a 10 mg L⁻¹), operação a pressão atmosférica, não possui partes móveis nem válvulas automáticas, suporta altas concentrações de sólidos (20 a 150 mg L⁻¹) e a limpeza e a rejeição dos sólidos são realizadas de forma contínua não necessitando parada do sistema para lavagens periódicas. A chave para garantir um tratamento eficiente e uma durabilidade no sistema de

filtração é o tamanho da partícula (Rolland et al., 2009). Quanto menor for o diâmetro efetivo (D10) da areia mais lenta será a filtração e melhor será a qualidade da água filtrada. Por outro lado, o tempo de contaminação é menor, exigindo que a limpeza seja feita com maior frequência. Apesar da técnica da filtração em leito de areia ser considerada antiga, ainda hoje é bastante aplicada ao tratamento de efluentes. Alguns exemplos são o tratamento de água para irrigação (Testezlaf, 2008), redução da turbidez de águas superficiais (Gao et al., 2012), tratamento da água produzida através de filtros de areia como uma alternativa de pré-tratamento ou pós-tratamento pela Petrobras e outros.

Hamoda et al., (2004) avaliaram o desempenho do filtro de areia rápido no tratamento de efluente para posterior reuso na irrigação. A eficiência do filtro foi determinada baseada na redução dos sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos suspensos (SS) e demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados obtidos indicaram significativa melhora nos níveis dos parâmetros avaliados, sendo de 95% e 99% dos sólidos (SS e SSV). Desse modo, obtendo um efluente com padrões de qualidade para ser reutilizado para a irrigação.

Tonetti et al., (2005) estudaram a remoção da matéria orgânica, coliformes totais e no tratamento de esgotos domésticos em filtros de areia. A aplicação piloto deste método demonstrou que no emprego de baixas cargas de efluente anaeróbio nos filtros de areia havia uma remoção superior a 96% da DBO, adequação na emissão de coliformes totais e uma completa nitrificação. Aumentando-se as cargas, ocorria uma pequena redução da eficiência, e apesar disso, os resultados ainda eram satisfatórios.

Brito-Pelegrine et al., (2007) investigaram o tratamento de percolado de aterro sanitário através do filtro lento de areia, com taxa de $3 \text{ m}^3/\text{m}^2$ dia, precedido por pré-filtração. Os resultados dos parâmetros ambientais indicaram a possibilidade do uso do filtro de areia lenta como boa opção para remediação de percolado de aterro. As análises indicaram 39,7% de TOC e 12% de nitrogênio amoniacal.

Achak et al., (2009) avaliaram a performance do filtro de areia na remoção de poluentes orgânicos e nutrientes de efluentes do processo de moagem do óleo de oliva. O trabalho seguiu-se a partir da construção de um filtro de areia de 60 cm de altura, sendo o leito de areia de 50 cm. Após o tratamento, foi verificada uma redução da matéria orgânica (92% de compostos fenólicos, 99% de fosfatos, 97% de amônia, 99% de nitrato).

Tyagi et al., (2009), estudaram o uso do filtro de areia nos pós-tratamento do efluente da saída do reator anaeróbio. O filtro possuía as seguintes medidas: 10 cm de diâmetro e 0,54 m de altura. O tratamento foi capaz de remover 91,6% da turbidez, 89,1% dos sólidos suspensos, 77% da demanda química de oxigênio e ainda, 99,95% dos coliformes fecais e totais,

resultando em um efluente que pode ser reutilizado em vários fins recreativos, como por exemplo, em jardinagem e irrigação.

Cha et al., (2010) determinaram a remoção do óleo da água de produção sintética através do método de ozonização e filtro de areia, onde foram avaliados os seguintes parâmetros: DBO, turbidez e DQO. O efluente com concentração de 120 mg L^{-1} de óleo foi reduzido para 20 mg L^{-1} e a turbidez de 200 para 2 NTU. Foram utilizados 20 ciclos de ozonização seguido do filtro de areia (6 cm min^{-1}).

Dias, (2011) avaliou o tratamento de efluente de refinaria de petróleo, propondo uma combinação de tratamento biológico seguido do filtro de areia e osmose inversa para reuso. Após o tratamento biológico, o efluente seguiu para o filtro de areia, que foi operado em duas taxas, e removeu entre 15 e 40% de DQO e 30 e 60% de NH_4^+ . Depois da passagem pelo filtro de areia, o efluente estaria apto para reuso.

Deus et al., (2015) avaliaram a eficiência de filtros de areia com diferentes granulometrias no tratamento de água de irrigação, e a queda de pressão em função da taxa de filtração e da granulometria de areia do leito filtrante. Os ensaios foram realizados com três filtros de um mesmo modelo comercial, testados com diferentes combinações de granulometrias de areia (areia fina, 0,55 mm; média, 0,77 mm; e grossa, 1,04 mm de diâmetro) e taxas de filtração ($20, 40, 60$ e $75 \text{ m}^3 \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$), e repetidos em três ciclos de filtração de 4 horas (C1, C2 e C3, realizados em 3 dias consecutivos). O aumento na taxa de filtração, associado à diminuição da granulometria de areia, aumenta a eficiência de remoção, mas acentua a perda de pressão com o tempo, o que diminui a remoção das partículas menores ao longo dos ciclos de filtração.

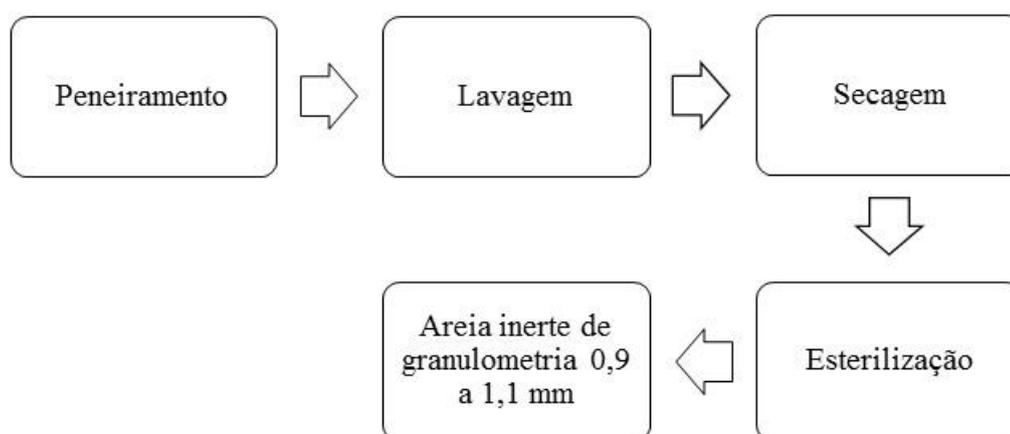
3.2 Metodologia

Para a AP, objeto desse estudo, a primeira etapa do processo de tratamento é a filtração e tem o objetivo de remover a camada de óleo dispersa no efluente, e desse modo, evitar que ocorra o processo da filtração na coluna de adsorção. Para tanto, foi confeccionado um filtro de areia. Foram testados três sistemas de filtração diferentes. Sistema 1: altura de 15 cm com granulometria fixa; sistema 2: altura de 30 cm com granulometria fixa e sistema 3: altura de 30 cm com granulometria mista. A alimentação de 1 L de efluente era feita no topo do filtro. Para o uso do filtro, o primeiro passo foi o tratamento do meio filtrante utilizado (areia) e da brita utilizada como camada suporte.

3.2.1 Tratamento da areia e brita

Para evitar a contaminação das amostras foi necessário o tratamento da brita e areia. Esse tratamento visava a higienização dos sólidos e ocorreram em 3 etapas sucessivas, de modo a obter um material particulado limpo e livre de contaminantes. A Figura 3.3 apresenta as etapas do tratamento da areia.

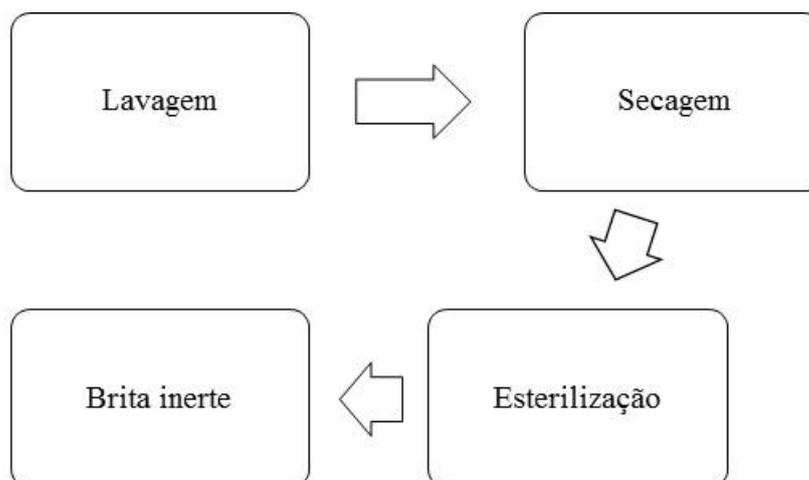
Figura 3.3: Fluxograma das etapas do tratamento da areia.



Fonte: o autor.

A etapa do peneiramento foi feita através de uma série de peneiras Tyler, para obter uma areia de granulometria uniforme, sendo assim padronizando o leito de areia. Após a etapa do peneiramento toda areia foi lavada, com água da torneira até sair toda a sujeira. A areia já livre parcialmente de impurezas segue para a estufa a temperatura de 100° C, para a etapa da secagem. Estando a areia limpa e seca seguiu para última etapa, esterilização onde é feita através de uma autoclave produzindo no final do processo um material inerte. As etapas do tratamento do pedregulho são semelhantes ao da areia, diferindo apenas na primeira etapa. As etapas são mostradas na Figura 3.4.

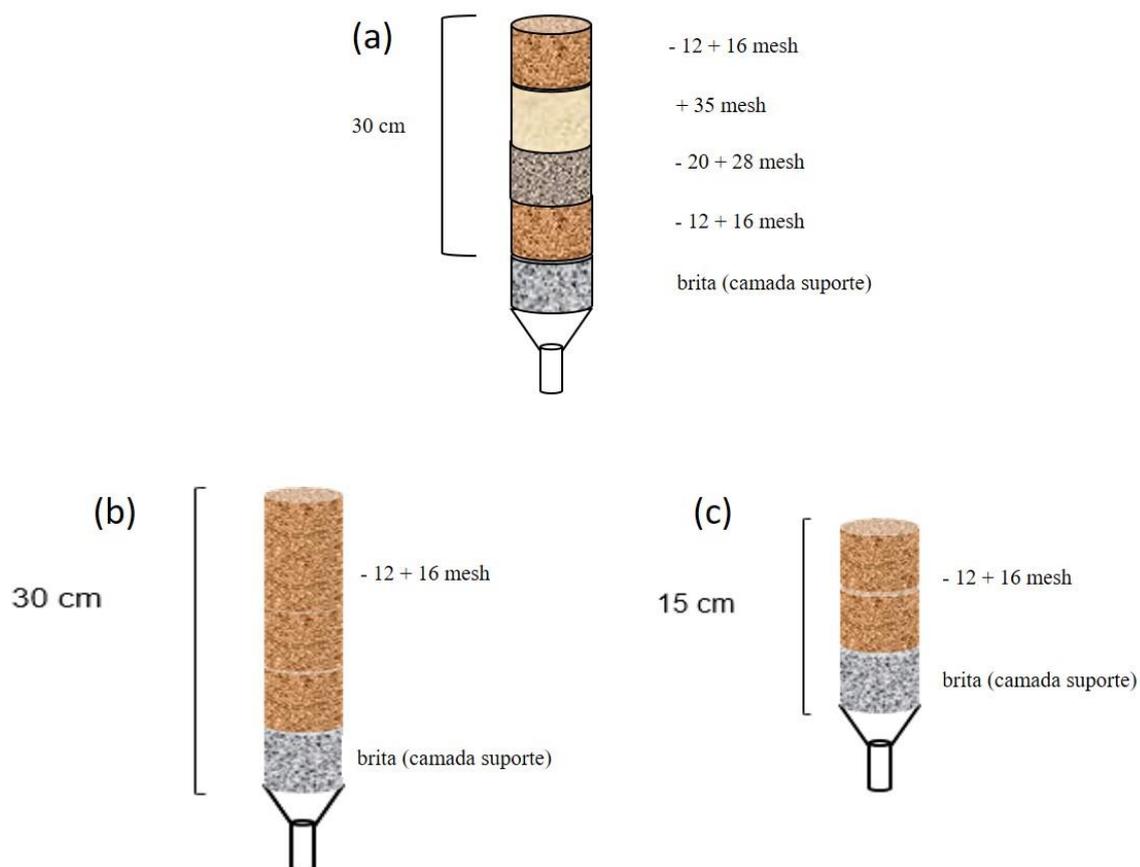
Figura 3.4: Fluxograma das etapas do tratamento da brita.



Fonte: o autor.

As etapas de lavagem, secagem e esterilização do pedregulho foram iguais às etapas já mencionadas da areia, diferindo apenas a etapa de peneiramento, que não foi necessário visto que a granulometria do cascalho não era importante, sendo classificado apenas como cascalho de granulometria grossa. As etapas de tratamento tanto da areia como do cascalho permitiu obter um leito inerte e padronizado. Após o tratamento do material, procedeu a montagem dos filtros utilizados (Figura 3.5).

Figura 3.5: Representação do filtro de Areia. (a) granulometria mista e altura de 30 cm, (b) granulometria fixa e altura de 30 cm e (c) granulometria fixa e altura de 15 cm.



Fonte: o autor.

Como pode ser visto na Figura 3.5, o filtro possui um leito de areia de 30 cm e a camada suporte (pedregulho) com 10 cm de altura. Foram testados três tipos de filtro de areia com diferentes leitos: um com 15 cm de e granulometria uniforme (- 12 + 16 mesh), 30 cm e granulometria uniforme (- 12 + 16 mesh) e outro com um leito de 30 cm e granulometria variável ao longo do leito (- 12 + 16, + 35, -20 + 28 e - 12 + 16 mesh), com o objetivo de avaliar a melhor eficiência na remoção de TOG (mg L^{-1}) da água de produção sintética e real, sendo a última camada (-12 +16) adicionada para facilitar a retrolagem do filtro. A camada é separada por uma fina tela de material plástico, apenas para evitar que a areia seja carregada junto com o efluente filtrado. O efluente da saída do filtro (filtrado) é analisado, sendo feito TOG, com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de filtração. Quando removido quantidade de orgânicos suficiente, o efluente filtrado será enviado para etapa seguinte, processo (adsorção),

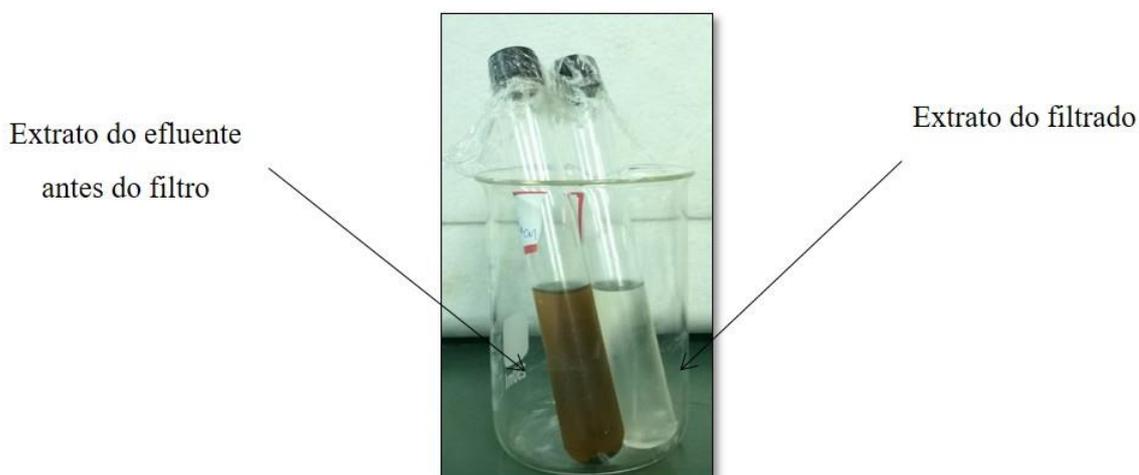
indo diretamente para a coluna de leito fixo complementando o tratamento do efluente a ser tratado

3.2.2 Análises físico-químicas do efluente

Para determinação do teor de óleos e graxas no efluente antes e após a filtração do mesmo, foi utilizado o Infracal modelo TOG/TPH da Wilks Enterprise Corp. - Modelo HATR-T2. O analisador infracal determina a concentração de óleos e graxas, através de espectrometria de absorção no infravermelho. Em se tratando de hidrocarbonetos o modelo HATR-T2 utiliza-se do fato de que estes compostos orgânicos podem ser extraídos da água ou do solo com uso de um solvente adequado. Os compostos orgânicos extraídos da amostra absorvem energia na região do infravermelho em um comprimento de onda característico e a quantidade de energia absorvida é proporcional a concentração de óleo/graxa contido no solvente (Medeiros, 2008).

As amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico PA da marca Merck, atingindo o pH próximo a 2, para conservação das amostras. Em funil de separação adiciona-se à amostra já acidificada uma quantidade de hexano 97% da marca Sigma Aldrich (grau UV/HPLC – ESPECTR) na proporção 10:1 (base volumétrica 10 partes de amostra 1 parte de hexano). O funil foi agitado 5 minutos e depois deixado em repouso por 5 minutos ou até haver a completa separação entre fase orgânica e a fase aquosa. Terminado o período de separação das fases, a fase orgânica foi recuperada. A Figura 3.6 mostra os extratos da fase orgânica antes e após a filtração, e a Figura 3.7 mostra a areia limpa (a) e a areia contaminada de óleo (b).

Figura 3.6: Extratos da fase orgânica antes e depois (filtrado) do processo de filtração.



Fonte: o autor.

Figura 3.7: (a) areia tratada e (b) areia da coluna após várias filtrações.



(a)

(b)

Fonte: o autor.

Após a etapa da extração da fase orgânica é feita a limpeza do Infracal para garantir que o óleo presente seja apenas o da amostra avaliada. Logo em seguida, começa-se a análise adicionando 50 μL da fase orgânica carregada em óleo na plataforma do Infracal. Para o trabalho, a análise foi repetida no mínimo três vezes, e então foi feita uma média das leituras obtidas. Para cada repetição, o equipamento foi limpo com hexano, de modo, que não fique resíduo da amostra anterior.

3.2.3 Preparação do efluente sintético

O efluente sintético utilizado na filtração foi preparado a partir de dois tipos de petróleos diferentes, 15 e 22°API, sendo adicionados à solução lentamente. Foram preparadas as soluções sintéticas com concentrações de TOG diferentes, porém as concentrações de sais (baseados no trabalho de carvalho, 2010) foram fixas e água destilada. O preparo foi feito a partir de 4 L de água destilada, primeiramente os sais eram dissolvidos (baseado em Carvalho,2010), em seguida o petróleo era adicionado sob forte agitação mecânica (agitador Turrtec da tecnal) durante 30 min, à temperatura ambiente e 27000 rpm. Após o período de agitação, um volume de 1 L era coletado e deixado em repouso por 10 minutos e, em seguida, filtrado.

3.2.4 Caracterização do leito de areia

Para a caracterização do leito de areia foi utilizado um granulômetro a “laser” da marca Cilas modelo 1069. Durante o procedimento foi utilizada a água como solvente.

3.2.5 Caracterização da água produzida

A amostra é procedente de uma unidade de tratamento de efluente da unidade operacional RN/CE. A coleta foi feita na saída do separador água-óleo e acondicionada em bombonas de 20 litros para posterior análise físico-química. A caracterização da água produzida real (APR) foi realizada em virtude de se tratar de um efluente de composição variável. A concentração de cobre, sódio, ferro, potássio, cádmio, níquel e cálcio, nitrato, cloreto TOG, e ainda a turbidez, o pH e a condutividade foram determinados de acordo com os métodos apresentados na Tabela 3.2. As curvas de calibração para determinação de metais estão no ANEXO do trabalho.

Tabela 3.2: Parâmetros físicos – químicos e seus respectivos métodos.

Parâmetro	Equipamento
TOG	Infracal –TOG/TPH da Wilks Enterprise Corp. - Modelo HATR-T.
Salinidade	$S = 1,80655 [Cl^-]$ (APHA et al., 1998, seção 2520 A Onde: onde $[Cl^-]$ é a concentração de cloretos ($mg L^{-1}$).
pH	
Turbidez	Sonda multiparâmetros
Cloreto	– Modelo Troll 9500.
Nitrato	
Metais	Espectromico de absorção atômico de chama- Modelo AA – 240, Varian.
Condutividade	Condutivímetro – Digimed, Modelo – DM – 32.

Fonte: o autor.

3.2.6 Cálculo da eficiência de TOG

Foram feitos experimentos com o objetivo de avaliar a eficiência do filtro de areia na redução do TOG do efluente sintético e real, além da caracterização do leite, do efluente real e do delineamento experimental. A filtração foi avaliada em termos de eficiência na remoção de óleo livre e na consequente redução do TOG da APR e APS. A determinação da eficiência de remoção de TOG (%) foi obtida de acordo com Equação (3.1).

$$\varepsilon(\%) = \frac{TOG_0 - TOG_F}{TOG_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde: ε (%) é a eficiência de remoção de TOG; TOG_0 e TOG_F são as concentrações de óleos e graxas (mg L^{-1}) inicial e do filtrado, respectivamente.

3.2.7 Planejamento experimental

Para a otimização da altura do leito de areia e da concentração de óleos e graxas sobre a eficiência de remoção do APS, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 em duplicata, com 8 experimentos, conforme descrito na Tabela 3.3. Esse fatorial possui dois níveis relativos à menor (-) e a maior (+) alturas (15 e 30 cm) e concentração inicial de TOG (101 e 204 mg L^{-1}). Para tal, foi utilizado o software Statistica versão 10. A resposta (eficiência de remoção de TOG) de cada ensaio é definida pela coluna Y_i . É importante ressaltar que a ordem de realização dos ensaios foi definida como aleatória. Os 8 pontos experimentais foram delineados para permitir a avaliação do modelo linear.

Tabela 3.3: Planejamento fatorial 2².

Corrida	Altura (cm)	Concentração (mg L ⁻¹)	y _i (€%)
1	-	+	61,43
2	+	+	73,7
3	-	-	50
4	+	-	76
5	-	+	57
6	+	+	70
7	-	-	50
8	+	-	78,30

Fonte: o autor.

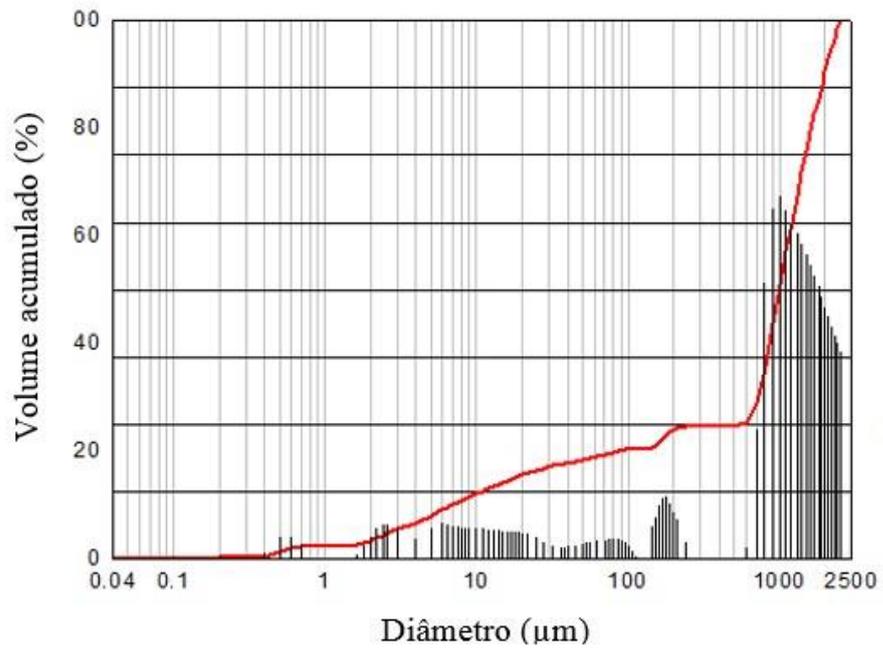
3.3 Resultados e discussão

Foram caracterizados o leito de areia e o efluente real utilizado, além de estudar a eficiência dos filtros usados e a obtenção de um modelo estatístico.

3.3.1 Caracterização do leito de areia

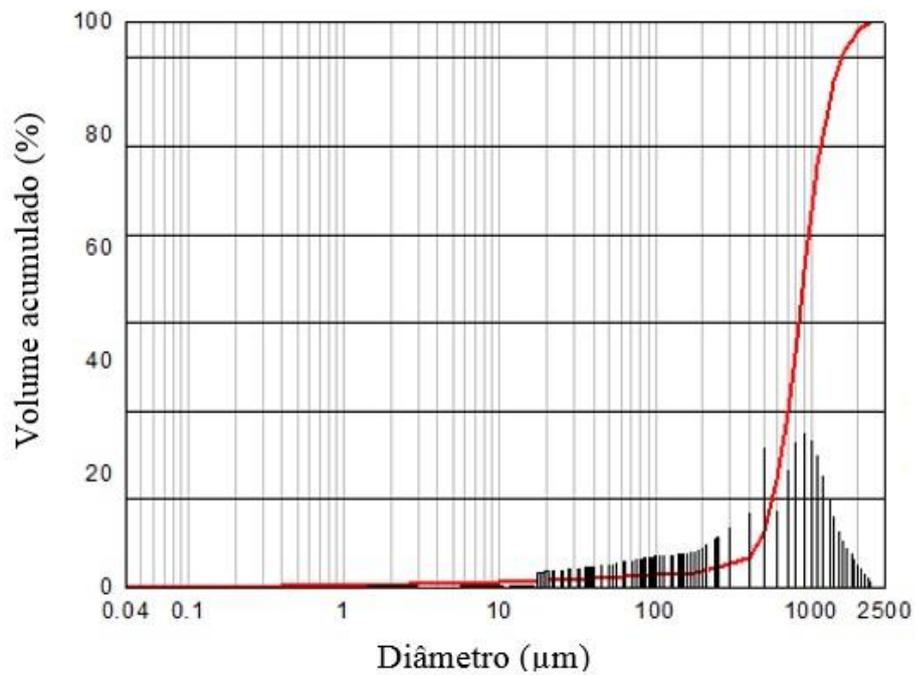
A distribuição do tamanho das partículas de areia e a frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho dos grãos (- 12 + 16 mesh, - 20 + 28 mesh e + 35 mesh) estão representadas através das curvas de frequência acumulada e histogramas médios das granulometrias (Figuras 3.8 a 3.10).

Figura 3.8: Curva de frequência acumulada e histograma médio das partículas da areia de -12 + 16 mesh.



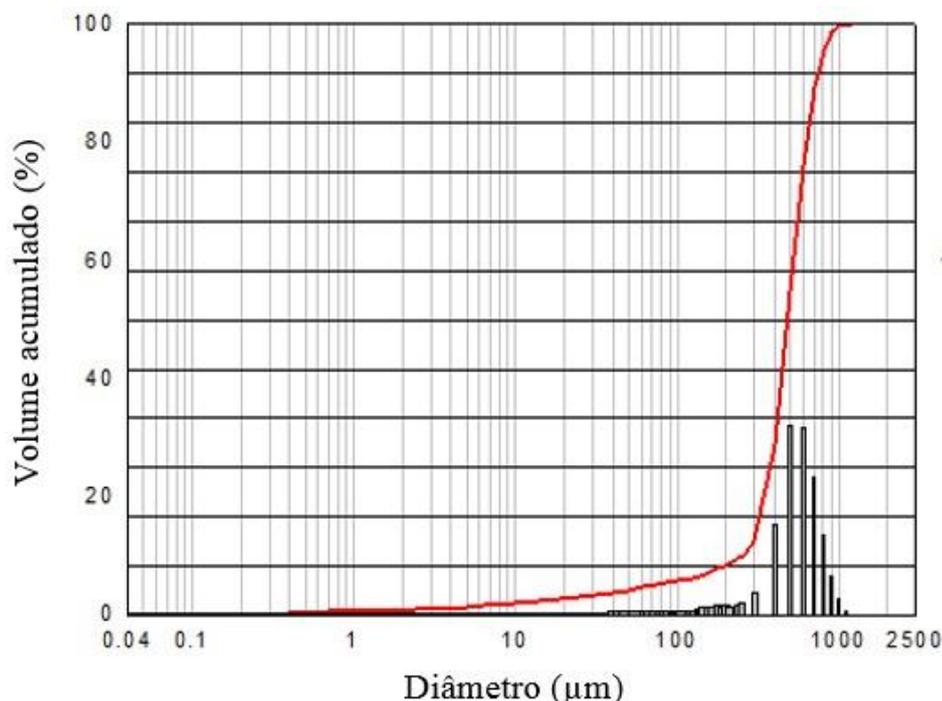
Fonte: o autor.

Figura 3.9: Curva de frequência acumulada e histograma médio das partículas da areia de - 20 + 28 mesh.



Fonte: o autor.

Figura 3.10: Curva de frequência acumulada e histograma médio das partículas da areia de + 35 mesh.



Fonte: o autor.

As distribuições das dimensões bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho dos grãos de areia estão representadas através das Figuras 3.8, 3.9 e 3.10. Os diâmetros médios referentes às granulometrias – 12 + 16, - 20 + 28 e + 35 mesh são respectivamente 997,65, 902,20 e 479,51 μm . Os altos valores dos diâmetros médios ($> 100 \mu\text{m}$) indicam a presença de espaços vazios entre os grãos de areia, o que permite uma melhor penetração e escoamento do efluente ao longo de todo o leito. A partir das curvas de frequência acumulada e histogramas médios foi possível determinar o D10, D30 e D60 que correspondem aos pontos de 10%, 30% e 60% das partículas que possuem diâmetros inferiores a ele, apresentados na Tabela 3.4 junto a outras características físicas das três granulometrias de areia utilizadas no filtro. De acordo com as normas ASTM (American Society for Testing Materials), as granulometrias - 12 + 16 mesh (4 – 2 mm) são classificadas como areia grossa, e as frações restantes – 20 + 35 mesh (2 – 0,425 mm) enquadram-se como areia média. Segundo a ASTM, o coeficiente de uniformidade (D60/D10), que permite avaliar a distribuição do tamanho das partículas de areia, deve ser < 5 para indicar uma distribuição uniforme, no caso do leito de areia para todas as faixas granulométricas o coeficiente de uniformidade foi inferior a 6, próximo a 1 indicando uma uniformidade. Este fato se deve pelo tamanho das partículas serem idênticas como é o caso das areias. Ainda de acordo com o coeficiente de uniformidade

por ser inferior a 1,7, a filtração ocorre com ação profunda, e neste caso as partículas são retidas ao longo de todo meio filtrante (Bernado, 2005). O resumo dos principais parâmetros calculados se encontra na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros da coluna de areia.

Granulometria (Mesh)	^a Cu	D 10	D30	D60	^b Cc	Porosidade (%)
12 – 16	1,3	2,1	2,4	2,71	1	43
20 – 28	1,35	1,4	1,7	1,9	2,1	40
35	1,1	0,54	0,56	0,60	1	35

Fonte: o autor.

^aCu, coeficiente de uniformidade.

^bCc, grau de curvatura.

Ainda de acordo com as características do leito, o coeficiente uniforme é de fundamental importância na filtração, pois a uniformidade granulométrica caracterizada pelo coeficiente de uniformidade influencia diretamente na estratificação do leito de areia. Quanto mais próximo a 1, mais uniforme é o material granular, o que proporciona filtração com ação de profundidade (mais profunda será a retenção) aumentando a carreira de filtração. O grau de curvatura indica uma distribuição proporcional do tamanho das partículas, de forma que os espaços deixados pelas partículas maiores são ocupados pelas menores. Isso torna o leito mais adequado à filtração lenta e, conseqüentemente, proporcionando uma melhor remoção do óleo.

As principais características da água de produção real estão apresentadas na Tabela 3.5. É possível observar que a água de produção não satisfaz aos padrões de descarte, tendo em vista que a concentração de TOG está superior ao valor mínimo permitido pelo CONAMA (20 mg L⁻¹) e pela USEPA (29 mg L⁻¹).

Tabela 3.5: Caracterização físico-química da água produzida real.

Parâmetro	Faixa de concentração dos parâmetros da água produzida real – ETE da UO-RN-CE
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,75- 3,0
Cloreto ((mg L ⁻¹)	737,3 – 2949,17
Salinidade	1331,95 – 5327,82
pH	7 – 7,6
Turbidez (NTU)	12 – 48
Condutividade (mS/cm)	1,75 – 7,12
Potássio (mg L ⁻¹)	4,48 – 17, 9
Ferro (mg L ⁻¹)	0,005075 – 0,0203
Níquel (mg L ⁻¹)	0,0025 – 0,01
Cobre (mg L ⁻¹)	0,5753 – 2,301
Cádmio (mg L ⁻¹)	0,0225 – 0,09
Sódio (mg L ⁻¹)	3,25 - 13
TOG (mg L ⁻¹)	7 - 500

Fonte: o autor.

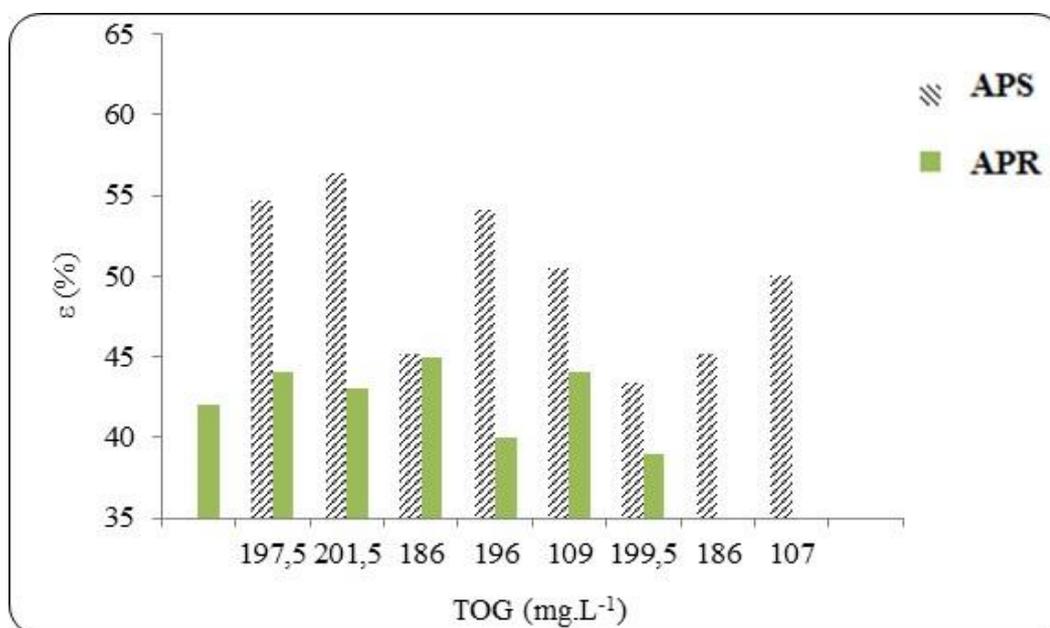
A água produzida possui composição química muito variável, o que é verificado quando comparado com outras águas provenientes de poços diferentes. A concentração de cloretos (737,3 – 2949,17 mg L⁻¹), por exemplo, é mais baixa quando comparada ao campo *onshore* nos Estados Unidos (Murray et al., 2002) e Bacia de campos, no Brasil (Lima et al., 2008), que apresentam concentração em torno de 3361 e 29830 mg L⁻¹, respectivamente. Ainda, o pH (7 – 7,5) encontra-se neutro a ligeiramente básico, sendo semelhante aos poços produtores de óleo (7,1) e poços produtores de gás e óleo (7,8), localizados em Devecatagi & Vakiflar na Turquia, respectivamente (Çakmake et al., 2008). Já a água produzida da plataforma de Curimã (Brasil/Ceará), que descartava cerca de 1000 m³/dia (média de 2004), apresentou um pH em torno de 8,7, diferindo completamente da água produzida do trabalho. Dentre os vários componentes inorgânicos presentes na água de produção estão o K⁺, Na⁺ e o Ca²⁺, como alguns dos elementos mais representativos, o que explica sua elevada concentração (Arnold & Stewart, 2011). Com relação aos metais pesados presentes na água de produção o cádmio, chumbo, níquel e zinco junto com cromo são encontrados em concentrações mais altas (Neff et al, 1987), sendo esses merecedores de atenção, tendo em vista seu potencial para impactar não só o meio ambiente, como também a saúde humana Vale salientar que a concentração de cobre se encontra

acima do valor mínimo exigido, $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA). A composição química variável se deve em grande parte à geologia diferente das estruturas produtoras que impõe uma composição individual para cada água produzida. Além disso, a composição química da água varia durante a vida de um poço produtor. Em um mesmo poço pode haver produção de água de diferentes reservatórios e, portanto, este pode apresentar características diferentes (E & P Fórum, 1999).

3.3.2 Avaliação da eficiência de filtração na remoção de TOG da água produzida e do efluente sintético.

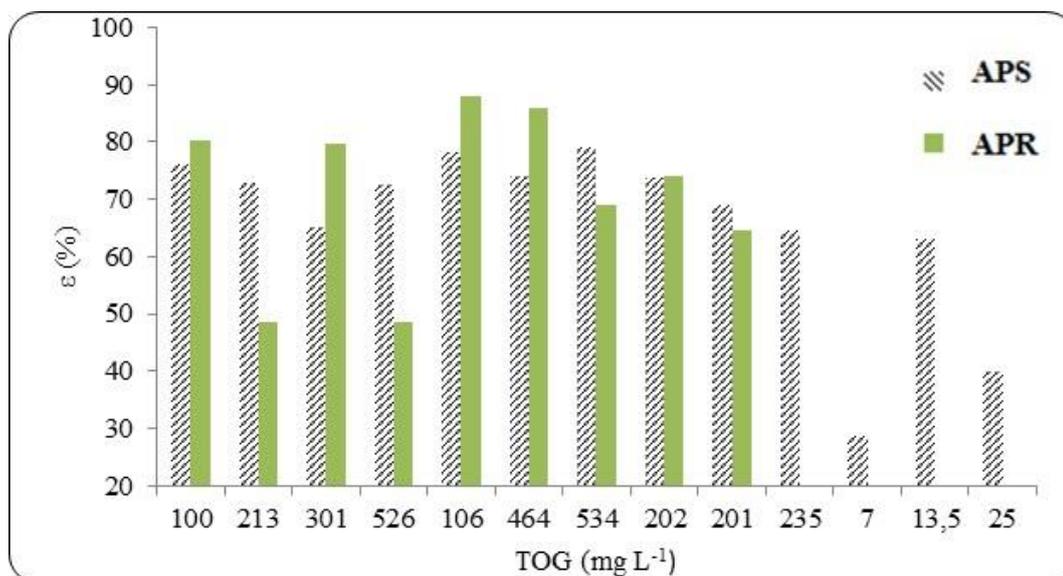
A remoção de TOG foi avaliada em colunas de areia de 15 e 30 cm de altura com granulometria fixa e coluna com 30 cm de altura com granulometria variável. Para tal estudo foram avaliadas a altura (planejamento experimental) e a composição granulométrica da coluna de areia. As figuras 3.11 a 3.13 apresentam a remoção de TOG, para o efluente sintético e a água produzida real.

Figura 3.11: Eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética (APS) e na água produzida real (APR) no filtro de areia de 15 cm de altura.



Fonte: o autor.

Figura 3.12: Eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética (APS) e na água produzida real (APR) no filtro de areia de 30 cm de altura.



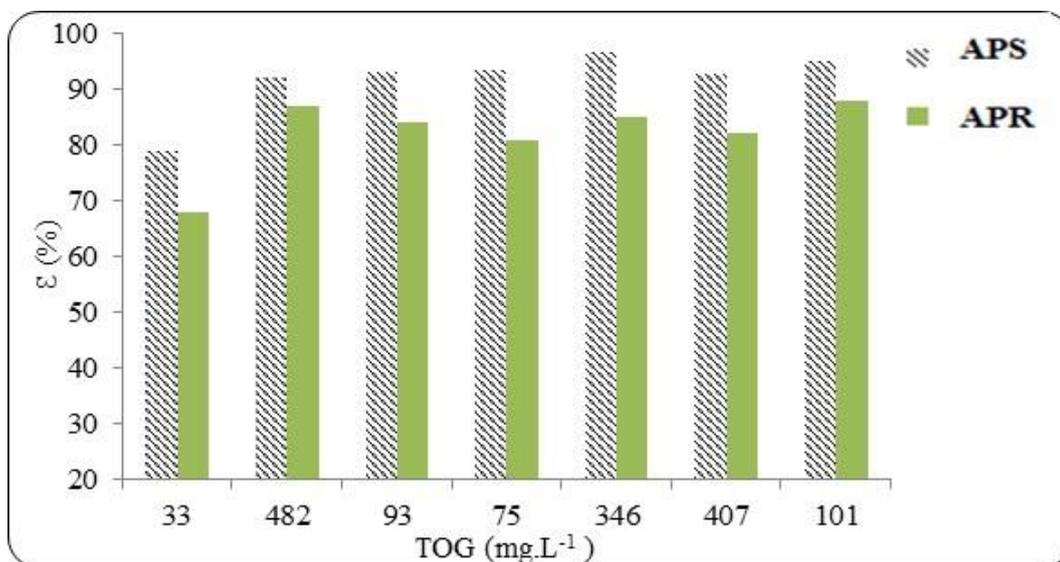
Fonte: o autor.

No leito de areia com altura de 15 cm e granulometria fixa de $-12 + 16$ mesh (Figura 3.10), a remoção de TOG na APS foi em torno de 50 %, enquanto que para o efluente real (APR), uma menor remoção foi obtida, 40 %. A menor eficiência de remoção de TOG para ambos os efluentes podem ser explicados pelo menor leito de areia usado (15 cm). No caso da coluna de 30 cm ($-12 + 16$ mesh) (Figura 3.11), a eficiência na remoção de TOG para ambos os efluentes (APR e APS) aumentou consideravelmente, sendo superior a 70%, confirmando que o aumento do leito é um parâmetro importante na eficiência do processo de remoção. A maior altura do leito está associada com uma maior área onde, os óleos e as graxas podem aderir aos grãos de areia, visto que, o filtro possui a capacidade de reter diversos contaminantes (sólidos suspensos, materiais coloidais entre outros) durante a trajetória percorrida pelo efluente ao longo da camada. A filtração ocorre sob a ação da profundidade, pois de acordo com o coeficiente de uniformidade a filtração que ocorre é sob a ação da profundidade e não superficialmente, logo a retenção é feita ao longo da coluna e não somente na camada superior (topo) do filtro (Di Bernado et al., 2003).

Apesar do filtro de areia ser uma técnica considerada já bem conhecida, existem poucos trabalhos na literatura que estudam a remoção dos óleos e graxas. Cha et al., (2010) utilizaram uma técnica semelhante, porém associada ao método de ozonização. Os autores não avaliaram o TOG e sim a turbidez do efluente que foi reduzido de 200 para 2 NTU após 20 ciclos de ozonização seguido do filtro de areia com vazão de 6 cm min^{-1} . O experimento com o

leito de areia de 30 cm e com granulometria mista nas sequências: - 12 + 16; + 35; - 20 + 28 e - 12 + 16 mesh é apresentado na Figura 3.13.

Figura 3.13: Eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética (APS) e na água produzida real (APR) no filtro de areia de 30 cm de granulometria mista.



Fonte: o autor.

A Figura 3.13 mostra, que o filtro de 30 cm e granulometria mista, indica uma superioridade na eficiência na remoção de TOG quando comparado as condições anteriores (Figuras 3.11 e 3.12). Foi observado no filtro de granulometria mista (Figura 3.13), uma eficiência superior a 90%. Provavelmente a melhor eficiência deve-se dos dois fatores: altura do leito de areia e menor granulometria. A diminuição da granulometria proporciona uma melhor eficiência provavelmente pelo seu menor diâmetro efetivo (D10), resultando numa velocidade de filtração mais lenta e conseqüentemente melhorando a qualidade do filtrado, provavelmente por facilitar tanto os mecanismos de transporte como o de aderência. Como já mencionado, a literatura é escassa de trabalhos que visam a redução do TOG em efluentes oleosos. Em todas as condições experimentais testadas, a eficiência de remoção do efluente sintético (APS) foi superior à do efluente real (APR) em virtude de o efluente sintético apresentar uma composição menos complexa, permitindo um melhor resultado.

3.3.3 Planejamento experimental

Para obtenção de um modelo matemático que permita avaliar a influência da altura da coluna de areia e a concentração de óleos e graxas do efluente de entrada, na eficiência do processo de filtração foi feito um planejamento fatorial 2^2 utilizando o Software Estatística versão 10. A partir da modelagem estatística, um modelo matemático linear foi gerado, apresentado na Equação 3.2.

$$Y_i = 64,550 + 0,979x_1 + 9,946x_2 - 3,628x_1x_2 \quad (3.2)$$

Onde x_1 é a concentração de óleo e x_2 é a altura do leito.

A validade do modelo foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA) apresentada na Tabela 3.6. A medida de correlação utilizada para se estimar o modelo foi o coeficiente de determinação (R^2). Quanto maior a proximidade de R^2 da unidade, melhor a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados.

Tabela 3.6: Análise de variância para o ajuste do modelo linear.

Fonte de variação	^a SS	^b GL	^c MQ	^d $F_{calculado}$	$F_{calculado}/F_{tabelado}$
Regressão	904,429	3	301,476	62,474	9,478
Residual	19,302	4	4,825		
Total	923,732				

Fonte: o autor.

^aSS = Soma quadrática

^bGL = Graus de liberdade

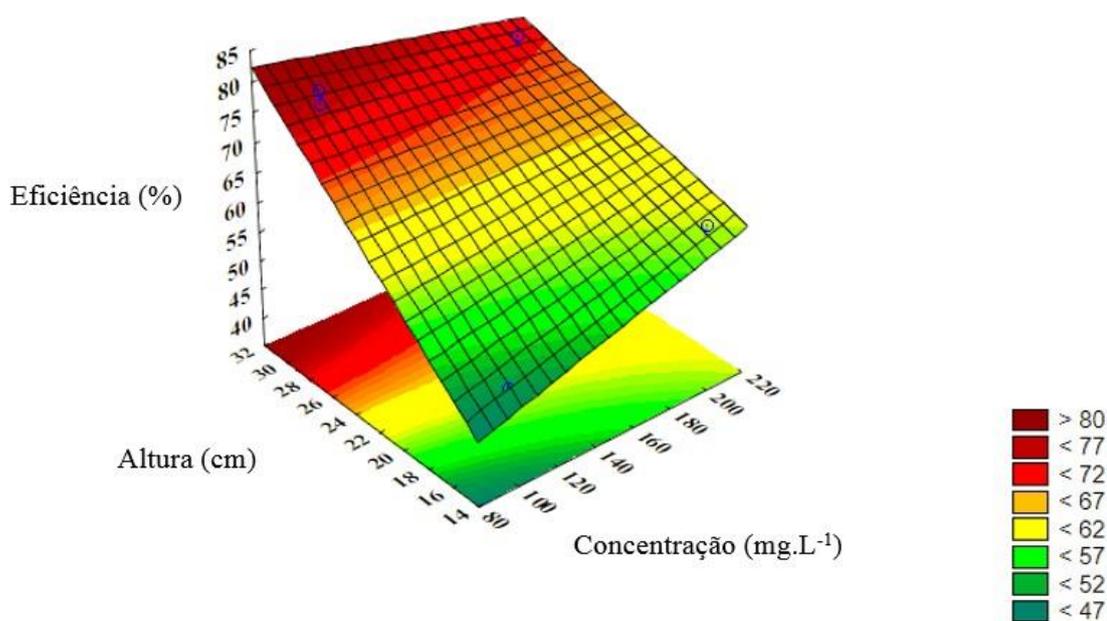
^cMQ = Média quadrática

^d $F_{Calculado} = MQ_{Regressão}/MQ_{Residual}$

O valor do teste $F_{calculado}$ foi comparado ao valor do teste $F_{tabelado}$ para a distribuição de F a 95% de nível de confiança com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar na Tabela 3.6, o modelo linear (Equação 2) obteve uma regressão significativa em nível de 95%

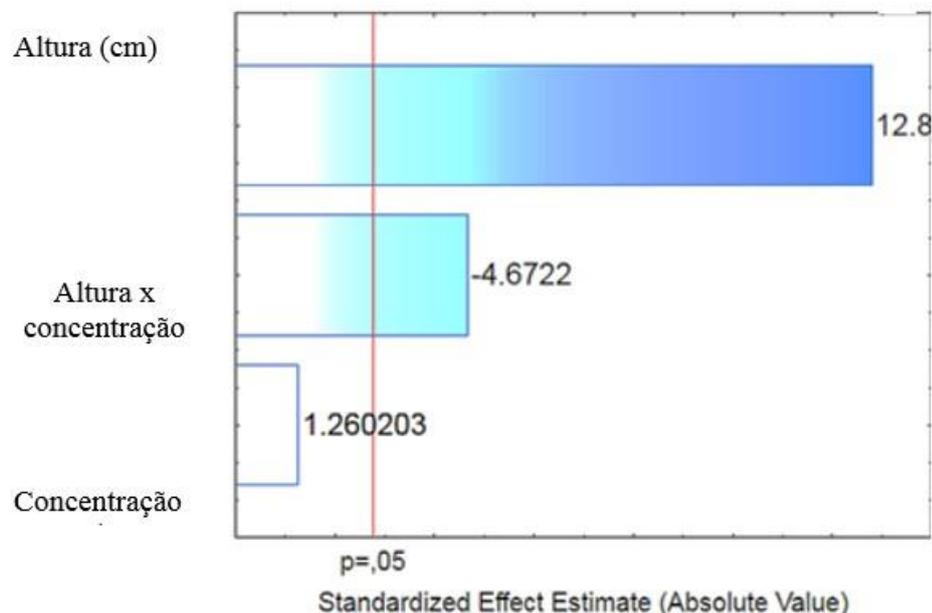
de confiança ($F_{calculado}$ superior ao $F_{tabelado}$), com R^2 igual a 0,9791, indicando que o modelo explica 97,91% da variação dos dados experimentais. Uma forma rápida de verificar se podemos considerar o modelo proposto como significativo e preditivo é através do valor de $F_{calculado}$. Observa-se que o valor de $F_{calculado}$ foi 9,5 vezes superior ao $F_{tabelado}$, indicando que modelo proposto é preditivo e significativo, e dessa forma pode-se descrever a resposta em função das variáveis analisadas. As Figura 3.14 e 3.15 mostram respectivamente a superfície de resposta e o gráfico de Pareto determinadas a partir do planejamento experimental. A partir do planejamento experimental fatorial foi possível verificar os efeitos das variáveis concentração inicial de TOG e altura do leito de areia sobre a eficiência de remoção dos óleos e graxas no APS.

Figura 3.14: Superfície de resposta da eficiência da filtração.



Fonte: o autor.

Figura 3.15: Gráfico de Pareto.



Fonte: o autor.

As variações de altura e concentração na região de máxima remoção (região ótima) (Figura 3.14), que fornecem uma análise da tendência da resposta da variável dependente (eficiência) prevista pelo modelo (Equação 3.2), sugerem que a eficiência na remoção de TOG do APS na faixa estudada (15 a 30 cm) é favorecida com o aumento da altura do leito de areia. Além disso, a concentração inicial de TOG não afeta a eficiência de remoção para a faixa de concentração (101 e 204 mg L⁻¹) e altura (15 e 30 cm). O diagrama de Pareto (Figura 3.15) mostra de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p = 0,05$), devem ser considerados relevantes no modelo matemático (Equação 3.2). Dessa forma, a única variável significativa é a altura do leito de areia, que atua positivamente na eficiência da filtração. No entanto, apesar da variável concentração inicial de TOG não apresentar significância, seu efeito se torna importante quando combinado com a altura do leito, resultando na melhoria de remoção dos óleos e graxas no APS.

Capítulo 4

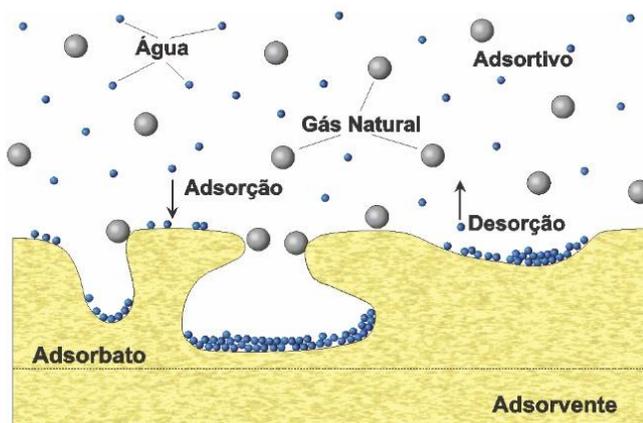
Adsorção

4 Adsorção

O fenômeno da adsorção ficou conhecido a partir do século XVIII, quando Kayser introduziu em 1881 o termo para denominar o fenômeno de condensação de gases em superfícies e enfatizar sua diferença com o fenômeno de absorção, na qual as moléculas de gás penetram no interior do sólido (Curbelo, 2002). A adsorção é uma operação de transferência de massa de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para uma superfície de uma fase sólida (adsorvente) (Figura 4.1).

A quantidade total adsorvida varia normalmente de 5 a 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar a 50% (Gomide, 1988). Um bom adsorvente deve ter como importante característica uma alta área específica como, por exemplo, sílica gel que pode ter de 340 m²/g a 800 m²/g (Ruthven, 1984), e isso pode ser encontrado nos sólidos porosos. No entanto, vale ressaltar que estudos recentes têm demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso haja afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato. Portanto, a aplicação de um material de menor granulometria pode favorecer o processo (Nunes, 2009).

Figura 4.1: Fenômeno da adsorção.



Fonte: Nóbrega, 2001.

O fenômeno da adsorção é realizado porque o átomo da superfície tem uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Esses átomos apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em

contato. No decorrer do processo, devido à existência de forças atrativas, como por exemplo, ligações de hidrogênio, ligações covalentes, forças de Van der Waals, ligações eletrostáticas, interações dipolo – dipolo e outras as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para zona interfacial (Camargo et al., 2005).

Essas forças são diferenciadas pela energia de adsorção envolvida, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema. Por esse motivo, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura porosa limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (Alves, 2005).

Dentro do fenômeno da adsorção podemos distinguir duas classes de interações entre as moléculas envolvidas no processo (entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente), em química (quimissorção) ou física (fisissorção). A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. Este tipo de adsorção é caracterizado pela falta de um verdadeiro laço químico entre o adsorvato e a superfície. As forças envolvidas na adsorção física incluem forças de Van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo (Ruthven, 1984). Este tipo de adsorção é reversível, pouco específica e geralmente é um processo rápido, limitado pelos fenômenos de difusão e podendo haver várias camadas de moléculas adsorvidas. As forças das interações envolvidas podem ser determinadas pela energia de adsorção que está compreendida entre 10 e 50 kJ/mol, e é considerada como fraca. (Somasundaran, 2006).

A adsorção química abrange a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, acarretando a formação de um composto químico de superfície (Barros & Arroyo, 2000). Durante o processo de adsorção química há o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição das cargas eletrônicas da molécula adsorvida, cujas forças de ligação são do mesmo tipo das ligações químicas. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 kJ/mol, tornando o processo irreversível e lento, contrária a adsorção física. Este tipo de adsorção é muito específica, pois ocorre somente entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvido, e é acompanhada de uma forte variação de energia de ativação. O processo de adsorção química frequentemente é realizado a temperaturas acima do ponto de ebulição do meio líquido de adsorção (Muranaka, 2010). Diversas diferenças entre a adsorção física e química são citadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Diferenças da adsorção química e física.

Adsorção física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização) ▪ Não há transferência de elétrons ▪ Monocamada ou multicamada ▪ Nenhuma dissociação das espécies envolvidas ▪ Significante somente a temperaturas relativamente baixas. ▪ Rápida, não ativa e reversível. ▪ Não específica 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização) ▪ Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente ▪ Somente monocamada ▪ Pode envolver dissociação ▪ Possível em uma ampla faixa de temperatura ▪ Ativada; pode ser lenta e irreversível ▪ Altamente específica

Fonte – Rutheven (1984).

Vários são os fatores que podem influenciar o processo de adsorção de um composto sobre a superfície porosa. Os principais fatores são: temperatura, pH da solução, natureza do solvente e do adsorvato, estrutura do poro e a área superficial do adsorvente. Araújo et al (2009) acrescentam que o fenômeno da adsorção também depende das diferenças entre as propriedades químicas superficiais do adsorvato e solvente. Com relação à temperatura, a adsorção na superfície diminui com o aumento da temperatura, em virtude de os processos de adsorção serem exotérmicos (Santos, 2003). Cooney (1999) explica que a influência da temperatura ocorre em parte devido às moléculas possuírem maiores energias vibracionais, sendo em parte desorvidas da superfície.

O efeito do pH é importante quando um carvão ativado é imerso numa solução aquosa, aparecendo então uma carga de superfície proveniente da dissociação dos grupos de superfície ou da adsorção de íons da solução. Essa carga é dependente do pH e das características superficiais do carvão. A superfície química do carvão ativado e as características da substância a ser adsorvida influenciam fortemente as interações eletrostáticas e não eletrostáticas, podendo, então, serem consideradas como o fator importante no mecanismo de adsorção em

soluções aquosas diluídas (Moreno-Castilla, 2004). A estrutura do poro é um fator importante devido ao seu diâmetro, que pode atuar no processo de adsorção como agente controlador, permitindo que partículas de diâmetros menores possam penetrar no interior do sólido e excluindo as com diâmetro superior.

4.1 Carvão ativado

Carvões ativados são materiais porosos que apresentam uma forma microcristalina, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna (Santos & Mandelli, 2008). Sua estrutura microcristalina se aglomera em uma orientação aleatória. Os espaços entre os cristais formam os microporos. A distribuição dos poros e seu volume total são dependentes das condições da pirólise e dos procedimentos de ativação na qual o carvão foi submetido (Ruthven, 1984).

Devido a superfície porosa o carvão ativado é capaz de adsorver grandes quantidades de gases e solutos em razão de sua grande superfície interna na qual está relacionado diretamente com sua estrutura porosa (Çeçen & Aktas, 2012). Além da área superficial e porosidade, a presença dos grupos químicos presentes na estrutura do carvão, influenciam diretamente na capacidade de adsorção, pois determinam os tipos de interações com os adsorvatos (Bansal & Goyal, 2005).

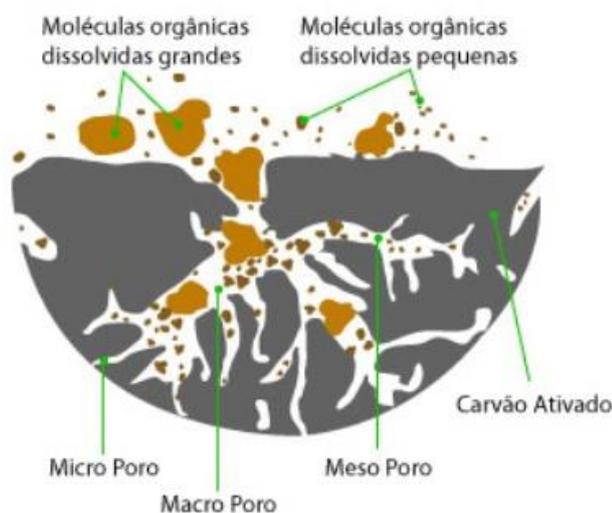
O conteúdo de matéria mineral do carvão ativado consiste basicamente de sílica, alumina, ferro, metais alcalinos e metais alcalinos-terrosos. O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados em grande escala. É produzido a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos (Ruthven, 1984). A adsorção dos compostos orgânicos presentes nas soluções aquosas sobre o carvão ativado é resultado das propriedades hidrofóbicas do adsorvente e /ou alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente (Chang et al., 1981).

Segundo Muranaka (2010), o carvão ativado vem sendo utilizado há muito tempo inicialmente, como adsorvente e, posteriormente, como catalisador. Fortuny et al., (1998) relatam ainda que o carvão tem sido muito utilizado como adsorvente para tratamento de efluente. O carvão ativado, a sílica gel e as zeólitas são as três principais classes de adsorventes mais utilizados na indústria, mas atualmente, outros adsorventes têm sido empregados em pesquisas e em processos indústrias como a alumina e as resinas de troca iônica (Carpiné, 2011). O carvão ativado apresenta uma grande afinidade por substâncias de caráter orgânico, em virtude de ser uma substância não polar, e por esse motivo é muito utilizado na adsorção de

orgânicos para purificação de água, no branqueamento de soluções de açúcar e em sistemas para recuperação de solventes (Coulson & Richardson, 1982). Existem diversas vantagens no uso do carvão ativado sobre outras tecnologias, algumas são citadas por Benkhedda et al., (2000) como, a possibilidade de recuperar o produto puro e reutilizá-lo, alta eficiência de remoção em baixa concentração inicial e reduzido custo de energia.

Os carvões ativados podem ser utilizados nos processos de tratamento de água tanto na forma de pó (CAP), quanto na forma granular (CAG). Durante o período de 1930 a 1970, a maior parte da aplicação do carvão ativado utilizado no tratamento de água foi na forma de CAP e com pequenas dosagens deste eram suficientes para a eliminar da solução, problemas de odor e sabor (Sobrinho & Ferreira Filho, 2005). Os mesmos autores mencionam que a utilização do carvão ativado na forma de CAG tomou um grande impulso devido à forte pressão das autoridades sanitárias, com a qualidade da água final distribuída à população, juntamente aos padrões de potabilidade cada vez mais restritos. Os tipos de poros existente na estrutura do carvão ativado é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2: Estrutura microporosa do carvão ativado.



Fonte: <http://www.macrovenda.com.br/index.php/diversos/carvao-ativado/>.

4.2 Adsorção de contaminantes orgânicos

A adsorção em carvão ativado para eliminação de contaminantes orgânicos é um processo bem conhecido. Um grande número de publicações técnicas científicas aborda a remoção de orgânicos; adsorção de benzeno e tolueno (Lillo-Ródenas et al., 2006), adsorção de fenol (Roostaei & Tezel, 2003; Laszló et al., 2005; Li et al., 2013; Lorenc-Grabowska et al., 2013), ácido acético, benzaldeído e piridina em águas residuárias (Edris et al., 2003; Li et al., 2009). Muitos trabalhos de adsorção têm sido voltados para o estudo da cinética de adsorção, e alguns exemplos são: Ioannou & Simitzis (2009) cinética da adsorção do fenol e 3 - nitrofenol sobre carvão e Pei & Zhang, (2012), adsorção de poluentes orgânicos sobre carvão ativado.

Mendes (2005) estudou a remoção de tolueno em meio aquoso em leito fixo de carvão ativado granular. O objetivo do trabalho foi avaliar uma planta piloto de adsorção. As alturas das zonas de transferências de massa obtidas para vazão de $0,8 \text{ L h}^{-1}$ aumentaram com o aumento da altura do leito, indicando padrões proporcionais.

Guilardici et al., (2006) estudaram a adsorção do fenol sobre o carvão ativado em meio alcalino. Foi utilizado carvão ativado comercial, que foi lavado com NaOH e secado a 100°C . Foi observado que o aumento da temperatura causou um decréscimo da capacidade de adsorção. O valor do ΔH encontrado indicou que as interações entre o fenol e o carvão ativado são principalmente de natureza dispersiva (forças de London) que, em pH 6,0 até 10, podem estar sendo favorecidos pela contribuição dos grupos desprotonados através do efeito de ressonância.

Schneider (2008) estudou a adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado preparado a partir do endocarpo do coco. Os resultados indicaram que o aumento do pH, prejudica a adsorção, devido à dissociação dos compostos, porém o aumento da massa de carvão e da concentração favorecem a adsorção. O efeito da massa de adsorvente é positivo, em virtude, do aumento de sítios disponíveis para a adsorção e o aumento da concentração favorece a diferença de concentração do adsorbato no seio do fluido e na superfície do carvão.

Alhamed (2009) estudou a adsorção do fenol sobre carvão ativado proveniente de resíduos de caroços em leito fixo. No trabalho foram avaliados diferentes granulometrias e as concentrações de 200 mg L^{-1} e 400 mg L^{-1} de fenol. Foram obtidas curvas de “breakthrough”, que foram bem ajustadas. A cinética determinou que a adsorção do fenol pode ser representada pelo modelo pseudo-segunda ordem.

Zhang et al., (2010) pesquisaram a adsorção de poluentes orgânicos provenientes de águas residuais de coque. A cinética de adsorção indicou o modelo de pseudo-segunda ordem como o mais ajustável aos dados experimentais.

Ansejo et al., (2011) avaliaram a performance do carvão ativado na remoção do benzeno e tolueno proveniente de efluentes industriais. Os resultados indicaram que o modelo pseudo segunda ordem é o mais adequado.

Hu et al., (2011) investigaram a adsorção da toluenodiamina sobre o carvão ativado. Os autores estudaram a cinética, a termodinâmica e o equilíbrio. O modelo de Langmuir se ajustou aos dados experimentais. Com relação a termodinâmica, foi indicado que a adsorção da toluenodiamina é de natureza espontânea e exotérmica. A cinética de adsorção indicou o modelo de pseudo-segunda ordem como o melhor ajuste.

Lorenc- Grabowska et al., (2013) estudaram a adsorção do fenol sobre o carvão ativado enriquecido. A adsorção foi realizada em temperatura ambiente. A cinética de adsorção de segunda-ordem e o modelo de Langmuir foram usados para ajustar os dados experimentais.

Machado et al., (2015) avaliaram a adsorção de fenol e bisfenol A (BPA) em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas: betuminosa (CB) e vegetal (CV). A adsorção de fenol pelos dois tipos de carvões mostrou-se favorável, com remoção de 96% para o carvão CB e 91% para o carvão CV. No entanto, a adsorção de bisfenol A foi eficiente apenas para o carvão CB, com eficiências de remoção em torno de 90% contra 20% alcançado pelo carvão CV.

4.3 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos envolvem a relação da concentração do adsorbato com o tempo de agitação. A concentração do adsorbato em solução diminui com o tempo, até alcançar um valor constante. Neste ponto, a quantidade de adsorbato que está sendo adsorvida pelo adsorbente encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está desorvendo. O tempo requerido para alcançar este estágio é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de adsorbato retido neste tempo reflete a capacidade de adsorção no equilíbrio em condições de operação estabelecidas. A massa de adsorbato retido por unidade de massa de matéria adsorbente (q_t) no tempo t (mg/g), obtida em reatores batelada é calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação 4.1 (Dabrowski, 2001).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (4.1)$$

Onde:

C_0 : é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1})

C_t : Concentração de adsorvato no tempo t (mg L^{-1})

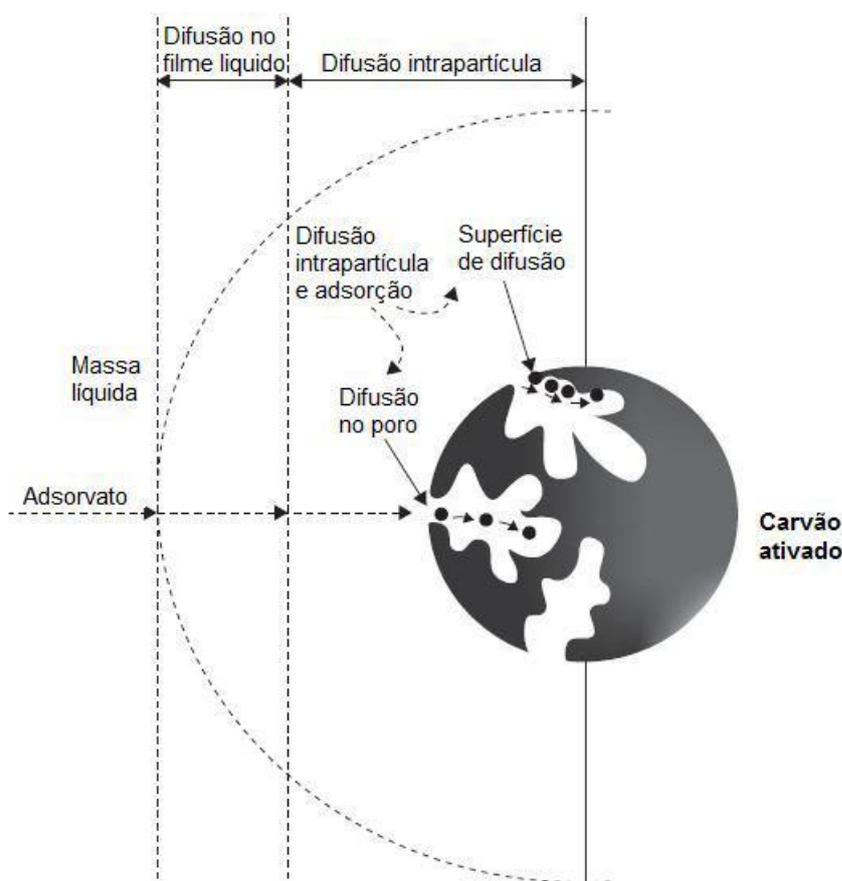
m : Massa do material adsorvente (g)

V : Volume da batelada (L)

A importância de estudar a cinética da adsorção está na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no desenvolvimento dos modelos com base na velocidade de adsorção, na viabilidade da utilização do material como adsorvente. Para processos de adsorção em leito fixo, o estudo da cinética é necessário para o projeto de colunas (Bruno, 2008; Pavan et al., 2004). No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é caracterizada pela transferência de massa externa ou difusão intra-partícula, ou ambos. Segundo Weber & Smith (1986), a cinética de adsorção é dependente da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas.

1. Transporte no seio da solução: Nesta etapa ocorre o envolvimento do adsorvato, através do seio da solução líquida para a camada - limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. Transporte por difusão através da camada limite: É a etapa da difusão externa, nela ocorre o transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;
3. Transporte entre os poros da partícula: Essa etapa é realizada através de uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);
4. Ligação do adsorvato (adsorção): Em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação. Os principais mecanismos de transporte, do adsorvato a uma superfície adsorvente podem ser vistos na Figura 4.3.

Figura 4.3: Principais mecanismos de transporte de um adsorbato em massa líquida para o adsorvente.



Fonte: Çeçen & Aktaş (2012).

Suzuki (1990) complementa citando que os diferentes mecanismos de adsorção podem ocorrer simultaneamente, no entanto, o mecanismo dominante irá depender de alguns fatores, tais como, combinação do adsorbato/adsorvente, das condições de adsorção, como temperatura e concentração. A cinética de adsorção, como já mencionado, descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Sendo a velocidade função das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (Haghseresht et al., 2002). Vários modelos foram estudados para verificar qual é o mecanismo ou a etapa limitante em cada processo de adsorção específico. Dentre os vários modelos cinéticos, serão apresentados neste trabalho: a cinética de pseudo-primeira ordem, a cinética de pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich.

4.3.1 Cinética de pseudo–primeira ordem

Lagergren propôs em 1898 o modelo de cinética para descrever a adsorção em sistemas sólidos-líquidos, conhecido como modelo pseudo–primeira ordem. Esse modelo assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (Ho & Mckay, 1999; HO, 2006). A velocidade de adsorção é determinada por uma expressão de pseudo-primeira ordem, para adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido. Segundo Lognathan et al., (2014), o modelo pseudo-primeira ordem considera de que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios de adsorção livres, indicando que a interação é reversível. O modelo desenvolvido por Lagergren é dado a partir da Equação 4.2.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_{eq} - q_t) \quad (4.2)$$

Onde K_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_{eq} é a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g) ao longo do tempo t (minutos). Após a integração da Equação 4.2 aplicando-se as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$, e rearranjando a equação, têm-se a Equação 4.3 (Modelo pseudo-primeira ordem).

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (4.3)$$

A Equação 4.3 é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida. No entanto, em vários casos a equação de pseudo-primeira ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção, sendo assim a equação é geralmente adequada somente nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (Aksu & Tezer, 2000).

4.3.2 Modelo de pseudo segunda-ordem

Outro modelo desenvolvido para avaliar o mecanismo de adsorção é o pseudo-segunda-ordem. Este modelo considera que a ordem da velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Ho & Mackay, 1999). O modelo pseudo-segunda ordem é baseada na adsorção

química do adsorbato sobre o adsorvente, isto é, que ocorre interações químicas, (Srivastava et al., 2008; Zhou et al., 2014). O modelo não linear de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 4.4 (Ho & Mackay, 1998) considera que a taxa de adsorção está linearmente relacionada ao quadrado do número de sítios de adsorção livre (Melo, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (4.4)$$

Onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segundo ordem ($\text{mg}/\text{min}^{-1}$). Este modelo é aplicável durante todo o processo de adsorção. Integrando, nos mesmos limites da Equação 4.4 a equação pode ser apresentada na forma da Equação 4.5.

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + K_2 \cdot t \quad (4.5)$$

A equação 4.5 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 4.6.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (4.6)$$

Onde K_2 e q_{eq} podem ser obtidos através de (t/q_t) versus t . A velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada pela Equação 4.7.

$$h = K_2 \cdot q_{eq}^2 \quad (4.7)$$

4.3.3 Modelo Elovich

Para representar também a cinética de adsorção, outro modelo desenvolvido foi o de Elovich, que tem sido utilizado para descrever a cinética de adsorção química, pois é baseado no mecanismo de reação de segunda ordem e é apropriado para superfícies heterogêneas (Zhou et al., 2014). O modelo considera que as superfícies sólidas são energeticamente heterogêneas e que nem a dessorção, nem a interação entre as espécies adsorvidas podem afetar a cinética de adsorção em uma cobertura de superfície baixa (Gupta & Bhattacharyya, 2011). Conforme Ho (2006), o modelo de Elovich é útil na descrição da quimiossorção de gases em superfícies

sólidas sem a dessorção de produtos e, recentemente, tem sido utilizada para representar processos de adsorção de poluentes em meio líquido. O modelo de Elovich é mostrado na Equação (4.8).

$$\frac{d_{qt}}{dt} = a e^{-c_{qt}} \quad (4.8)$$

Onde “ a ” e “ c ” são constantes da equação 4.8 sendo a a taxa de adsorção inicial e c constante de dessorção. Quando, $qt = 0$, temos que dqt/dt aproxima-se de a . A integração da Equação 4.8 em um instante inicial para um “ t ” qualquer resulta na Equação 4.9.

$$q_t = \left(\frac{1}{c}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{c}\right) \ln t_0 \quad (4.9)$$

Onde $t_0 = 1/ac$, quando $t_0 \ll t$ esta equação é simplificada e sua validade é verificada pelo gráfico de q_t vs $\ln(t)$ a partir da Equação 4.10.

$$q_t = \left(\frac{1}{c}\right) \ln(t) + \left(\frac{1}{c}\right) \ln ac \quad (4.10)$$

Segundo Fernandes, (2005), o parâmetro c da equação de Elovich aponta o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, e também é relatada como a extensão da cobertura da superfície. A partir dos coeficientes angular e linear desta reta (Equação 4.10), são obtidas as constantes “ a ” e “ c ” da equação de Elovich. Para este modelo de cinética de adsorção, define-se o fator de aproximação do equilíbrio (R_E), de acordo com Wu et al., (2009). O parâmetro R_E é de grande importância, pois representa o caráter da curva cinética de sistema de adsorção segundo o modelo discutido. A equação para R_E é obtida quando utilizamos a Equação 4.10 em um tempo de referência (t_{ref}), e desse modo, a Equação 4.10 torna-se Equação 4.11.

$$q_{ref} = \left(\frac{1}{c}\right) \ln(t_{ref}) + \left(\frac{1}{c}\right) \ln ac \quad (4.11)$$

Onde q_{ref} é a capacidade de adsorção no tempo mais longo de operação, t_{ref} . Subtraindo a equação 4.10 pela Equação 4.11, temos a Equação 4.12.

$$q_t - q_{ref} = \left(\frac{1}{c}\right) \ln\left(\frac{t}{t_{ref}}\right) \quad (4.12)$$

Dividindo os dois lados da Equação 4.11 por q_{ref} .

$$\frac{q_t}{q_{ref}} = \left(\frac{1}{q_{ref} c}\right) \ln\left(\frac{t}{t_{ref}}\right) + 1 \quad (4.13)$$

A Equação 4.13 é conhecida como equação adimensional de Elovich, de onde se define o fator e aproximação do equilíbrio.

4.3.4 Cinética da difusão intra-partícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intra-partícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (Ho & Mackay, 1998). Neste caso, a adsorção seria dada por Equação simplificada (Equação 4.14).

$$q_t = K_{ip} t^{1/2} \quad (4.14)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é determinada através da linearização da curva $q_t = f(t^{1/2})$. Tais gráficos podem apresentar multi-linearidade, apontando a existência de duas ou mais etapas que determinam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual, onde a difusão dentro da partícula é dita etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final. Na etapa final (equilíbrio), a concentração do adsorbato está extremamente baixa na solução, e logo a difusão dentro da partícula começa a diminuir (Chen et al., 2003). A Equação 4.13 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (K_{ip}).

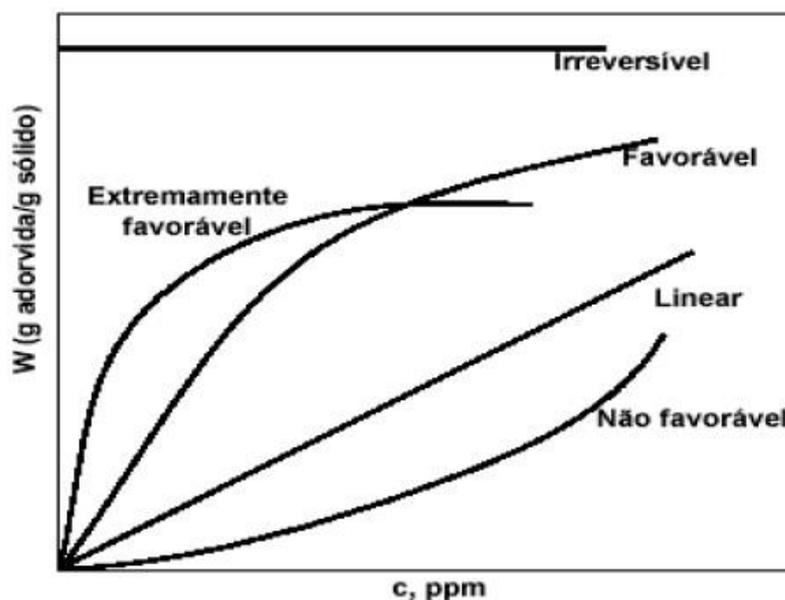
4.4 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que mostram a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície de adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto. Na adsorção, o pH, a temperatura e principalmente o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (Barros & Arroyo, 2000). As isotermas de adsorção indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação de líquido (Vasques, 2008).

Algumas formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 4.4. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (Barros & Arroyo, 2000).

Figura 4.4: Isotermas de adsorção.



Fonte: MacCabe et al., (1993).

Uma isoterma de adsorção descreve a quantidade de substâncias adsorvidas por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e), em solução a uma dada temperatura. O equilíbrio é atingido quando a quantidade de soluto adsorvido sobre o

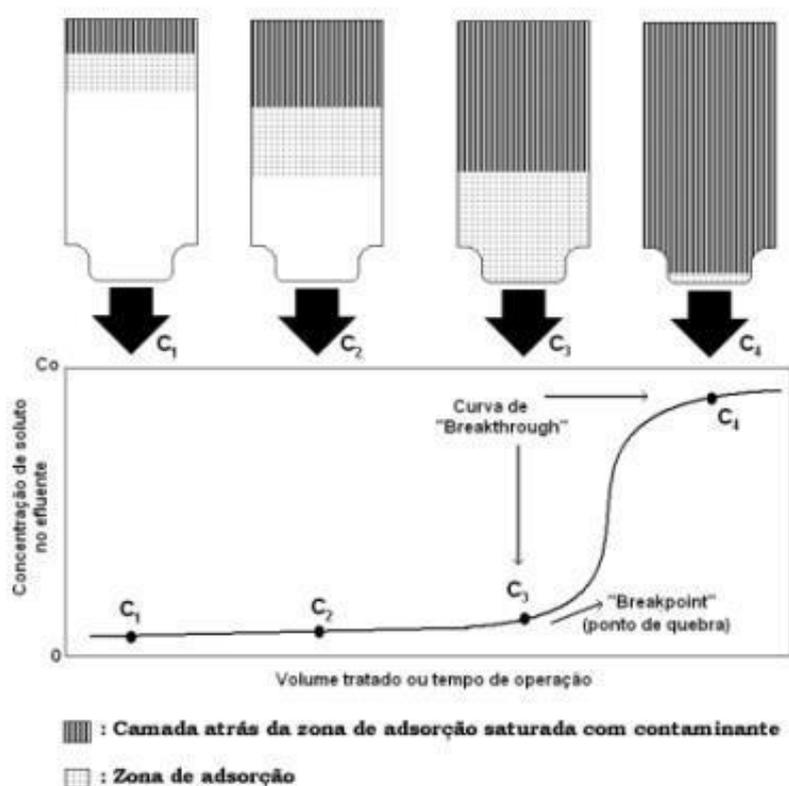
solvente é igual à quantidade dessorvida. Quando o equilíbrio é estabelecido, as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida permanecem constantes. A condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio (Allen, 2003). A massa retida por unidade de massa de matéria adsorvente (q_{eq}) no equilíbrio é obtida em reatores do tipo batelada e calculada através de um balanço de massa de acordo com a Equação 4.15.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (4.15)$$

Em que: C_{eq} é a concentração final do adsorbato em solução no equilíbrio ($mg L^{-1}$). V é o volume da batelada (L) em massa do material adsorvente (g). A análise dos dados da isoterma é importante para desenvolver uma equação que represente realmente os resultados, e que possa ser usada para propósitos de dimensionamentos de sistemas de remoção do adsorbato (equipamentos) (Bruno, 2008).

4.5 Adsorção em coluna de leito fixo

Durante o processo de adsorção em coluna de leito fixo, o adsorbato a ser tratado passa através de um leito empacotada a uma taxa de fluxo constante. Sistemas em leito fixo são frequentemente mais econômicos, e são amplamente aplicados em diversos campos, onde alguns deles são: descoloração de óleo vegetal e mineral e purificação de proteínas, e remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos (Treybal, 1955). O comportamento de troca em leito fixo é baseado nas zonas de transferências de massa. O acompanhamento da forma das zonas é realizado através da monitoração da concentração do efluente na saída da coluna de troca. Damos o nome de curva de ruptura à curva que representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito, sendo esta apresentada na Figura 4.5.

Figura 4.5: Curva de *Breakthrough*.

Fonte: Ramalho (1983).

A figura 4.5 mostra uma curva de saturação ou, “*breakthrough*” onde o eixo das abcissas corresponde à duração de fluxo através da coluna e o da ordenada corresponde à concentração de efluente. No ponto C_1 , o efluente de saída está praticamente isento de soluto, sendo, portanto, adsorvido ao percorrer toda a coluna. Nesse momento, a camada superior do leito está quase saturada e, por esse motivo, a adsorção ocorre em uma estreita zona de adsorção de transferência de massa (ZTM) com mudança rápida na concentração. À medida que o efluente percorre o leito, a zona de adsorção vai se movendo para baixo, similar a uma onda, mas com uma taxa bem mais lenta que a velocidade linear do fluido através da coluna (Ahamad & Jawed, 2011). Em um dado momento, metade do leito está praticamente saturado com os poluentes, contudo o efluente de saída continua com a concentração extremamente baixa (ponto C_2). Quando a ZTM atingir o fundo do leito e a concentração do efluente começar a aumentar sensivelmente nesse ponto dizemos que o ponto de quebra ou “*breakpoint*” atingiu o sistema (ponto C_3). Neste momento, a concentração no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa através do fundo do leito. Neste ponto, a concentração de saída (C_s) do efluente fica quase igual ao valor da concentração de entrada (C_0) chegando ao ponto C_4 . Conforme Peruzzo (2003), a partir deste ponto, ocorrerá pouca adsorção, já que o leito está

praticamente saturado, ou seja, o efluente que sai tem quase a mesma concentração do que entra. Metcalf & Eddy (2003) sugerem o cálculo da área acima da curva de ruptura, que representa a massa de adsorvato adsorvido na coluna, a Equação 4.16.

$$q = \frac{x}{m} = \int_{V_0}^{V_s} (C_0 - C_s) dV \quad (4.16)$$

Onde: V_0 e V_s são respectivamente, o volume inicial e o volume do ponto de saturação. E C_0 é a concentração inicial e C_s é a concentração da exaustão. A quantidade de poluente adsorvido até o ponto de ruptura pode ser estimada utilizando a mesma equação acima, porém substituindo o volume e a concentração de saturação pelo volume de ruptura (V_b) e a concentração de ruptura (C_b). Geralmente, o ponto de ruptura de uma coluna é definido arbitrariamente, considerando como 5% da concentração inicial. Esse ponto também pode ser determinado pela concentração máxima permitida na legislação de um determinado poluente em determinado efluente (Gupta et al., 1997). O completo esgotamento da coluna é indicado pelo ponto de exaustão ($C/C_0 = 1$). Segundo Metcalf & Eddy (2003), o encerramento da operação de uma coluna acontece quando a mesma atinge a curva de ruptura. Alguns parâmetros influenciam diretamente na forma da curva de ruptura, tais como, natureza do equilíbrio de adsorção, velocidade do fluido, concentração de soluto na alimentação, altura do leito e outros. Usualmente, o parâmetro tempo de ruptura (*breakthrough time*) diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (Vijayaraghavan et al., 2005; Sousa et al., 2010). A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorbato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Sendo esta região onde ocorre a maior parte da transferência de massa (Nascimento et al., 2014). Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de troca.

O comportamento de troca em um leito fixo é baseado pelas zonas de transferência de massa, sendo inicialmente predominante na entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Inicialmente, o sólido não contém o adsorvato. A concentração do adsorbato na fase fluida decresce exponencialmente com a distância até chegar a praticamente zero, antes de alcançar o final do leito. Com o passar do tempo, o sólido próximo à entrada da coluna se encontra saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. Em

decorrência destes fatos, tem-se que o processo de adsorção é restrito, preferivelmente, a uma região limitada do leito, a qual, dentro de um curto período de tempo após o início do processo, flui progressivamente a uma taxa constante (Geankoplis, 1993).

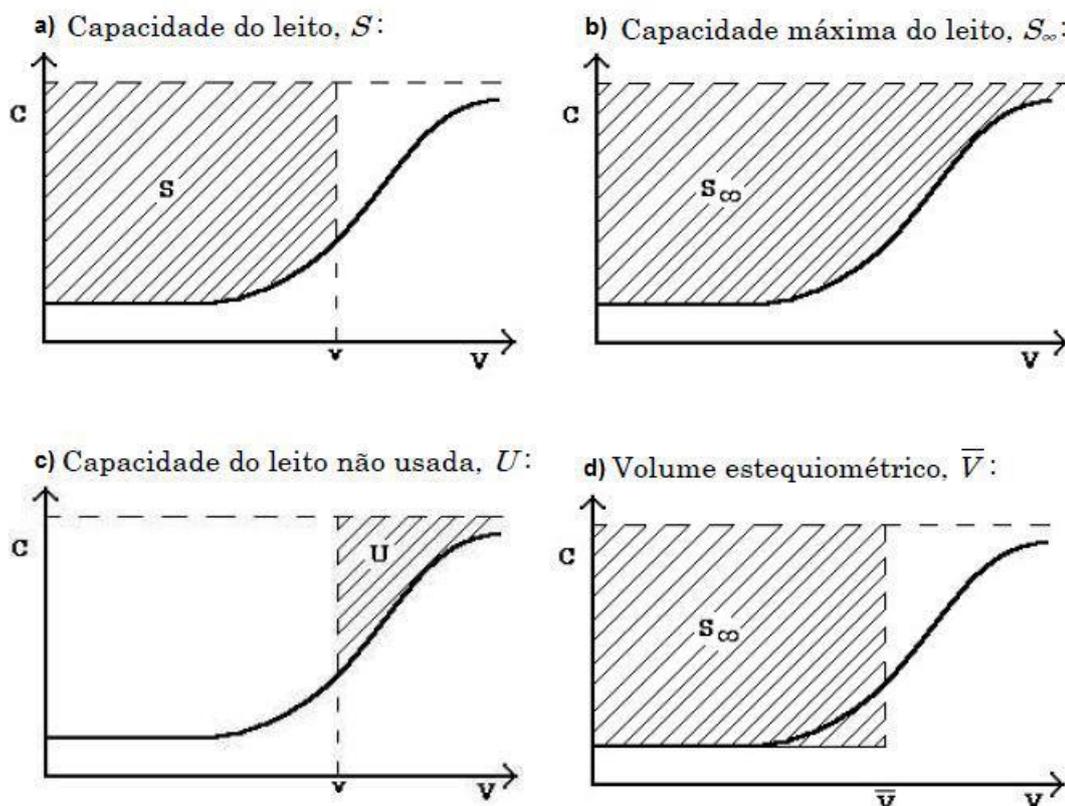
No balanço de massa em termos globais a quantidade de soluto que entra na coluna, menos a quantidade que sai, é igual à quantidade de soluto acumulada na coluna de leito fixo. Considerando esse balanço de massa das curvas de ruptura é possível calcular a área sob a curva, determinando assim a capacidade do leito, a capacidade não usada e o volume estequiométrico (Tavares, 2007). Na Figura 4.4 as curvas de ruptura estão apresentadas em termos de concentração de soluto na fase líquida C em função do volume V . A área rachurada (S), na Figura 4.6, expressa a capacidade do leito e pode ser calculada conforme a Equação 4.17.

$$S = \int_0^{V_s} (C_0 - C_s) dV \quad (4.17)$$

O máximo valor de adsorvato acumulado é comumente obtido para grandes volumes de efluente (V_∞). A Equação 4.18 mostra a capacidade máxima do leito representada pela área rachurada (S_∞).

$$S_\infty = \int_0^\infty (C_s - C_0) dV = \int_{C_0}^{C_s} V dC \quad (4.18)$$

Figura 4.6: As curvas de ruptura estão apresentadas em termos de concentração de soluto na fase líquida C em função do volume V .



Fonte: Cerutti (2007).

4.6 Metodologia

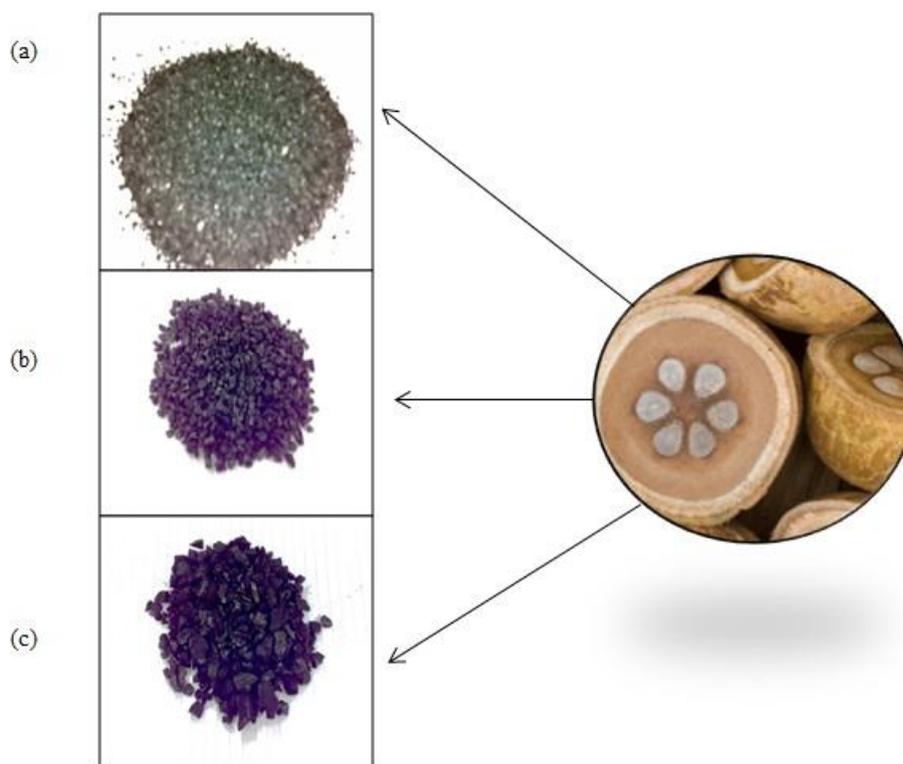
O estudo da adsorção foi realizado em três etapas distintas: caracterização dos carvões ativados (carvão ativado vegetal e animal), adsorção em batelada e adsorção em coluna de leito fixo, essa sequência será a mesma abordada no trabalho.

4.6.1 Caracterização dos carvões ativados

Foram utilizados dois tipos de carvão ativado comerciais, sendo um de origem vegetal proveniente da casca de coco de babaçu, da empresa Peixe Bello e o outro de origem animal (osso de boi) da Bonachar. A escolha dos carvões ativados utilizados foi testar carvões de material precursor diferente, sendo um de origem vegetal e outro de origem animal. Ambos os carvões foram caracterizados através da isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com

transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios x (DRX). O primeiro determina a área superficial dos adsorventes e os outros caracterizam os sólidos a partir da sua estrutura. Espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos usando um equipamento Perkin Elmer, na região de 400-4000 cm^{-1} , usando partilhas de KBr. Difratoogramas de raios-X (DRX) das amostras foram obtidos usando um aparelho Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, com passo de $0,03^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5 s. A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) Marca Fei, modelo quanta 600 FEG. O MEV proporciona nítidas imagens dos sólidos, permitindo estudar a estrutura microcristalina, e o EDS permite identificar o sólido mapeando distribuição dos elementos químicos presentes. Outra análise de grande importância foi a BET (Brunauer, Emmett e Teller), que permite quantificar a área superficial dos sólidos através da adsorção e dessorção do gás nitrogênio. Para tal, foi utilizado um analisador BET da marca quantachrome nova win versão 11.02. As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os carvões ativados utilizados.

Figura 4.7: Carvões ativados de origem vegetal em diferentes granulometrias: (a) 1,40 mm, (b) 2,360 e (c) 6,00 mm.



Fonte: o autor.

Figura 4.8: Carvões ativados de origem animal em diferentes granulometrias - (a) 0,61 mm e (b) 1,50 mm.



Fonte: o autor.

4.6.2 Adsorção em batelada

Com o objetivo de estudar a adsorção com as variáveis temperatura e granulometria, além de testar o efluente real e sintético, foi feito o estudo da adsorção em batelada. O estudo envolveu ambos os carvões (vegetal e animal).

4.6.2.1 Cinética de adsorção

Para os experimentos de cinética de adsorção foram avaliados os seguintes parâmetros: granulometria do carvão ativado, temperatura e tipo do carvão ativado. Os experimentos foram realizados em mesa agitadora com controle de temperatura e agitação. As condições fixas estão na Tabela 4.2.

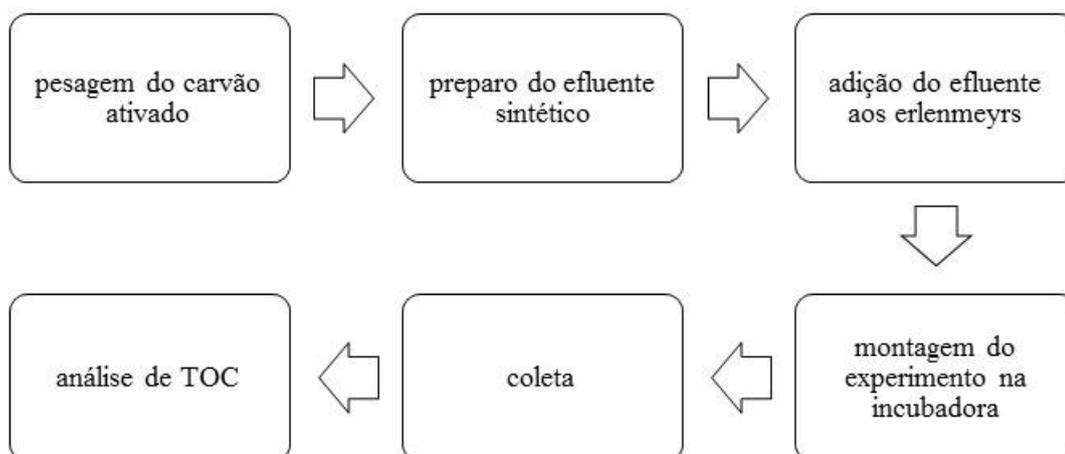
Tabela 4.2: Condições da cinética de adsorção.

Dados	Condições fixas da cinética de adsorção
Massa do carvão ativado	5 g
Rotações por minuto (RPM)	120
Tempo total da cinética	1 hora
Tempo de coleta de amostra	10 minutos
Volume da amostra	100 mL

Fonte: o autor.

Os carvões eram pesados e logo em seguida vedados, de modo não adsorverem algum poluente que por ventura esteja no ar. Após a pesagem, o efluente a ser tratado já previamente preparado, era adicionado e disposto na mesa agitadora a cada erlenmeyer com 100 mL de amostra. A cada 10 minutos, uma amostra de cerca de 40 mL era removida, acondicionada em *vials* e guardadas na geladeira para posterior análise de TOC através do total organic analyzer COT – Vcph da shimadzu. A metodologia do procedimento experimental está representada na Figura 4.9.

Figura 4.9: Metodologia da cinética de adsorção.



Fonte: o autor.

Para a realização do estudo da cinética de adsorção foram testados 3 níveis de temperatura (25°C, 37°C e 50°C) e 3 níveis de granulometria de carvão vegetal (1,40 mm, 2,360 mm e 5,50 mm), 2 níveis de granulometria para o carvão animal (0,61 mm e 1,50 mm). Os

modelos cinéticos avaliados foram: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. As equações linearizadas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Equações linearizadas dos modelos cinéticos.

Modelo	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$
Elovich	$q_t = \left(\frac{1}{c}\right) \ln(t) + \left(\frac{1}{c}\right) \ln ac$

Fonte: O autor.

Em que:

- q_t e q_e são as capacidades de adsorção em um tempo, t , e no equilíbrio.
- k_1 e k_2 são as constantes de taxa dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.
- α e c , são as constantes do modelo de Elovich, sendo α a taxa inicial de adsorção.

A validade dos modelos cinéticos é dada através da função erro (Equação 4.19), que é baseada no desvio-padrão normalizado.

$$\text{Erro}(\%) = \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{mod}}}{q_{\text{exp}}} \right]^2}{N - 1}} \times 100 \quad (4.19)$$

Onde q_{exp} e q_{mod} são as capacidades de adsorção experimental e do modelo, respectivamente, e N é o número de pontos experimentais.

4.6.2.2 Estudo do mecanismo de adsorção

Os modelos cinéticos estudados são de grande utilidade na descrição da capacidade de adsorção em diferentes tempos experimentais, no entanto, não são capazes de determinar a etapa que controla o processo da adsorção. Para realizar este estudo foram testados três modelos são eles: difusão inter-partícula, difusão intra-partícula e o modelo de Boyd. Segundo o modelo

de difusão inter-partícula a difusão inter-partícula é a etapa que controla a taxa de adsorção, sendo ainda considerado que a maioria das partículas apresenta-se na forma esférica (Lognathan et al, 2014). A equação 4.20 mostra o modelo de difusão inter-partícula.

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_p^2}\right) \quad (4.20)$$

Onde temos: q_t/q_e maior que 0,7 a Equação 4.20 tem um desvio menor do que 2% da solução completa. Para as regiões de tempos longos um gráfico de $\ln(1 - q_t/q_e)$ versus t deve ser linear com inclinação $-\pi^2 D_c / r_p^2$ e intercessão $\ln(6/\pi^2)$. Após a obtenção do coeficiente angular desta reta é possível calcular o valor da constante de tempo de difusão, D_c / r_p^2 (s^{-1}), e também, verificar a similaridade dos dados experimentais com o modelo. Também pode-se obter os valores da difusividade a partir do parâmetro do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, dessa forma a difusividade pode ser determinada pela Equação 4.21 (Melo, 2015).

$$k_1 = 15 \frac{D_c}{r_p^2} \quad (4.21)$$

Se a difusão inter-partícula é a etapa controladora da adsorção, então os valores difusividade calculados pelo modelo inter-partícula e o modelo pseudo-primeira ordem deverá estar em conformidade (Loganathan et al., 2014). O outro modelo utilizado para descrever o mecanismo de adsorção, foi o intra-partícula (Equação 4.22).

$$q_t = k_{ip} t^2 + C \quad (4.22)$$

Onde k_{ip} ($mg/g \cdot min^{0.5}$) é a constante de taxa de difusão intra-partícula e C é uma constante que fornece uma medida da espessura da camada externa, ou seja, quanto maior o valor de C maior será a espessura da camada (Hameed et al., 2008). O último modelo utilizado para descrever o mecanismo de adsorção é o modelo de Boyd (Equação 4.23) (Loganathan et al., 2014).

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad (4.23)$$

Onde $F = q_t/q_e$ é a fração adsorvida em diferentes tempos t , e Bt é uma função de F . O valor de Bt pode ser obtido pelas equações 4.24 e 4.25.

$$\text{Para } F > 0,85: \quad \mathbf{Bt} = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (4.24)$$

$$\text{Para } F < 0,85: \quad \mathbf{Bt} = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)} \right)^2 \quad (4.25)$$

A análise é realizada através do gráfico de “ Bt ” versus “tempo”, se o gráfico é linear e passa através pela origem, então podemos dizer que a difusão controla a taxa de transferência de massa. Porém, se o gráfico é não linear ou linear sem passar pela origem, então podemos concluir que a difusão no filme ou reação química tem participação na taxa de adsorção (Loganathan et al., 2014; Hameed et al., 2008).

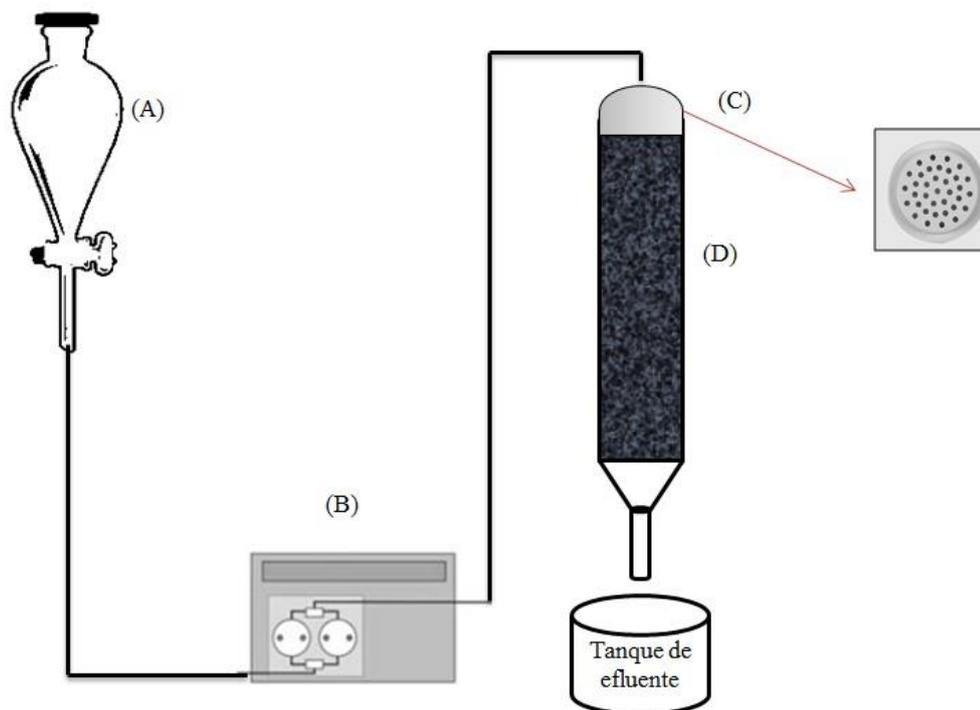
4.6.3 Preparo do efluente sintético

O efluente sintético foi feito a partir de NaCl (1000 mg L^{-1}) e três orgânicos são eles: xileno (10 mg L^{-1}), n – heptano (10 mg L^{-1}) e o fenol (200 mg L^{-1}) que foram adicionados em água destilada em seguida misturados lentamente, até torna-se uma solução homogênea, de forma a garantir um efluente sintético com TOC em torno de 145 mg L^{-1} .

4.6.4 Adsorção em leito fixo

Para o tratamento do efluente através da adsorção, foi utilizada uma coluna de leito fixo de vidro preenchido com carvão ativado, com o objetivo de tratar a água produzida. A alimentação foi feita na parte superior da coluna através de uma bomba peristáltica, permitindo o controle da vazão. Ainda na parte superior da coluna irá conter uma placa de distribuição, com o objetivo de evitar caminhos preferenciais do efluente na coluna, favorecendo o escoamento uniforme do fluido. A coluna foi recheada com carvão ativado da casca do coco do babaçu na granulometria de $2,360 \text{ mm}$. A massa de carvão foi de $35,582 \text{ g}$ e foram testadas duas vazões $0,4 \text{ mL s}^{-1}$ e $0,8 \text{ mL s}^{-1}$. A Figura 4.10 mostra um esquema simples da coluna de adsorção utilizada no trabalho e seus componentes.

Figura 4.10: Esquema simplificado do processo de adsorção estudado. (A) funil de separação de, (B) bomba peristáltica, (C) dispersor e (D) coluna de adsorção.



Fonte: o autor.

O efluente a ser tratado é colocado no funil de separação que funciona como um tanque de efluente, este é bombeado para a coluna de adsorção (Figura 4.10), através de uma bomba peristáltica a uma vazão constante, o efluente percorre toda a coluna por gravidade lentamente até sua completa exaustão. Para a determinação do TOC do efluente da saída da coluna e posterior montagem das curvas de *breakthrough*, foram coletadas alíquotas (cerca de 40 mL) e acondicionadas em seus *vials* a cada 1 hora de trabalho da coluna, visto que o tempo para sua completa exaustão é longo. A amostra sem tratamento (branco), também foi coletada no tempo zero, ou seja, sem adsorção.

4.6.5 Padronização do leito fixo de carvão ativado

Com o objetivo principal de caracterizar o leito de carvão ativado estudado no presente trabalho, foi realizado o processo de peneiramento através de uma série de peneiras Tyler de acordo com as normas da NBR 7181 de dezembro de 1984 (ABNT, 1984). A análise granulométrica foi feita com as três amostras de carvão ativado granular através de ensaio de peneiramento durante 20 minutos. A partir desse processo, obteve-se a curva granulométrica.

4.6.6 Planejamento experimental

Assim como na etapa da filtração, na etapa da adsorção também foi feito um planejamento central, com o objetivo de avaliar os parâmetros temperatura e granulometria em conjunto. Dessa forma foi elaborado um planejamento 2^2 para os dois carvões ativados estudados, porém de formas diferentes. O planejamento experimental para o carvão ativado vegetal, foi um 2^2 com triplicata no ponto central, já para o carvão ativado animal foi feito também um 2^2 , em duplicata. As Tabelas 4.4 e 4.5 representam o planejamento de forma codificada para os carvões ativados vegetal e animal, respectivamente.

Tabela 4.4: Planejamento fatorial 2^2 do carvão ativado de origem vegetal.

Corrida	Temperatura (°C)	Granulometria (mm)	q_e (mg/g)
1	-	+	2,29
2	+	+	2,4
3	-	-	2,6
4	+	-	2,8
5	0	0	2,75
6	0	0	2,74
7	0	0	2,735

Fonte: o autor.

Tabela 4.5: Planejamento fatorial 2^2 do carvão ativado de origem animal.

Corrida	Temperatura (° C)	Granulometria (mm)	q_e (g/mg)
1	-	+	1,02
2	+	+	1,32
3	-	-	1,07
4	+	-	1,40
5	-	+	1,0
6	+	+	1,34
7	-	-	1,09
8	+	-	1,42

Fonte: o autor.

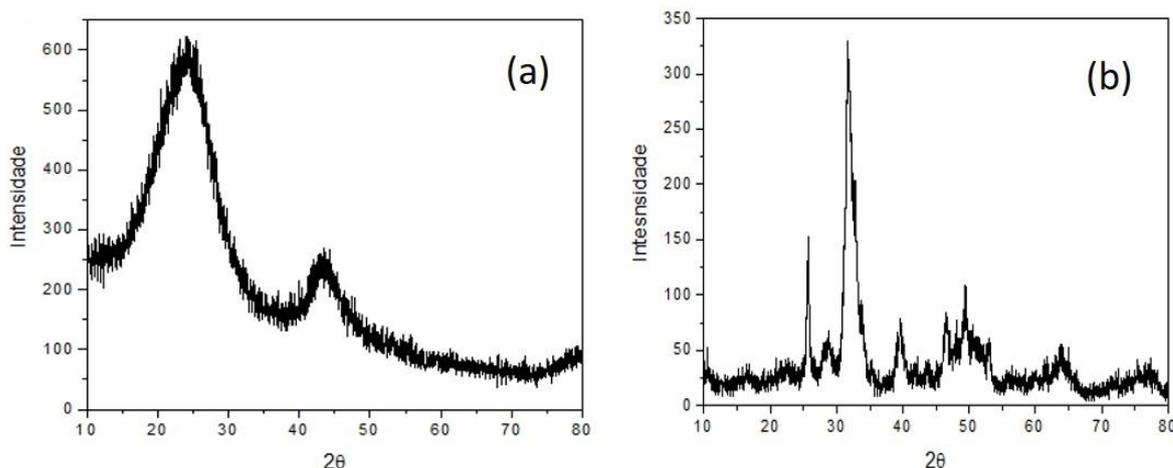
4.7 Resultados e discussão

Serão apresentados os resultados dos estudos referentes a adsorção em batelada e em leito fixo. Também serão apresentados os resultados da caracterização dos carvões ativados avaliados (CAV e CAO).

4.7.1 Caracterização do carvão ativado de osso de boi e carvão vegetal

Foram feitas algumas análises com o objetivo de caracterizar os adsorventes estudados. Para tal foram feitas as análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura), BET (Brunauer, Emmett, Telle), difratograma de raios – X, Análise de Infravermelho FTIR. As Figuras 4.11a e 4.11b mostram os difratogramas de raio – X, para o CAV e o CAO, respectivamente.

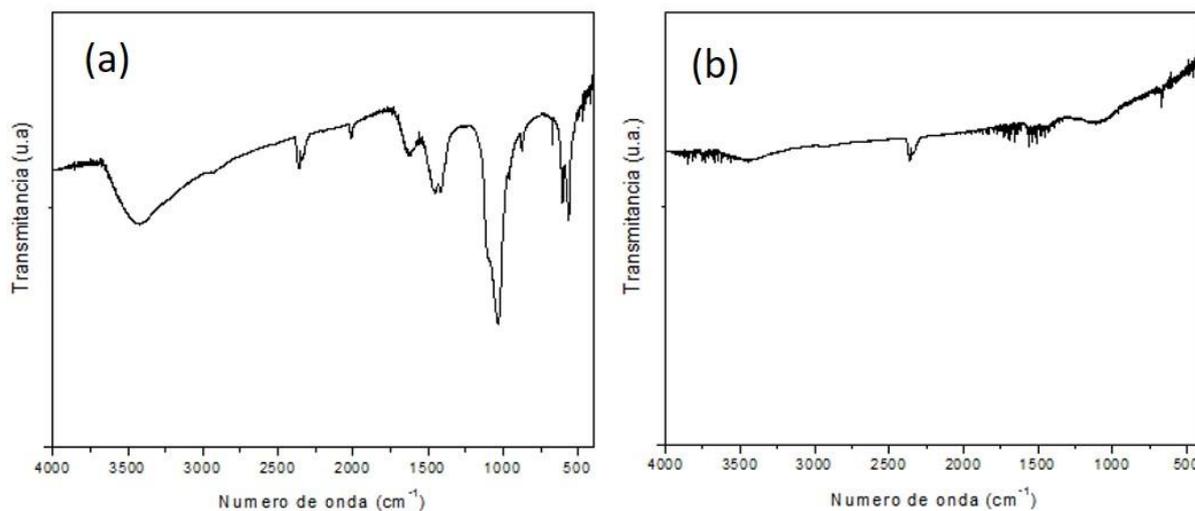
Figura 4.11: Difratogramas de raios-X das amostras de (a) carvão ativado vegetal e, (b) carvão ativado de osso bovino.



Fonte: o autor.

O difratograma da Figura 4.11a (CAV) apresenta duas bandas (24.80° e 44.60°) típicas de material amorfo e características de material carbonáceo (Castro et al., 2009; Barroso-Bogeat et al., 2015), tendo em vista que o carvão ativado é constituído basicamente de uma base gráfitica (carbono), enquanto que a Figura 4.11b apresenta um difratograma característico do material hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] (Cazetta et al., 2014; Tovar-Gómez et al., 2013) o qual é o principal componente de carvões de ossos (Brundavanam et al., 2013). Caracterizando uma estrutura cristalina. As Figuras 4.12a e 4.12b mostram, respectivamente, as análises de Infravermelho (FTIR), para o carvão ativado de origem animal e o de origem vegetal.

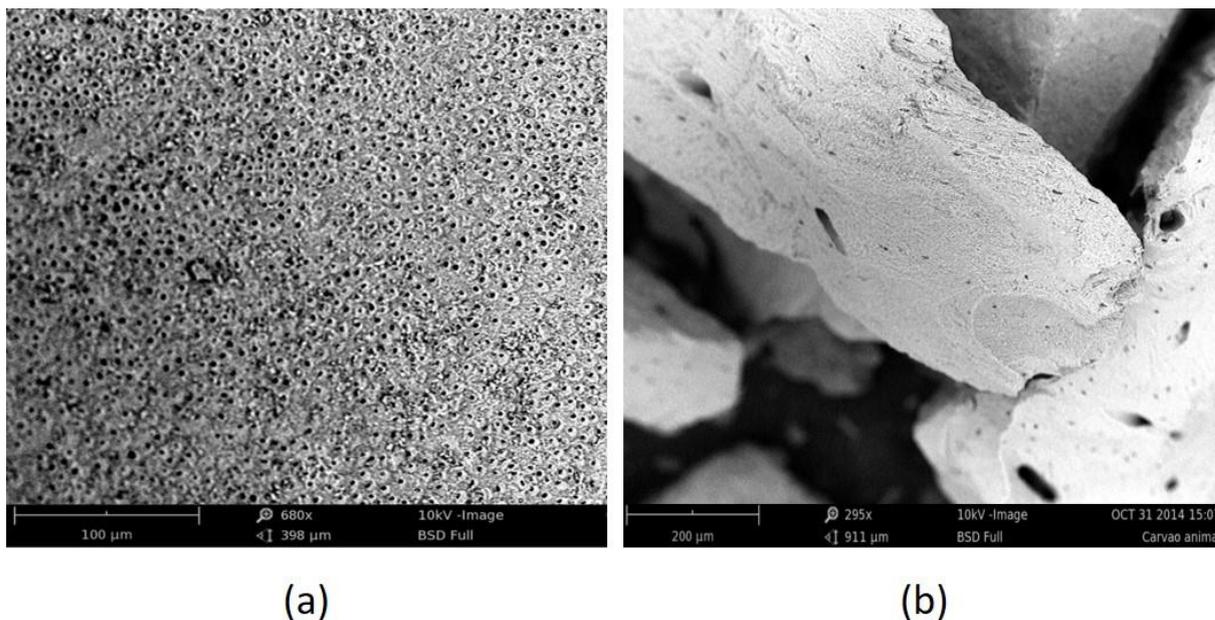
Figura 4.12: Análise de Infravermelho (FTIR) das amostras de (a) carvão ativado de osso bovino e (b) carvão ativado vegetal.



Fonte: o autor.

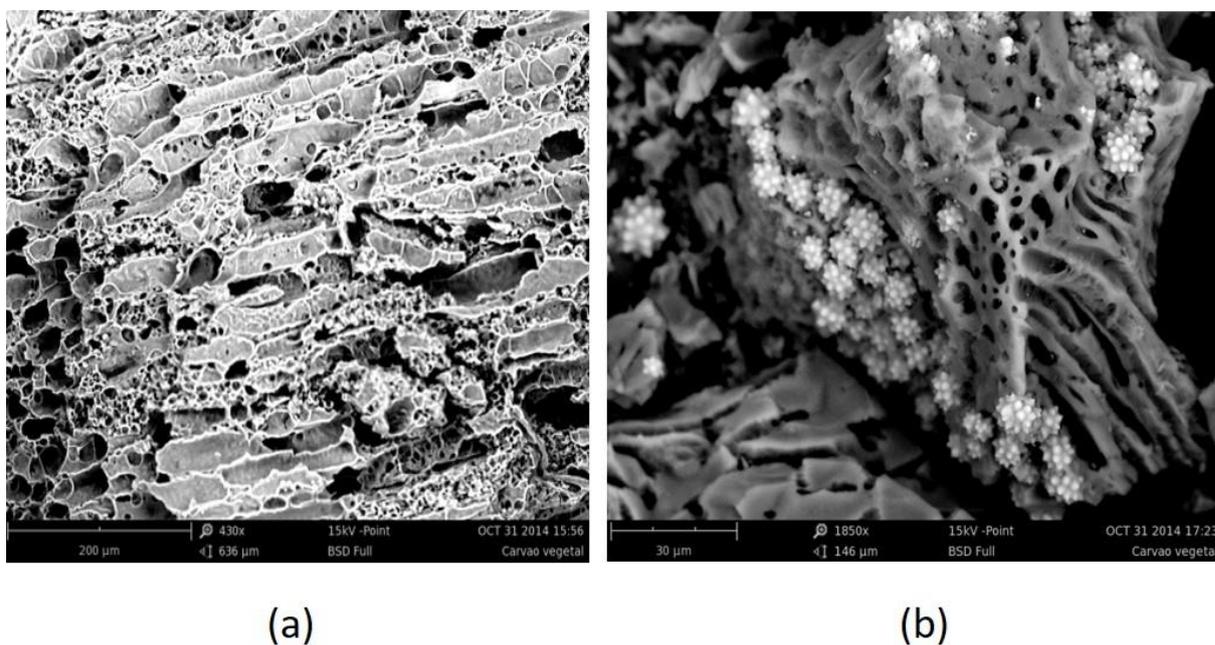
A Figura 4.112 apresenta os espectros vibracionais de FTIR das amostras de (a) CAO e (b) CAV. As principais bandas que caracterizam a presença da estrutura da hidroxiapatita no CAO (Figura 4.10a) estão localizadas em 1030 cm^{-1} ($-\text{PO}_4^{3-}$) e a 600 cm^{-1} (Ca^{2+}) (Bennett & Abram, 1957; Choy et al., 2005; Rao et al., 2009; Lurtwitayapont, 2010). Para amostra de CAV (Figura 4.10b), praticamente não há presença de bandas no espectro de infravermelho, o que indica que os grupos funcionais presentes no precursor original (casca de coco de babaçu) foram eliminados após o processo de carbonização para obtenção do carvão ativado (Foletto et al., 2013). As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam as microscopias do carvão ativado de osso bovino e o de casca de coco de babaçu, respectivamente.

Figura 4.13: Microscopia do carvão ativado de osso bovino – (a) 680x e (b) 295x.



Fonte: o autor.

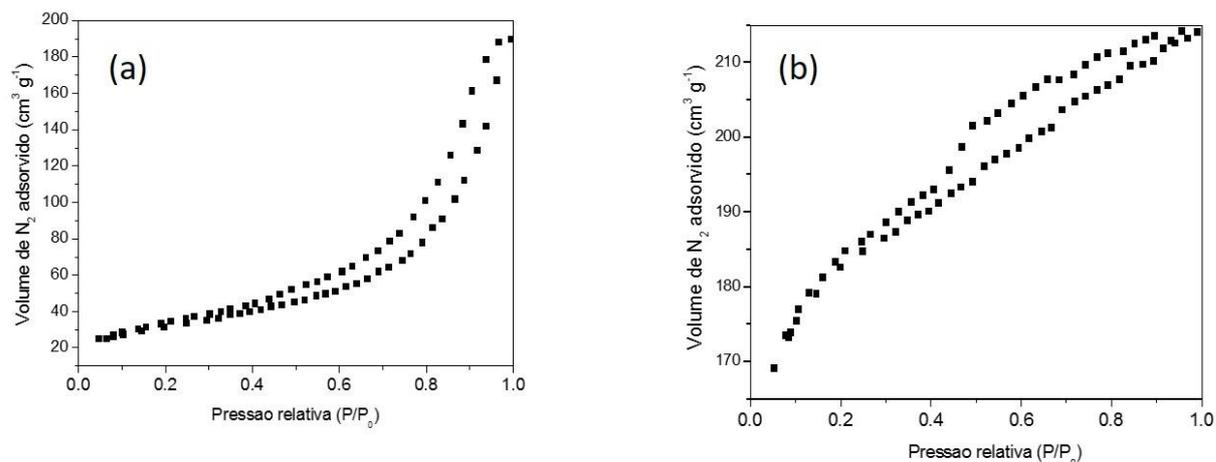
Figura 4.14: Microscopia do carvão ativado vegetal (a)430 x e (b) 1850x.



Fonte: O autor.

Apesar de perceptível a presença de poros nos dois carvões estudados, CAV apresenta uma estrutura de maior porosidade quando comparado ao carvão ativado de osso bovino, permitindo uma melhor performance da adsorção dos contaminantes. As figuras 4.15a e 4.15b mostram as isotermas de adsorção/dessorção para o CAO e CAV, respectivamente.

Figura 4.15: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (isotermas de BET) para as amostras (a) CAO e (b) CAV.



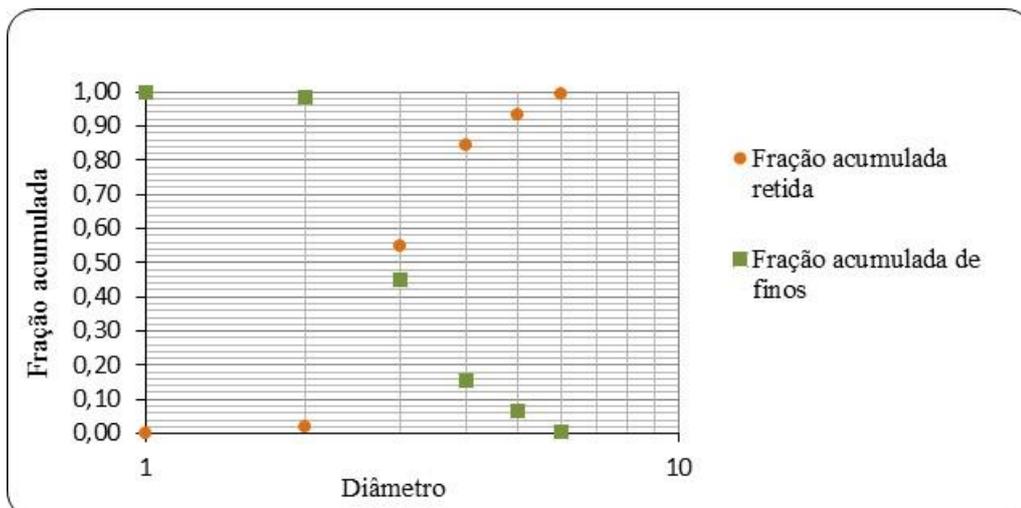
Fonte: o autor.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras CAO e CAV são apresentadas na Figura 4.15 a e 4.15b, respectivamente. É possível ver a presença de um *loop* de histerese de adsorção/dessorção que prova a natureza mesoporosa de ambos os materiais. Dessa forma, essas estruturas contendo mesoporos são muito interessantes para fins de adsorção. A área superficial obtida para a amostra de carvão de osso foi de 109 m²/g, enquanto que para a amostra de carvão vegetal foi de 555 m²/g (5 vezes maior que o CAO). Essa maior área superficial confirma a superioridade do CAV em relação ao CAO, pois quanto maior a área superficial melhor será a capacidade de adsorção. A menor área superficial do CAO está associada diretamente a sua estrutura cristalina já discutida anteriormente na Figura 4.11b.

4.7.2 Caracterização do leito fixo de carvão ativado vegetal

Os resultados da padronização do leito de carvão ativado vegetal podem ser vistos nas figuras 4.16 a 4.18 que mostram as curvas granulométricas. A partir das curvas é possível determinar a granulometria para as 3 amostras de carvão ativado. A figura 4.16 apresenta a curva granulométrica do CAV de tamanho menor.

Figura 4.16: Curva granulométrica do carvão ativado de menor granulometria.



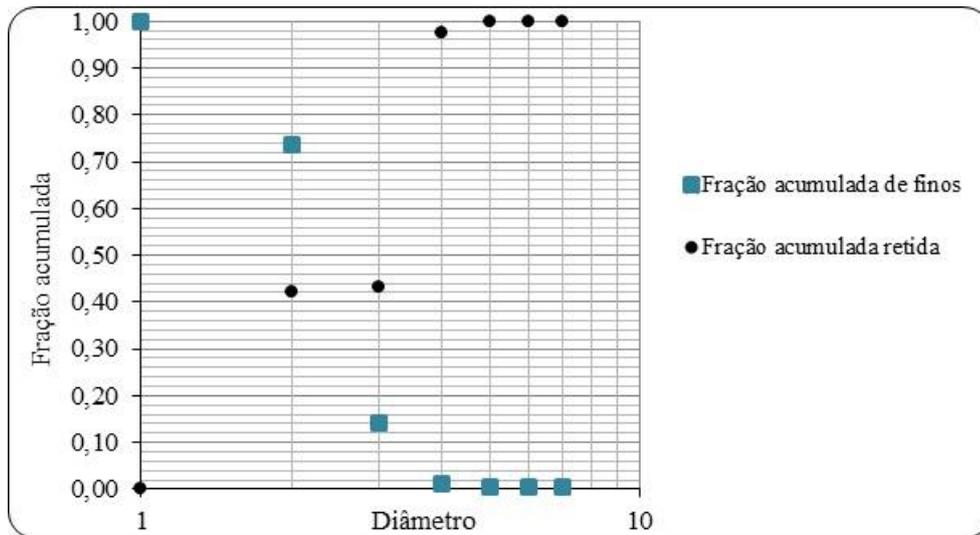
Fonte: o autor.

De acordo com o gráfico semilogarítmico da Figura 4.16, cujos pontos representam: em ordenadas, em porcentagem a massa dos grãos ou partículas de dimensões inferiores às indicadas por seus logaritmos, nas abscissas. A escala das ordenadas é crescente, de baixo para cima e das abscissas cresce a partir da esquerda. Ainda de acordo com a figura 4.16 a faixa granulométrica e a norma ABNT 6502/95 que classifica a nomenclatura das partículas, o carvão ativado granular de granulometria fina se encontra na faixa de seixos a pedregulho. Da Figura 4.16 também são extraídos o D10 e o D60, que respectivamente representam o diâmetro efetivo correspondente a 10% em peso total de todas as partículas menores que ele e 60% em peso total de todas as partículas menores que ele. O carvão ativado apresentou uma granulometria uniforme ($U = 1,39$), sendo determinado através da Equação 4.26.

$$U = D60/D10 \quad (4.26)$$

Podemos dizer que o leito fixo preenchido com o carvão ativado de granulometria fina, está uniformizado pelo diâmetro efetivo ($D10 = 2,3$), e 1,40 mm. A Figura 4.17 apresenta a curva granulométrica para granulometria de diâmetro médio.

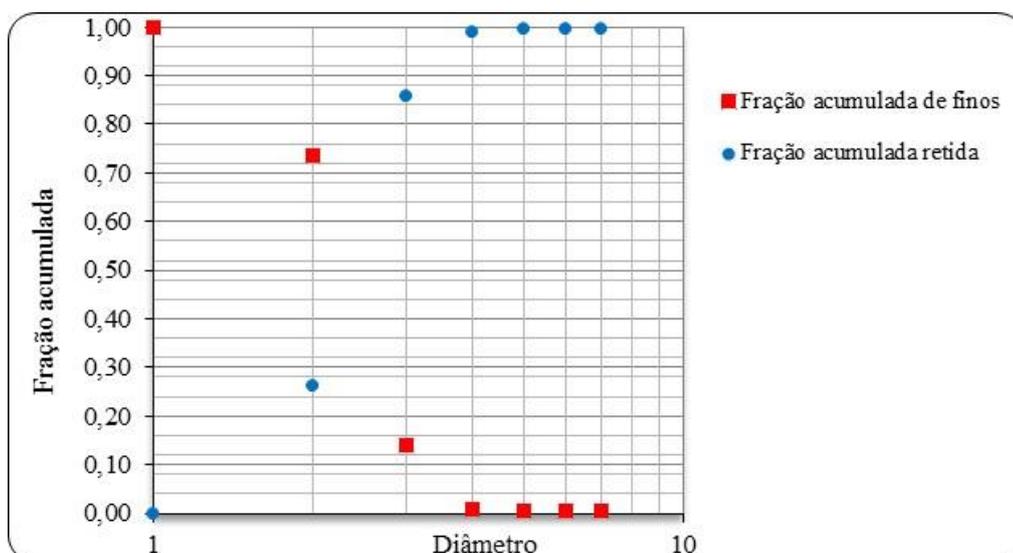
Figura 4.17: Curva granulométrica do carvão ativado de granulometria média.



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 4.17 a faixa granulométrica que se encontra o carvão de granulometria média é de seixos a pedregulho, assim como o carvão de granulometria mais fina. Através do cálculo do grau de uniformidade (Equação 4.26) a amostra de carvão ativado também se apresenta uniforme ($U = 1,84$). A partir da determinação do diâmetro efetivo (D_{10}) pode-se afirmar que o leito quando preenchido com o carvão de granulometria fina está uniformizado pelo D_{10} , cujo granulometria foi de 2,360 mm. A Figura 4.18 mostra a curva granulométrica para a granulometria de maior diâmetro.

Figura 4.18: Curva granulométrica para o carvão ativado de granulometria grossa.



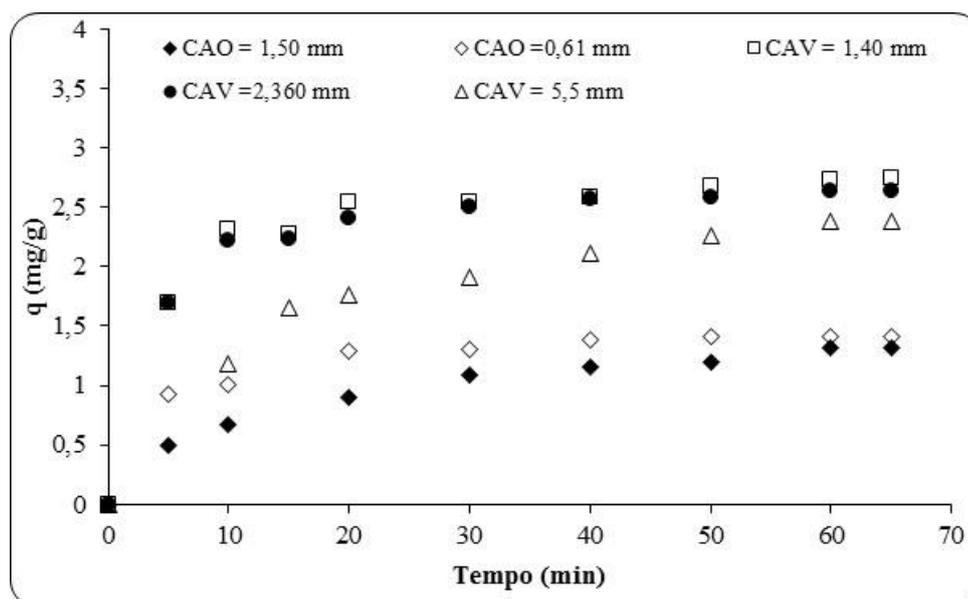
Fonte: o autor.

O gráfico da Figura 4.18 informa o diâmetro efetivo e o D60. A partir da Equação 4.26 é determinado o grau de uniformidade da amostra, que se encontra muito uniforme ($U=1,75$) e apresenta a faixa granulométrica de seixos a pedregulho, assim como as duas já citadas anteriormente. De acordo com o diâmetro efetivo o carvão ativado de granulometria grossa está uniformizado entre 6,0 mm.

4.7.3 Estudo da cinética de adsorção em batelada

Nesta primeira etapa do estudo da adsorção, foram avaliados a cinética de adsorção e o seu mecanismo. A partir dessas variáveis foram avaliados os efeitos da temperatura e da granulometria para ambos os carvões estudados. A Figura 4.19 mostra o efeito da granulometria para na temperatura de 25° C.

Figura 4.19: Efeito da granulometria para os carvões ativados de vegetal e animal.

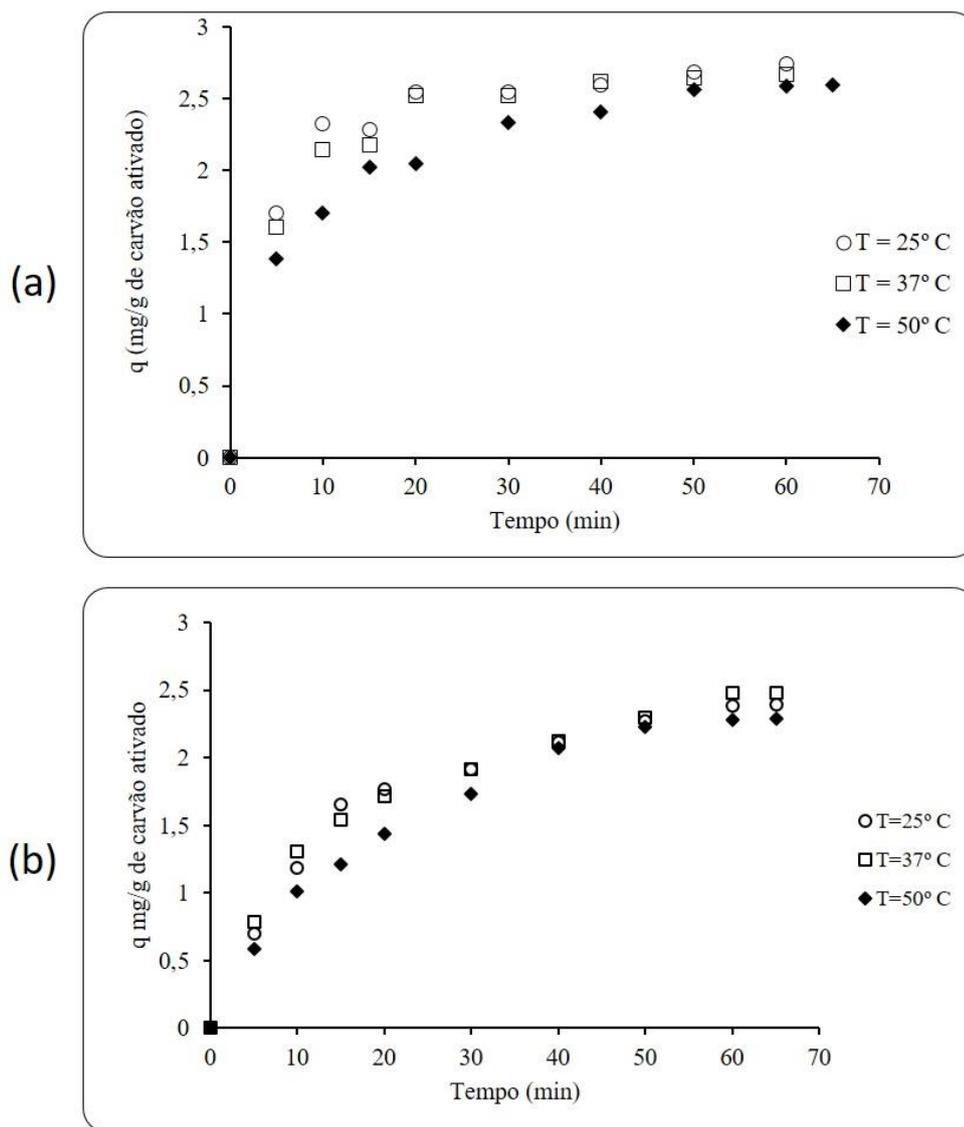


Fonte: o autor.

A Figura 4.19 mostra a capacidade de adsorção por unidade de tempo, para ambos os carvões ativados CAO e CAV em diferentes granulometrias. O CAV apresentou uma melhor eficiência na remoção do TOC da água produzida sintética quando comparado ao CAO, podendo ser explicado pela sua maior área superficial e porosidade. A capacidade de adsorção é dependente de vários fatores, tais como, temperatura e tamanho das partículas e outros. Geralmente a taxa de difusão aumenta com a diminuição do tamanho da partícula isto porque a diminuição granulométrica proporciona uma maior superfície de contato entre o adsorvente e o

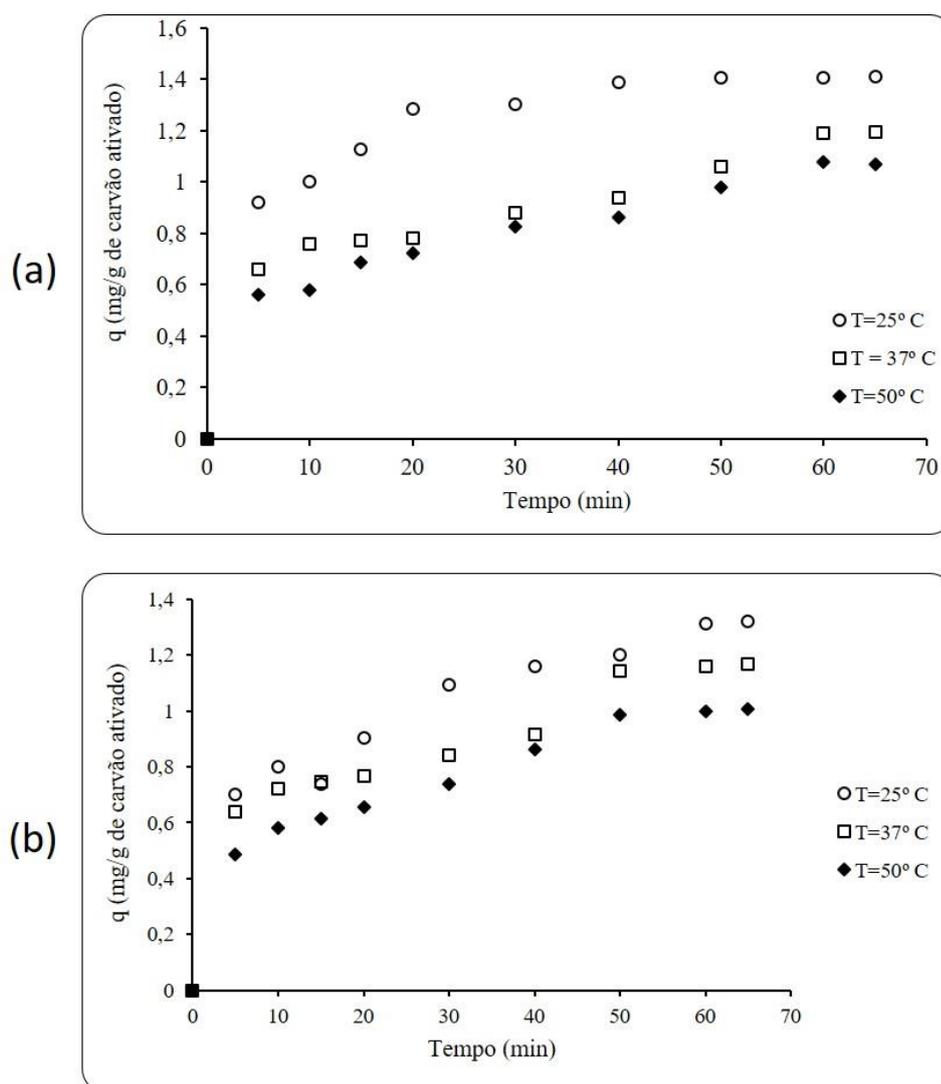
contaminante a ser removido. Dessa forma as menores faixas granulométricas proporcionaram uma melhor eficiência na adsorção. Como já mencionado também foi avaliado o efeito da temperatura na adsorção para ambos os carvões estudados em duas diferentes granulometrias. A Figura 4.20 e 4.21 apresentam o efeito da temperatura em diferentes granulometrias, para o CAV e o CAO, respectivamente.

Figura 4.20: Efeito da temperatura para o carvão ativado de origem vegetal (a) 1,40 mm e (b) 5,50 mm.



Fonte: o autor.

Figura 4.21: Efeito da temperatura para o carvão ativado de origem animal (a) 0,61 e (b) 1,50 mm.



Fonte: o autor.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram o efeito da temperatura na adsorção do carvão ativado vegetal e do carvão ativado animal. Ambos os adsorventes tiveram resultado semelhantes quanto ao efeito da temperatura, ou seja, o aumento da temperatura proporciona uma diminuição na capacidade de adsorção. No entanto, o efeito mais pronunciado da temperatura ocorreu no carvão ativado animal, que apresentou melhor adsorção na temperatura de 25°C. Já no carvão ativado vegetal o efeito da temperatura foi menor não havendo diferença significativa entre 25°C e 37°C. Somente em 50°C é perceptível a diminuição da taxa de adsorção, sendo a maior variação na granulometria menor (1,40 mm). Sabe-se que geralmente o processo de adsorção é exotérmico e por isso, deve diminuir com o aumento da temperatura (Kinoshita, 1988). Outro fator importante é que o aumento da temperatura pode ocasionar uma variação na solubilidade e no potencial químico do adsorvato, sendo este último o fator controlador do

processo. Se a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, o potencial químico diminui e ambos os efeitos (solubilidade e temperatura) trabalham na mesma direção, provocando redução na adsorção (Khatti & Singh, 2000). Esse maior efeito da temperatura no carvão ativado animal quando comparado ao carvão ativado vegetal pode ser devido ao processo de adsorção no carvão ativado animal ser mais exotérmico, sendo então mais influenciado pela temperatura.

4.7.4 Planejamento experimental

Na etapa anterior foram avaliados os parâmetros temperatura e granulometria dos dois tipos de carvões ativados estudados. Nesta etapa foi realizado o planejamento experimental com o objetivo de avaliar ambos os parâmetros mencionados em conjunto. As Equações 4.27 (CAV) e 4.28 (CAO), fornecem os modelos estatísticos encontrados a partir do planejamento. A validade do modelo foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA) apresentada nas Tabelas 4.6 e 4.7. A medida de correlação utilizada para se estimar o modelo foi o coeficiente de determinação (R^2). Quanto maior a proximidade de R^2 da unidade, melhor a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados.

$$Y_1 = 2,6164 - 0,0775T - 0,1775G + 0,0225TG \quad (4.27)$$

$$Y_1 = 1,2075 - 0,1625T - 0,0375G + 0,0025TG \quad (4.28)$$

Onde Y_1 e Y_2 são as eficiências de adsorção para o carvão ativado vegetal e carvão ativado animal, respectivamente e T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e G é a Granulometria.

Tabela 4.6: Análise de variância para o ajuste do modelo linear para o carvão ativado vegetal.

Fonte de variação	^a SS	^b GL	^c MQ	^d $F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$
Regressão	0,23442	4	0,05860	976,66	50,73
Residual	0,000117	2	0,00006		
Total	0,234536	6			

Fonte: o autor.

Tabela 4.7: Análise de variância para o ajuste do modelo linear para o carvão ativado animal.

Fonte de variação	^a SS	^b GL	^c MQ	^d $F_{calculado}$	$F_{calculado}/F_{tabelado}$
Regressão	0,0113	3	0,00376	18,83	2,857
Residual	0,0008	4	0,0002		
Total	0,0121	7			

Fonte: o autor.

^aSS = Soma quadrática

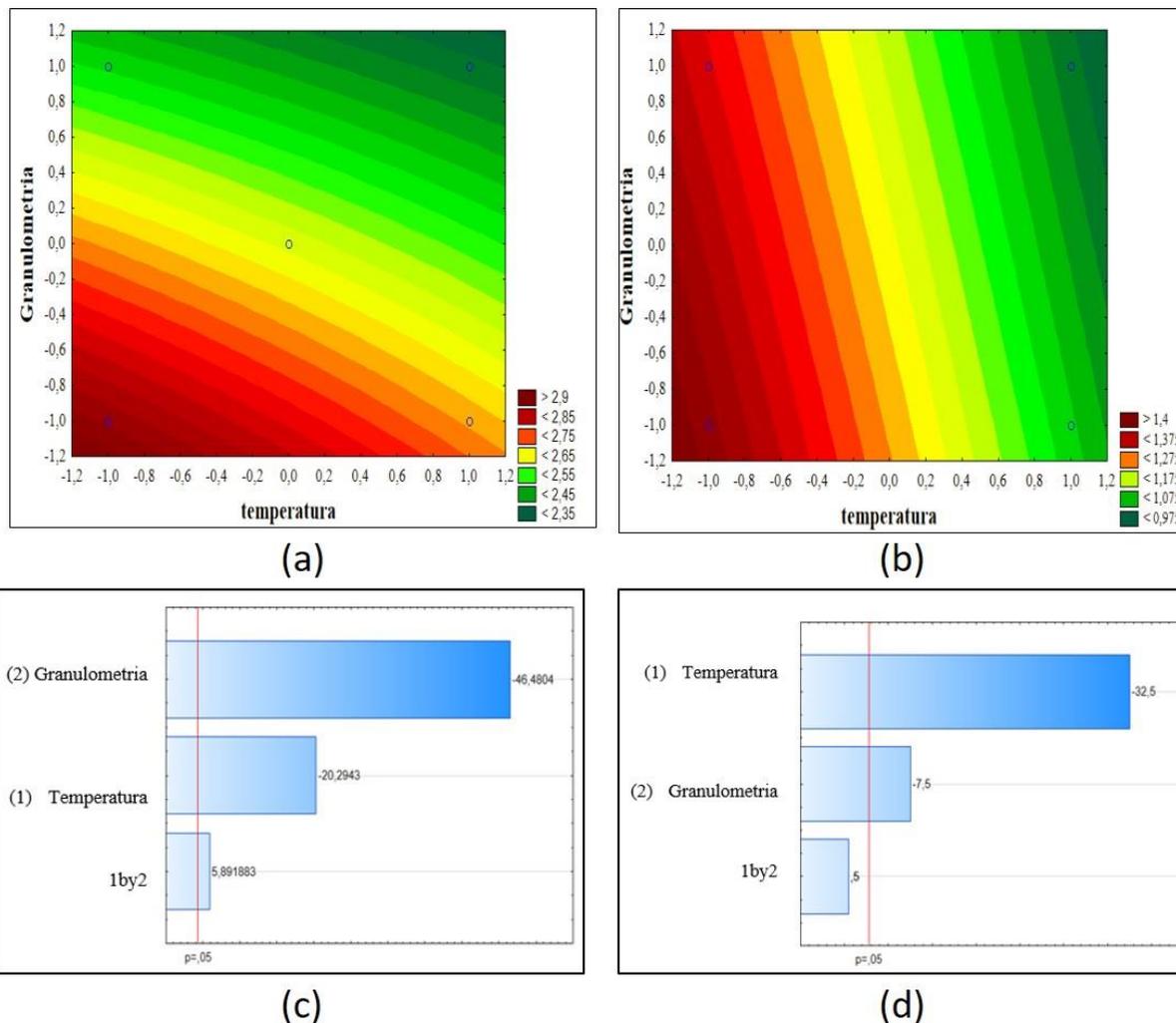
^bGL = Graus de liberdade

^cMQ = Média quadrática

^d $F_{Calculado} = MQ_{Regressão}/MQ_{Residual}$

O valor do teste $F_{calculado}$ foi comparado ao valor do teste $F_{tabelado}$ para a distribuição de F a 95% de nível de confiança com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar nas Tabelas 4.6 e 4.7, os modelos lineares (equações 4.25 e 4.26) resultaram em uma regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{calculado}$ superior ao $F_{tabelado}$), com R^2 igual a 0,99 para o carvão ativado de origem animal e R^2 igual a 0,75, indicando que os modelos explicam 99% e 75 % da variação dos dados experimentais. Uma forma rápida de verificar se podemos considerar o modelo proposto como significativo e preditivo é através do valor de $F_{calculado}$. Observa-se que o valor de $F_{calculado}$ foi 50,73 vezes superior ao $F_{tabelado}$ para o carvão ativado vegetal e 2,857 para o carvão ativado de origem animal, indicando que modelo proposto é preditivo e significativo, e dessa forma pode-se descrever a resposta em função das variáveis analisadas. As Figuras 4.22a, 4.22b, 4.22c e 4.22d mostram, respectivamente as curvas de níveis e o gráfico de Pareto para os carvões ativados estudados determinados a partir do planejamento experimental. A partir do planejamento experimental fatorial foi possível verificar os efeitos das variáveis temperatura e granulometria na adsorção.

Figura 4.22: Curvas de níveis para o delineamento estatística. (a) carvão de origem vegetal, (b) carvão de origem animal), (c) Gráfico de Pareto do carvão ativado vegetal origem e (d) gráfico de Pareto do carvão ativado de origem animal.



Fonte: o autor.

As Figuras 4.22a e 4.22b, mostram as curvas de níveis para o CAV e para o CAO. Nas mesmas, é possível verificar o efeito negativo da temperatura, que já foi comentado anteriormente. No entanto, somente no CAV ficou evidenciado efeito negativo da granulometria, uma podendo ser explicada por sua maior faixa granulométrica (3 níveis), em relação ao CAO (2 níveis). Porém, ao se analisar os gráficos de Pareto (Figuras 4.22c e 4.22d), que indicam quais variáveis são significativas, ambos os carvões avaliados apresentam efeito negativo da temperatura e granulometria coerente com os dados da cinética de adsorção. Somente no CAO o último parâmetro, que representa a interação Temperatura versus granulometria não é significativo.

4.7.5 Modelos cinéticos da adsorção

Foram testados 3 modelos cinéticos para avaliar o processo de adsorção em batelada. São eles: Modelo pseudo–primeira ordem, pseudo–segunda ordem e Elovich. Os erros (Tabela 4.8) de cada modelo foram calculados segundo a Equação 4.17, com o objetivo de identificar o melhor modelo.

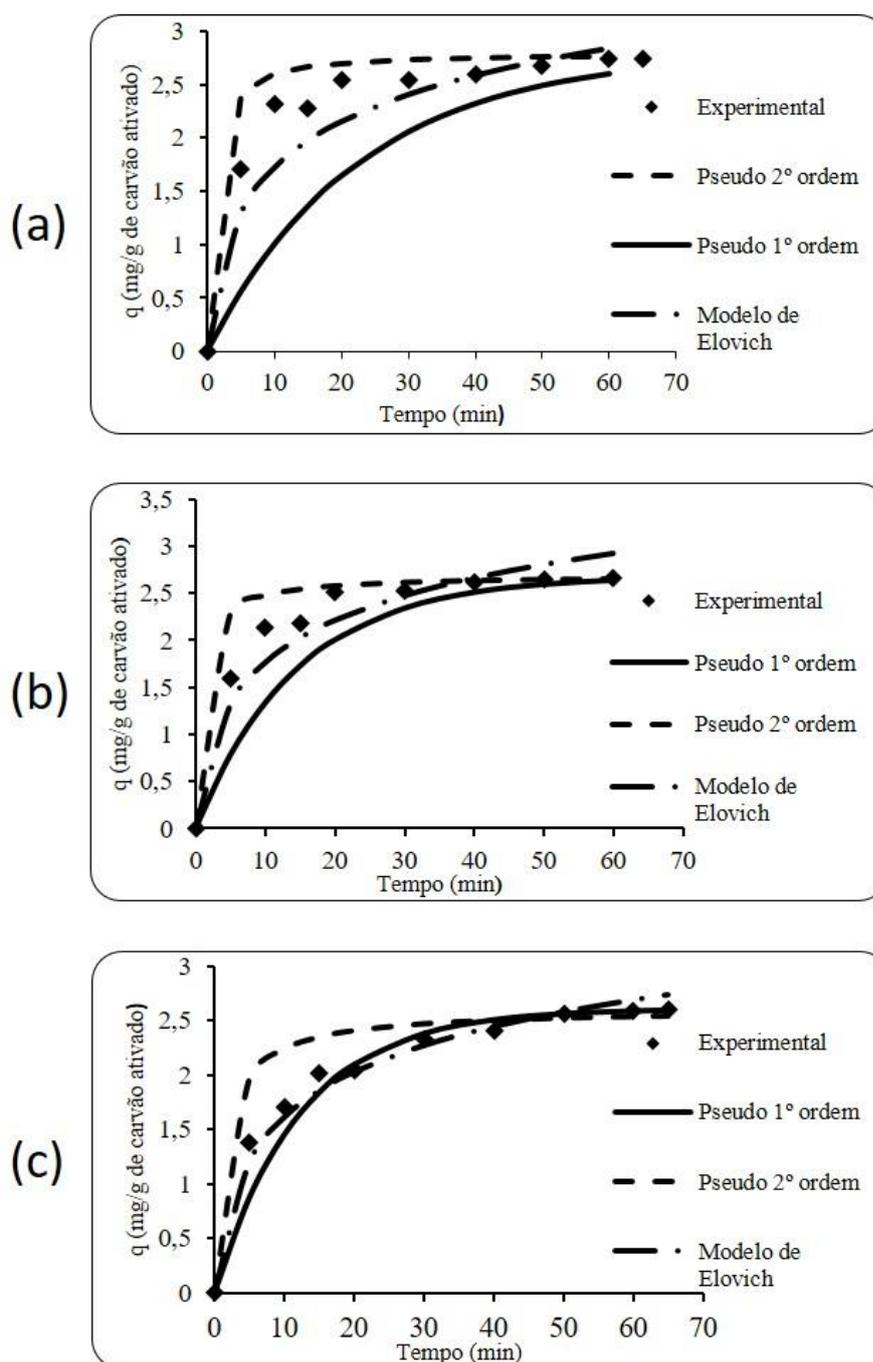
Tabela 4.8: Desvios dos modelos cinéticos

Adsorvente Granulometria (mm)	Temperatura (°C)	Erro pseudo 1° ordem	Erro pseudo 2° ordem	Erro Elovich
CAV (1,40)	25	14,142	14,900	14,140
CAV (1,40)	37	15,970	16,330	11,104
CAV (1,40)	50	13,800	19	11,316
CAV (5,50)	25	4,700	43	8,500
CAV (5,50)	37	7,500	35,47	23,00
CAV (5,50)	50	3,50	38	18
CAO (0,61)	25	13	10,30	9,730
CAO (0,61)	37	37,120	13,91	12,800
CAO (0,61)	50	29,60	10	9,800
CAO (1,50)	25	21,620	13,166	13,140
CAO (1,50)	37	20,138	12,243	11,055
CAO (1,50)	50	13,984	10,853	8,560

Fonte: o autor.

As constantes dos modelos avaliados também foram obtidas (Tabela 4.8). Suas equações já foram descritas nesse mesmo capítulo. A modelagem cinética para as três granulometrias estudadas. As Figura 4.23a, 4.23b e 4.23c apresentam a modelagem para o CAV na granulometria 1,40 mm nas três temperaturas sendo (a) 25° C, (b) 37 °C e (c) 50° C.

Figura 4.23: Modelos cinéticos para granulometria 1,40 mm (CAV), sendo (a) 25° C, (b) 37 °C e (c) 50° C.

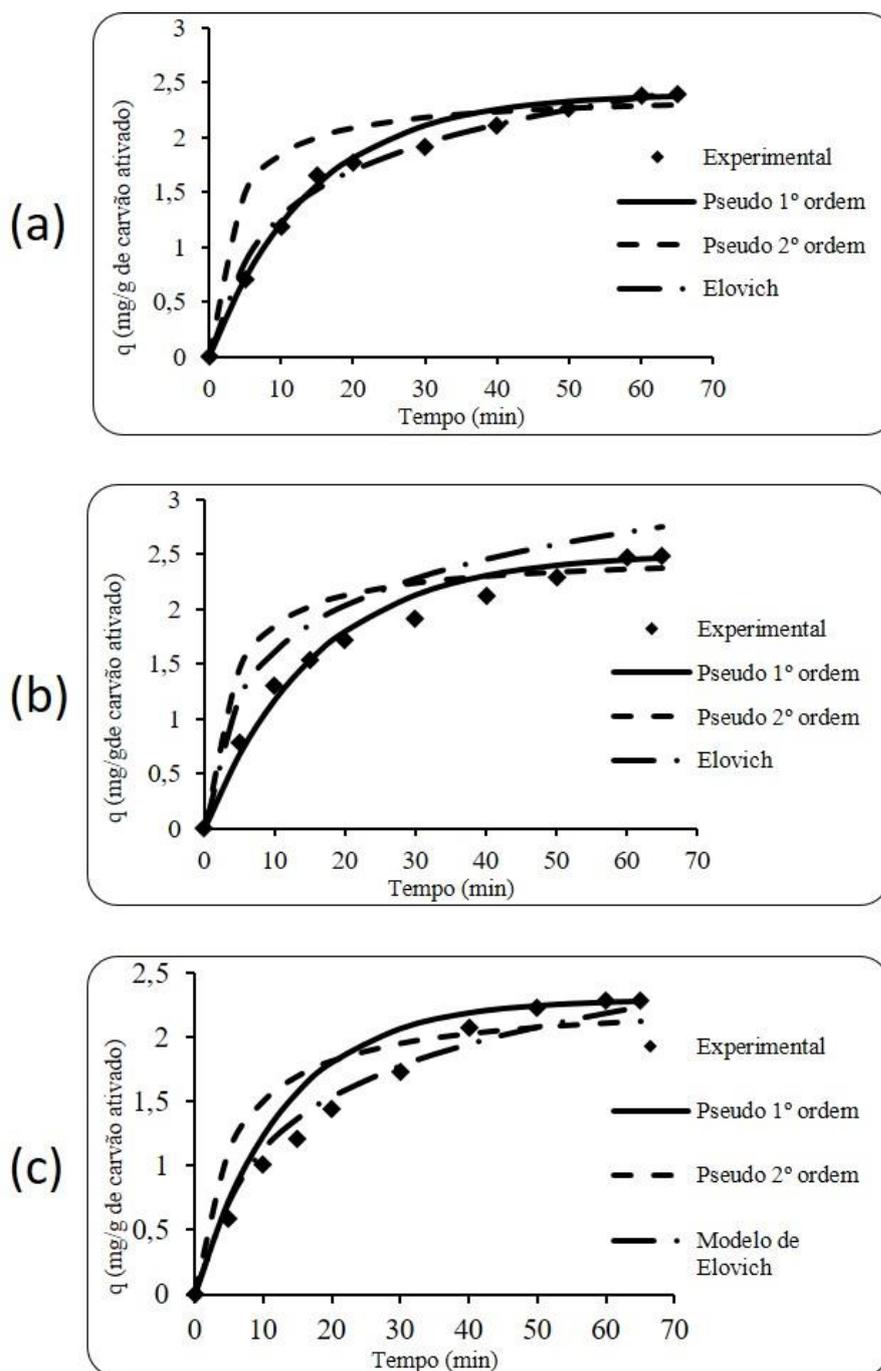


Fonte: o autor.

Os modelos cinéticos, (1) pseudo - primeira ordem (Lagergren) pseudo - segunda ordem e Elovich, descrevem a taxa de adsorção de remoção da carga orgânica da fase líquida, para o interior da partícula adsorvente (carvão ativado), durante o tempo. Os resultados da Figura 4.23 mostram as curvas dos pontos experimentais e aqueles obtidos através dos modelos já mencionados na granulometria de 1,40 mm a 25°C. Visualmente os gráficos com exceção da Figura 4.23a, indicam que os modelos pseudo-primeira ordem e Elovich, são os que mais se

aproximam dos dados experimentais. De acordo com a Tabela 4.8, que mostra os erros para cada modelo avaliado, o modelo de pseudo-primeira ordem e Elovich apresentaram menor desvio, sugerindo ser este modelo que melhor representa a cinética de adsorção nessas condições. O modelo pseudo-primeira ordem indica que a remoção dos contaminantes orgânicos no CAV pode ser um processo de adsorção física (Gray & Do, 1991; Serna-Guerrero & Sayari, 2010), dessa forma a adsorção apresenta-se reversível. Contudo se faz necessário ainda o estudo termodinâmico para determinação da entalpia de adsorção para afirmar que o processo é puramente físico ou químico no caso do modelo pseudo-segunda ordem. A Figura 4.24 apresenta para granulometria de 5,50 mm os modelos cinéticos para as três temperaturas estudadas.

Figura 4.24: Modelos cinéticos para granulometria 5,50 mm (CAV), sendo (a) 25° C, (b) 37 °C e (c) 50° C.

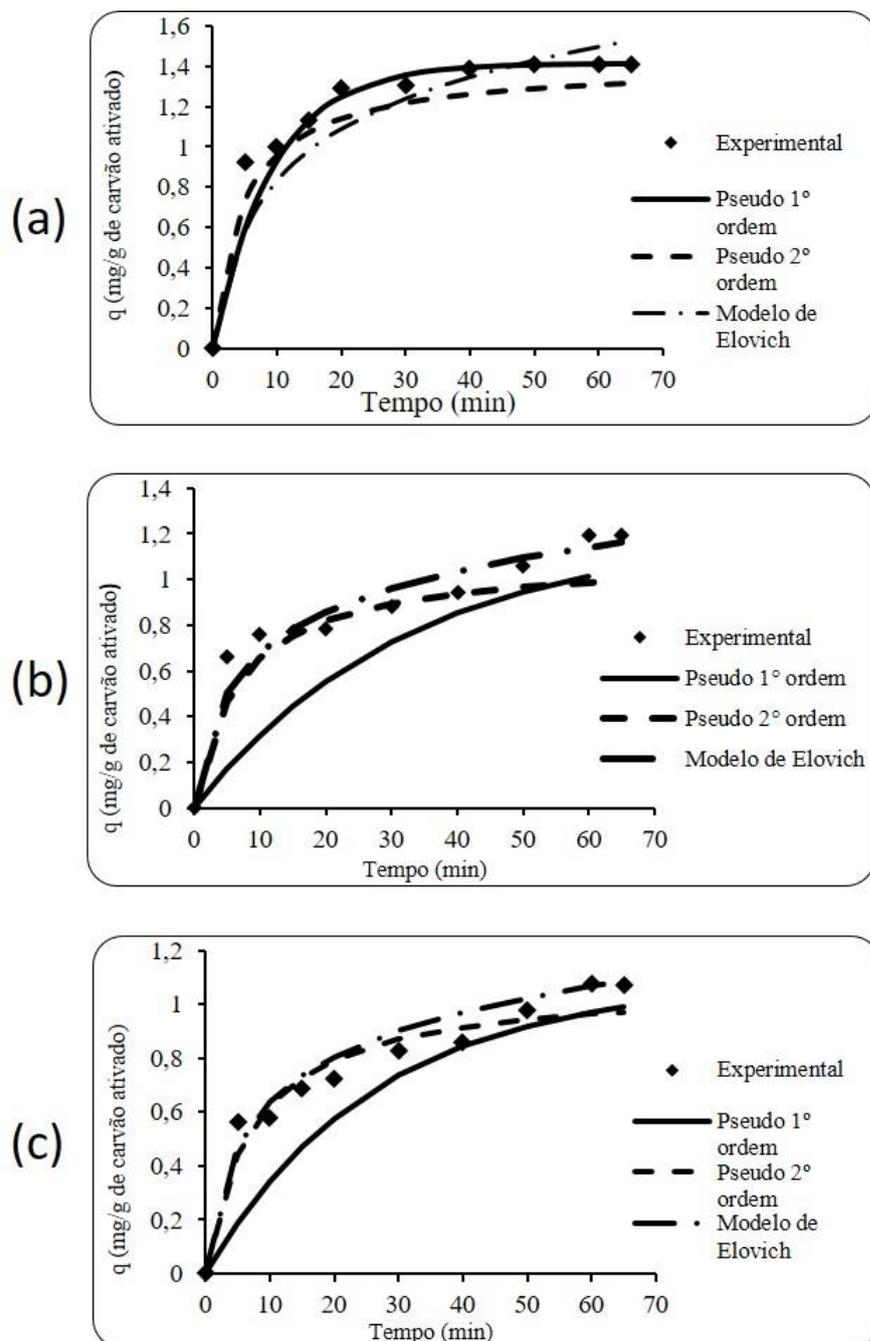


Fonte: o autor.

A Figura 4.24 mostra os modelos cinéticos e semelhante à Figura 4.23 os resultados também indicam que os modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich, são os mais próximos dos dados experimentais. A Tabela 4.8, apresenta resultado igual, ou seja, o menor desvio foi para os modelos de pseudo-primeira ordem e de Elovich, sugerindo o ser este modelo que melhor representa a cinética de adsorção. Dessa forma podemos deduzir que a adsorção que ocorre durante o processo de adsorção da carga orgânica da água produzida sintética para a

granulometria de 6,00 mm é física. A Figura 4.25 mostra os modelos cinéticos para o carvão de origem animal nas mesmas temperaturas testadas anteriormente para o carvão de origem vegetal.

Figura 4.25: Modelos cinéticos para granulometria 0,61 mm (CAO), sendo (a) 25° C, (b) 37 °C e (c) 50° C.

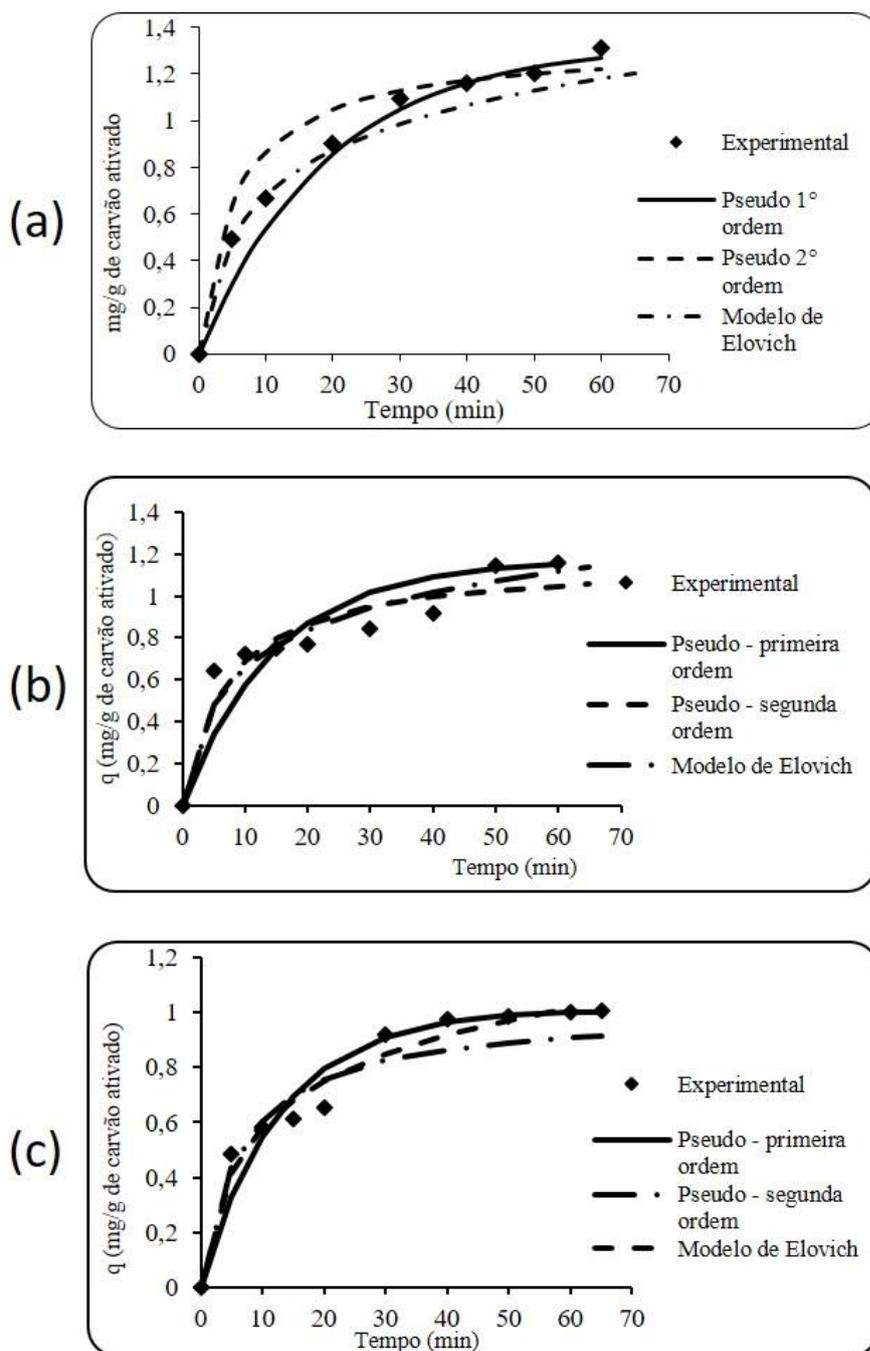


Fonte: o autor.

Da mesma forma que o CAV também foi feito a modelagem cinética para o CAO na menor e maior granulometria, e os mesmos modelos também foram testados (pseudo- primeira

ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich). Diferente do CAV apenas o gráfico 4.22a indica o modelo pseudo-primeira ordem como sendo o mais adequado os outros dois indicam os modelos de Elovich e pseudo-segunda ordem. Assim como os anteriores, também foram calculados os erros de acordo com a Equação 4.22 (Tabela 4.8). Conforme a Tabela 4.29 os maiores desvios apresentados estão no modelo pseudo-primeira ordem, indicando que os modelos Elovich e pseudo-segunda ordem descrevem melhor a cinética de adsorção. O modelo A Figura 4.26 mostra os modelos cinéticos para o CAO na granulometria 1,50 mm.

Figura 4.26: Modelos cinéticos para granulometria 1,50 mm (CAO), sendo (a) 25° C, (b) 37° C e (c) 50° C.



Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 4.26 a granulometria de 1,50 mm também segue o mesmo formato dos dados da Figura 4.25. Visualmente o modelo pseudo–primeira e Elovich ordem foram os mais adequados para as temperaturas 25°C, 37°C e 50°C na granulometria de 2,00 mm exceto na temperatura de 25°C. Os menores desvios de acordo com a Tabela 4.8 são do modelo pseudo-segunda ordem e Elovich, e caracterizam melhor a cinética de adsorção.

Apesar dos modelos cinéticos serem bastante satisfatórios na descrição da taxa de adsorção em diferentes granulometrias e temperaturas, não são capazes de determinar a etapa controladora do processo de adsorção (Melo, 2015). E, portanto, outros modelos foram testados, são eles, modelo de difusão intra-partícula, modelo de Boyd e modelo inter-partícula (Weber & Morris, 1963; Vadivelan & Kumar, 2005). Nesta etapa do trabalho foram escolhidas duas condições principais para cada carvão ativado estudado, são elas:

1. Temperatura de 25° C e granulometria de 1,40 mm. (carvão ativado de origem vegetal);
2. Temperatura de 50° C e granulometria de 6,00 mm (carvão ativado de origem vegetal);
3. Temperatura de 25°C e granulometria de 0,61mm (carvão ativado de origem animal);
4. Temperatura de 50°C e granulometria de 1,50mm (carvão ativado de origem animal).

As sequencias dos testes foram: Modelo inter-partícula, modelo intra- partícula e o modelo de Boyde. Os dados experimentais foram testados em cada um dos modelos já mencionados. Utilizando a Equação 4.19 do modelo inter – partícula é a constante do modelo pseudo – primeira ordem (k_1), os valores da constante de tempo de difusão (D_c/r_p^2), foram obtidos e comparados conforme a Tabela 4.29, que determina a validade ou não do modelo. Os dados experimentais para $q_t/q_e > 0,7$ ocorreram em média a partir dos 30 minutos de adsorção para as condições de granulometria 6,00m (CAV) e granulometria de 2mm (CAO) na temperatura de 50° C e a partir dos 10 e 15 minutos na temperatura de 25°C para as granulometrias respectivamente de 1, 40 (CAV) e 1 mm (CAO). Esses dados foram utilizados para testar a validade do modelo. A obtenção dos coeficientes D_c/r_p^2 foi feita a partir da linearização do gráfico $\ln(1 - q_t/q_e)$ vs tempo (min), já mencionado anteriormente no corpo do texto. A Tabela 4.9 mostra a relação entre as constantes do modelo pseudo-primeira ordem e as obtidas pelo modelo inter – partícula.

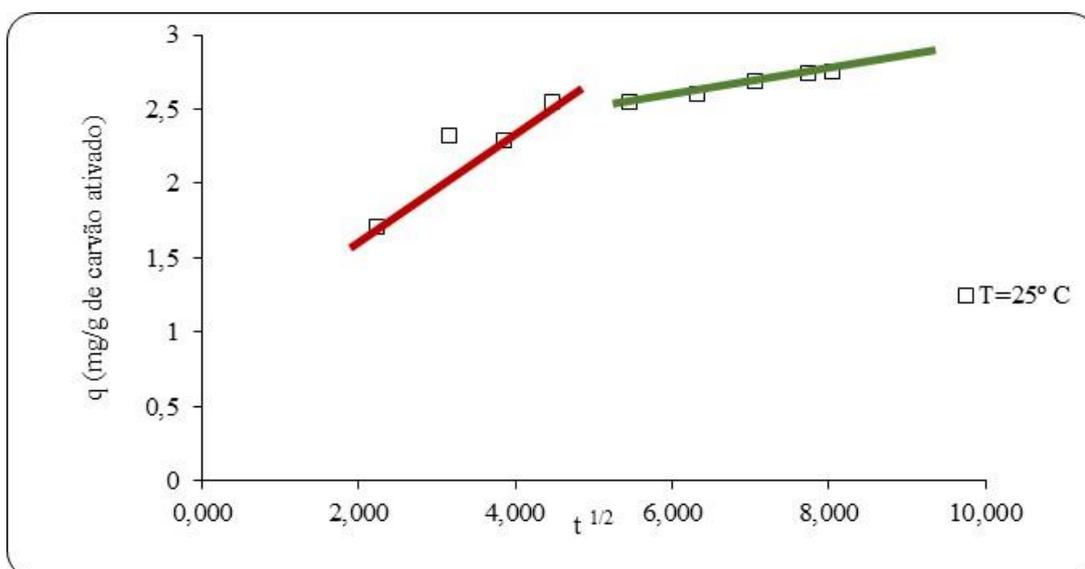
Tabela 4.9: D_c/r_p^2 (min^{-1}), para diferentes temperaturas, granulometrias e carvão ativado.

Temperatura (°C)	Granulometria (mm)	Adsorvente	D_c/r_p^2 Modelo inter- partícula	D_c/r_p^2 Pseudo- primeira ordem	Razão inter- partícula/Razão pseudo primeira ordem
25	1,40	CAV	0,00407	0,00294	1,38
50	5,500	CAV	0,02480	0,00510	4,86
25	0,61	CAO	0,12843	0,00690	18,6
50	1,50	CAO	0,00950	0,005173	1,83

Fonte: o autor.

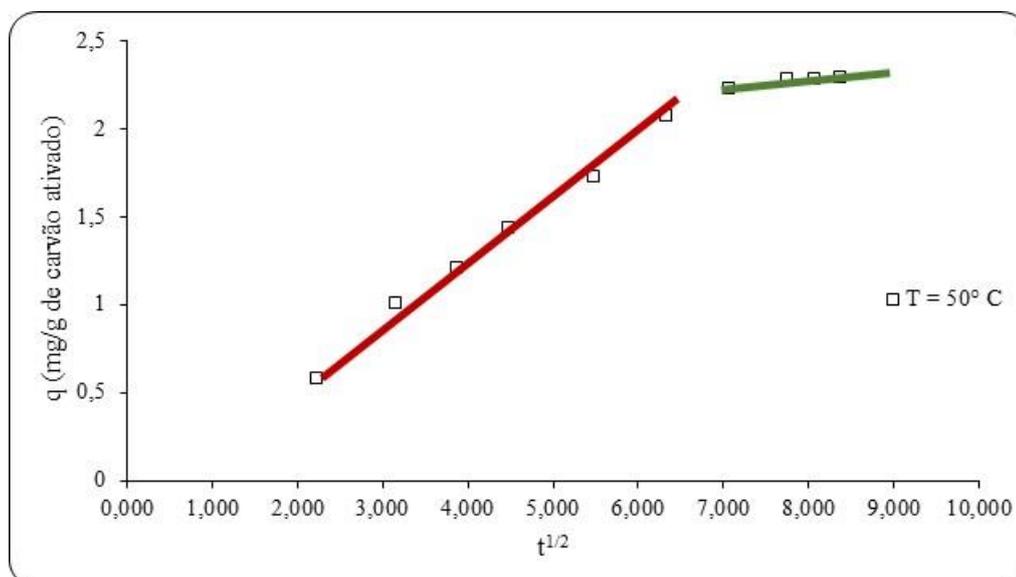
De acordo com os dados da tabela 4.9 as razões entre as constantes das Razões inter-partícula/Razões pseudo- primeira ordem não estão em conformidade, ou seja, não são valores próximos a 1, sendo a condição de temperatura 25°C e granulometria 1,40 mm de CAV a que mais se aproxima (1,38). Dessa forma pode-se concluir que o modelo de difusão inter-partícula não é adequado para descrever o mecanismo de adsorção dos contaminantes orgânicos expresso pelo TOC da água produzida do petróleo sintética para ambos os carvões ativados estudados. Após a primeira tentativa de verificação do melhor mecanismo, o outro teste feito foi o do modelo intra-partícula. O objetivo desta análise foi de determinar qual a etapa controladora da adsorção: a difusão na camada externa ou a difusão intra-partícula. As Figuras 4.27 e 4.28 mostram os modelos intra-partícula para a condições de temperatura de 25°C e granulometria 1,41 mm e temperatura 50°C e granulometria 5,50 para o carvão ativado de origem vegetal respectivamente.

Figura 4.27: Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 25°C e granulometria 1,41 mm do carvão ativado de origem vegetal.



Fonte: o autor.

Figura 4.28: Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 50°C e granulometria 5,50mm do carvão ativado de origem vegetal.

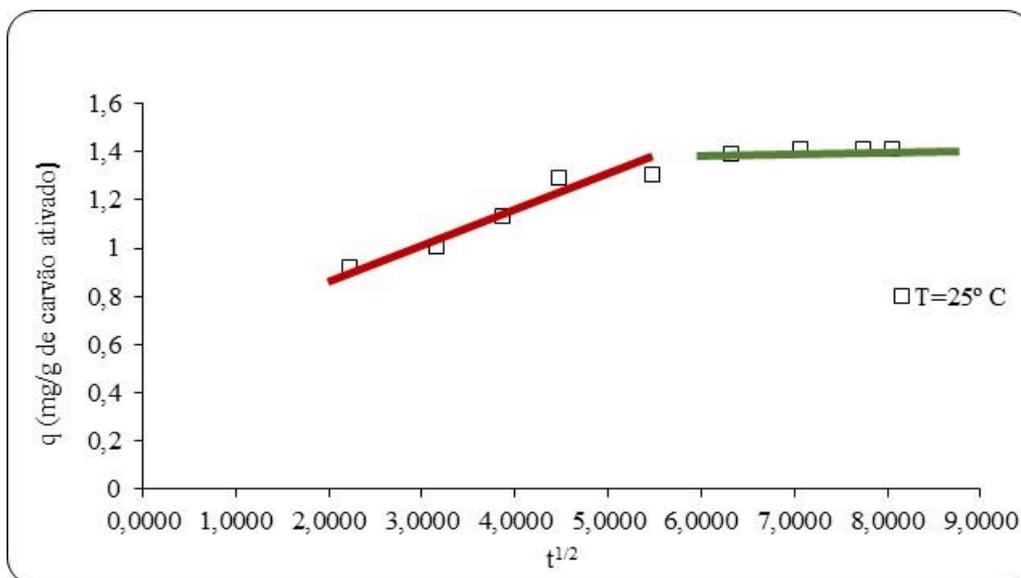


Fonte: o autor.

Uma característica do modelo intra-partícula é que a curva q_t vs $t^{1/2}$ pode não ser linear em toda faixa de tempo avaliada, apresentando multi-linearidade (Hameed et al, 2008; Zhou et al., 2014). De acordo com as Figuras 4.24 e 4.25 é possível verificar que adsorção não é um processo de etapa única, ocorrendo em duas etapas, além disso nenhuma das retas passa na origem, caracterizando um processo de mais de uma etapa. Nas Figuras 4.29 e 4.30 são apresentados os modelos de intra-partícula para as condições de temperatura de 25°C e

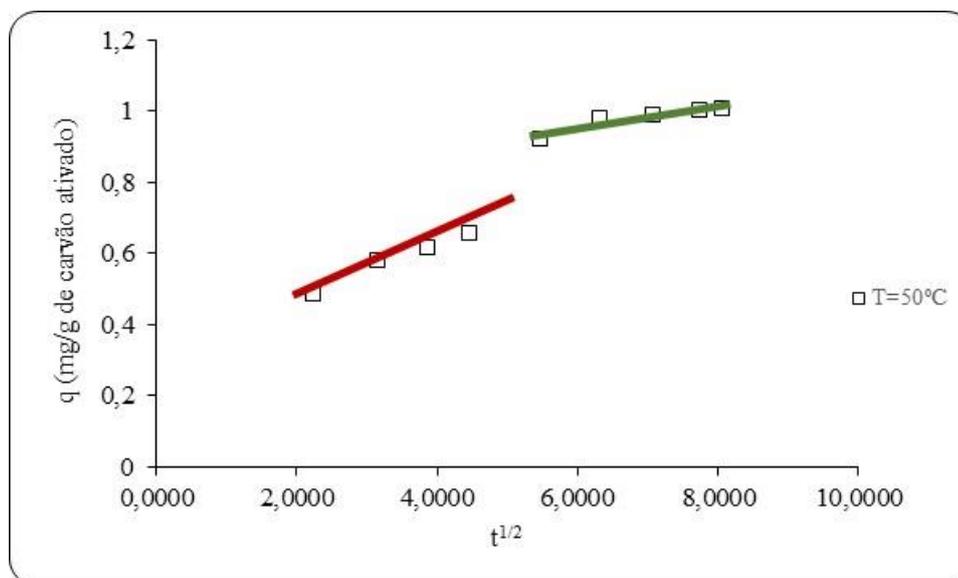
granulometria 0,61 mm e temperatura 50°C e granulometria 1,50 mm para o carvão ativado de origem animal respectivamente.

Figura 4.29: Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 25°C e granulometria 0,61mm do carvão ativado de origem animal.



Fonte: o autor.

Figura 4.30: - Modelo intra-partícula para a condição de temperatura de 50°C e granulometria 1,50 mm do carvão ativado de origem vegetal.



Fonte: o autor.

Semelhante as Figuras 4.27 e 4.28 as Figuras 4.29 e 4.30 também não apresentaram linearidade, mostrando que o processo de adsorção no carvão ativado de origem animal não

ocorre em uma etapa única. As Tabelas 4.10 e 4.11 mostram os coeficientes de determinação e as constantes do modelo intra-partícula.

Tabela 4.10: Coeficientes de determinação (R^2) das etapas envolvidas no processo de difusão.

Temperatura (°C)	Granulometria (mm)	Carvão ativado	Etapa 1	Etapa 2
25	1,40	CAV	0,9534	0,9806
50	6	CAV	0,989	0,998
25	1	CAO	0,9398	0,9741
50	2	CAO	0,9309	0,9806

Fonte: o autor.

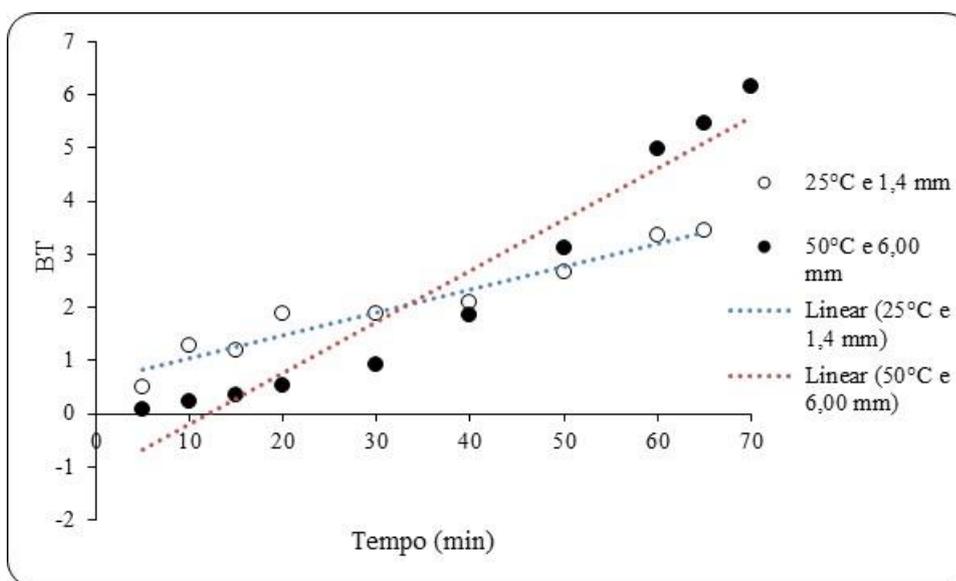
Tabela 4.11: Constante da taxa de difusão intra-partícula, para diferentes temperaturas e granulometrias.

Temperatura (°C)	Granulometria (mm)	Carvão ativado	$K_{ip,1}$	$K_{ip,2}$
25	1,40	CAV	0,6305	0,1842
50	6	CAV	0,1842	0,0106
25	1	CAO	0,2967	0,0025
50	2	CAO	0,1482	0,00171

Fonte: o autor.

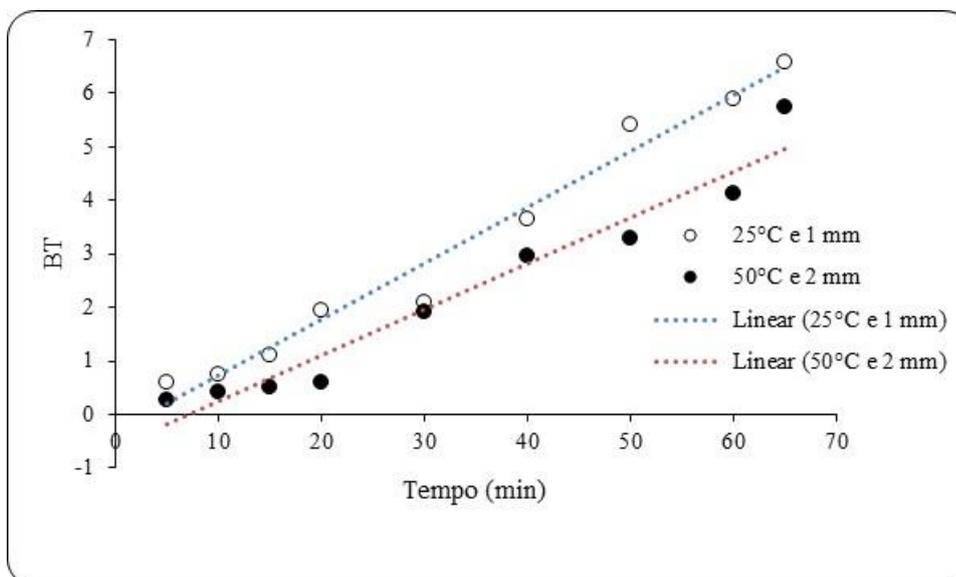
A Tabela 4.10 mostra os ajustes determinados em cada etapa do processo de difusão, nela é possível verificar que todas as constantes são menores na primeira etapa, indicando que a etapa do processo é a 1, ou seja, sugere que o transporte das moléculas dos contaminantes da água produzida sintética para a superfície externa do carvão ativado é a etapa controladora do processo de adsorção. Com relação a Tabela 4.11 todas as constantes da taxa de difusão intra-partícula são menores que na segunda etapa. Essa diminuição ocorre porque a concentração do contaminante diminui em virtude de o processo de adsorção atingir o equilíbrio, isso ocorre em todas as situações estudadas. O modelo de Boyd identifica qual das etapas controlam o processo, se a difusão externa ou difusão nos poros do adsorvente. Para tal, a análise foi baseada a partir do gráfico Bt versus tempo (min), apresentado nas Figuras 4.31 (CAV) e 4.32 (CAO).

Figura 4.31: Modelo de Boyd para o CAV nas condições de 25°C e 50°C nas granulometrias de 1,40 mm e 6,00 mm.



Fonte: o autor.

Figura 4.32: Modelo de Boyd para o CAO nas condições de 25°C e 50°C nas granulometrias de 0,61 mm e 5,50 mm.



Fonte: o autor.

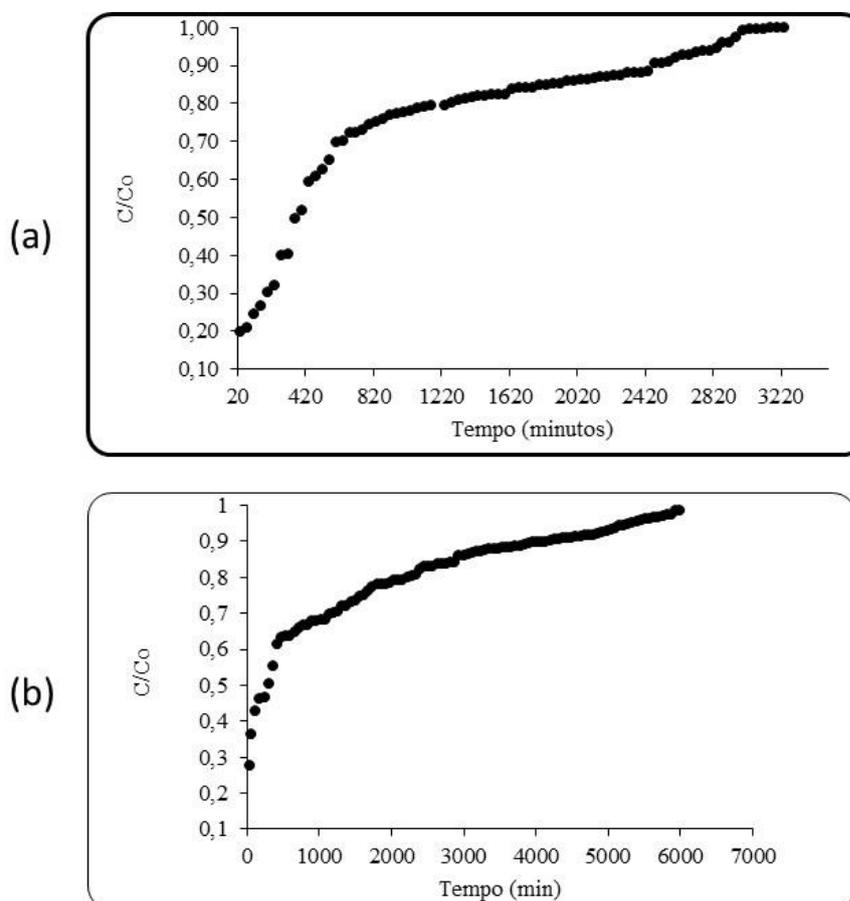
Caso a difusão nos poros controle o processo, as retas obtidas na Figura 4.31 deveriam cruzar a origem, como é isso não ocorreu podemos concluir que a difusão no filme ou camada externa controla a difusão dos contaminantes das duas condições estudadas (temperatura de 25°C e 50°C nas granulometrias respectivamente 1,40 mm e 5,50 mm). Isto indica que o modelo intra-partícula, que a etapa controladora da difusão é o transporte das moléculas de orgânicos

para a superfície das partículas. Semelhante ao CAV o CAO apresenta comportamento linear e o ajuste dos pontos não passa pela origem (Figura 4.32), caracterizando que a adsorção também ocorre através do transporte externo no CAO.

4.7.6 Adsorção em leito fixo

Nesta última etapa da adsorção foi testado a adsorção em leito fixo, como o carvão vegetal obteve melhores resultados com relação ao carvão ativado de origem animal, foram feitos testes apenas com o CAV na granulometria mediana, também foi escolhida a granulometria média para o estudo. As curvas de *breakthrough* com concentração inicial de 109,1 mg L⁻¹ e 145 mg L⁻¹ de TOC com vazão de 0,4 mL s⁻¹, 145 mg L⁻¹ são mostrados respectivamente nas Figuras 4.33 (a), 4.33 (b), respectivamente. Os contaminantes, orgânicos e sais foram os mesmos utilizados na etapa anterior no estudo da adsorção em batelada.

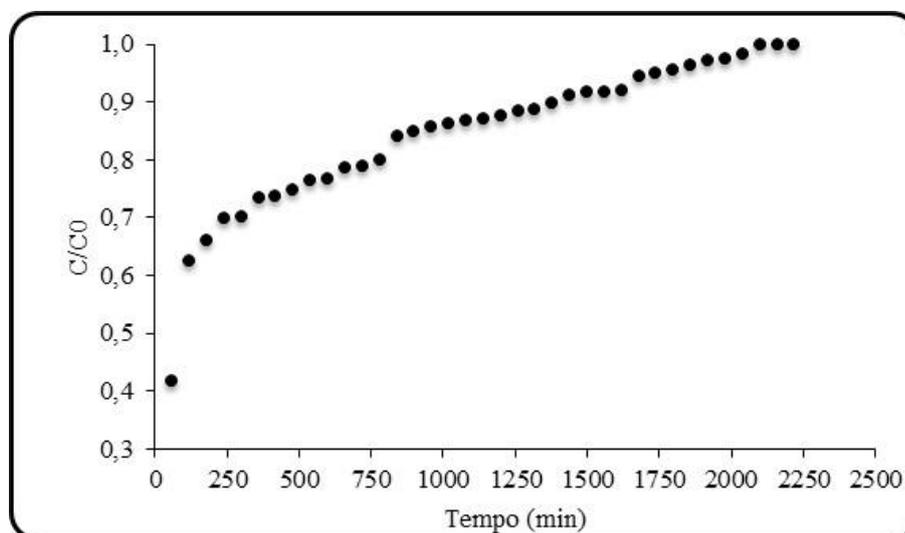
Figura 4.33: Curva de Breakthrough para coluna de leito fixo com carvão ativado vegetal e granulometria média com vazão de 0,4 mL s⁻¹ (a) C₀ – 145,6 mg L⁻¹ e (b) C₀ – 109,1 mg L⁻¹.



Fonte: o autor.

Analisando as Figuras 4.30 a e b observa-se um aumento no tempo de operação e na capacidade de adsorção, com a mudança da concentração inicial da alimentação. Quando temos a concentração inicial de $109,0 \text{ mg L}^{-1}$ a capacidade de adsorção é maior e o tempo de operação da coluna também quando comparada a alimentação com concentração inicial maior ($145,6 \text{ mg L}^{-1}$), isso por que geralmente o tempo de ruptura ($90\% C_0$) aumenta com a diminuição da concentração inicial da alimentação entre outros fatores (Nascimento et al., 2014). É possível verificar que o tempo de ruptura (t_R) é 4980 minutos quando a concentração é de 109 mg L^{-1} é significativamente superior a alimentação de concentração de $145,6 \text{ mg L}^{-1}$, que foi de 2840 minutos de operação da coluna de adsorção. O maior tempo de operação da coluna (4980 minutos) é devido provavelmente, a uma maior resistência a transferência de massa na coluna de adsorção. Outro fato importante é que o aumento da concentração, mais sítios de adsorção são preenchidos e rapidamente ocorre a saturação (Han et al., 2006). O volume de efluente tratado até o ponto de *breakthrough* para concentração de $109,1 \text{ mg L}^{-1}$ foi de 97,92 L, enquanto que para concentração de 145 mg L^{-1} foi de 59,52 L, confirmando o já mencionado maior tempo de adsorção da menor concentração. A Figura 4.34 apresenta a curva de *breakthrough* com vazão de $0,8 \text{ mL.s}^{-1}$ e $C_0 = 304,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 4.34: Curva de Breakthrough com vazão de $0,8 \text{ mL s}^{-1}$ e $C_0 = 304,0 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: o autor

De acordo com a Figura 4.31 o *breakthrough* ocorre de forma mais rápida, duas condições; o aumento da concentração e o aumento da vazão são as causas. Além do aumento da concentração já mencionado (304 mg L^{-1}), ocorre também o aumento da vazão ($0,8 \text{ mL s}^{-1}$), estes dois fatores em conjunto provavelmente causam a diminuição do tempo de operação da coluna. Quanto menor for a vazão da alimentação da coluna de adsorção, maior será a adsorção

dos contaminantes sobre o carvão ativado, isso porque quanto menor a vazão maior é o tempo de contato do efluente, resultando numa maior adsorção. Uma diminuição do tempo de contato decorrente devido a um aumento da vazão provoca uma fraca distribuição do líquido no interior da coluna, ocasionando em uma menor difusividade do soluto sobre o adsorvente (Kundus & Gupta, 2007). A menor capacidade de adsorção pode ser explicada também com base na zona de transferência de massa. Para maiores vazões e maiores concentrações a taxa de transferência de massa aumenta, logo a quantidade de carbono orgânico adsorvido aumenta (Han et al., 2006).

Capítulo 5

**Processos Oxidativos
Avançados**

5 Processos Oxidativos Avançados

A aplicação de fortes oxidantes no tratamento de águas é uma técnica considerada antiga. Entretanto, somente na década de 70, durante o primeiro simpósio internacional em ozônio para o tratamento de águas e efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de oxidação avançada” em um trabalho que tinha como meta a oxidação de complexos de cianetos através de uma técnica que combinava ozônio e ultravioleta (Gálvez et al., 2001). Nos últimos anos os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se destacando na comunidade científica em virtude de sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, sendo então considerada uma ótima alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como em águas residuais e solos contaminados. Os POAs foram desenvolvidos com o objetivo de transformar poluentes em formas menos tóxicas, ou seja, este processo pode degradar contaminantes orgânicos completamente em substâncias inorgânicas menos poluentes (Esplugas et al., 1994). Em virtude de sua alta eficiência de mineralização os POAs são considerados uma ótima alternativa para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes, que são resistentes ao tratamento biológico (Muranaka, 2010). Os POAs são definidos como sendo processos de oxidação em que radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados para atuar como principal agente oxidante ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$) (Núñez et al., 2007; Domènech et al., 2001).

A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância, com isso ocorre o aumento no estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes tais como, O_3 ou H_2O_2 são geralmente termodinamicamente espontâneas. No entanto, sua cinética é lenta. Na presença de radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$, podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos (Rajeshwar & Ibanez, 1997). A geração desses radicais é o passo fundamental para a eficiência do processo, quanto mais radicais hidroxila forem gerados, maior será o poder oxidativo (Dezzoti, 1998). Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 5.1), este radical é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (Nogueira, 2007), superior ao de outras espécies oxidantes, tais como O_3 ($E^{\circ} = 2,1 \text{ V}$) e H_2O_2 ($E^{\circ} = 1,8 \text{ V}$). Devido ao seu alto potencial de redução, é capaz de mineralizar uma grande faixa de compostos orgânicos em efluentes (Alnaizy & Akgerman, 2000).



Andreozzi et al., 1999 consideram como a principal vantagem do uso dos POAs, a completa destruição dos compostos orgânicos. Outras desvantagens e vantagens do uso dos POAs são mencionadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Vantagens e desvantagens do uso dos POAs.

▪ Vantagens	▪ Desvantagens
▪ Não transfere de fase os contaminantes;	▪ Em alguns casos pode haver geração de subprodutos de reação;
▪ São muitos úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamentos;	▪ Às vezes têm-se grandes tempos de retenção, chegando a serem utilizados em reatores de batelada;
▪ São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção;	▪ Conforme os casos os custos podem ser elevados, devido ao alto consumo de energia;
▪ Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como o cloro.	▪ É necessária mão de obra treinada e qualificada;
▪ Geralmente ocorre a mineralização completa do poluente orgânico;	▪ Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.

Fonte: Polezi, 2003.

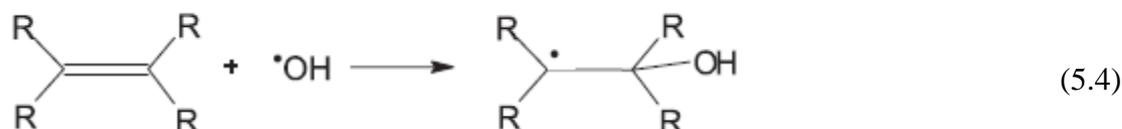
Nos processos oxidativos avançados, os radicais hidroxila são responsáveis pela destruição dos contaminantes. Dependendo da estrutura dos compostos orgânicos, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como, abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrolítica a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (Nogueira, 2007).

Na abstração do átomo de hidrogênio, os radicais hidroxila são capazes de oxidar compostos orgânicos, gerando radicais orgânicos (Equação 5.2). Posteriormente ocorre a adição do oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 5.3), intermediários que iniciam

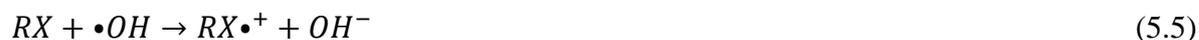
as reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, H₂O e sais inorgânicos. A reação por abstração de oxigênio ocorre geralmente com compostos alifáticos.



Na adição eletrofílica de radicais hidroxila à compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, representados na Equação 5.4. Este tipo ocorre geralmente em hidrocarbonetos insaturados e aromáticos.



Reações de transferência de eletrônica ocorrem quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavoráveis, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 5.5).



Além destas, outras reações radicalares podem ocorrer, no entanto, são indesejáveis do ponto de vista da oxidação dos compostos orgânicos, pois causam consumo dos radicais hidroxila, prejudicando a fotodegradação. As reações estão expressas nas Equações 5.6 e 5.7.



A predominância de uma ou outra reação irá depender de alguns fatores, entre eles a presença e a concentração do substrato orgânico, bem como sua recalcitrância.

Alguns contaminantes são facilmente oxidados, outros são refratários ao tratamento e são mais difíceis de serem removidos. Este fato caracteriza a estrutura química do contaminante como um parâmetro decisivo para a eficiência do tratamento.

Os compostos orgânicos com ligações duplas como os aromáticos, apresentam constante de velocidade alta para a reação com o radical hidroxila. Os compostos orgânicos saturados como o dicloroetano e clorofórmio, possuem menores constantes de velocidade para a reação com o radical hidroxila. Outros fatores tais como, concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, característica da fonte luminosa, quando utilizada, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions e custo, influenciam os processos oxidativos avançados (Teixeira & Jardim, 2004). Dentre os processos oxidativos avançados mais conhecidos estão os que utilizam radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), reagentes de Fenton (Fe^{+2} e H_2O_2) e fotocatalise que utiliza dióxido de titânio (TiO_2) combinado com a luz UV e oxigênio (Esplugas et al., 2002). Os POAs são classificados segundo a presença do catalisador em heterogêneos, quando o catalisador usado é um sólido e os demais em homogêneos. Uma rota de geração de radicais hidroxila é o H_2O_2 , como já citado como um poderoso agente oxidante.

5.1 Reação de Fenton (H_2O_2 / Fe^{+2})

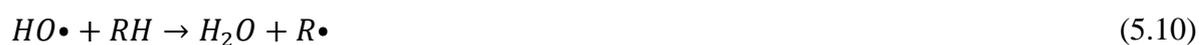
Em 1894, H.J.H. Fenton descobriu que usando peróxido de hidrogênio como oxidante e sal de ferro como catalisador, pode-se oxidar moléculas orgânicas. O processo Fenton caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila pela reação entre sais ferrosos e peróxido de hidrogênio em meio ácido, conforme apresentado na Equação (5.8) (Gozzo, 2005; Pacheco, 2004).



O mecanismo desse reagente não tem sido totalmente explicado, devido à variedade complexa de Fe^{+2} e Fe^{+3} e o número de compostos intermediários produzidos durante suas reações consecutivas. Um papel importante é desempenhado pela formação dos íons de Fe^{+3} na qual decompõe o peróxido e produz radicais $HO_2\cdot$ de acordo com a Equação (5.9) (Liotta et al., 2009).



Na solução de peróxido de hidrogênio e sais de Fe^{+2} , compostos orgânicos (RH) são oxidados durante as reações em cadeia dos radicais, tendo como principal agente oxidante e propagador das reações o radical $\text{OH}\cdot$, de acordo com as Equações (5.10) e (5.11). Os radicais $\text{HO}\cdot$ também decompõe o peróxido produzindo radicais $\text{HO}_2\cdot$ de acordo com a Equação (5.12) abaixo.



Como pode ser visto na Equação (5.12), o peróxido de hidrogênio também pode atuar como sequestrador de radical hidroxila formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta menor percentual de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ v}$) do que o $\text{OH}\cdot$, prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença do peróxido em excesso, pois neste caso a concentração de Fe^{+2} é baixa em relação ao Fe^{+3} , uma vez que a reação entre o H_2O_2 e o Fe^{+3} (Equação 5.9) é muito mais lenta que a decomposição do H_2O_2 na presença do Fe^{+2} (Equação 5.8).

5.2 Reação foto – Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}/\text{UV}$)

O processo Fenton associado a irradiação, UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 400 nm) e VIS (400 a 800 nm), é denominado sistema foto-Fenton (Borba, 2010). Possui como característica uma maior eficiência de degradação (comparado ao Fenton), pois a fotólise do peróxido de hidrogênio quando for adequado, contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxila (Teixeira & Jardim, 2004). O efeito da radiação na degradação de um contaminante orgânico foi estudado primeiramente por Pignatello em 1992, que observou o aumento na velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4 – diclorofenoxiacético (2,4 D), sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{+3} em relação à reação na ausência de luz. Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} que, por sua vez, reage com H_2O_2 , dando continuidade à reação de Fenton (Nogueira et al., 2007). Bons resultados foram obtidos através da reação foto-Fenton para degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e hidrocarbonetos halogenados (Dezotti, 1998). Seu mecanismo reacional consiste primeiramente na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando a formação de radicais hidroxila. Os íons Fe^{3+} sofrem

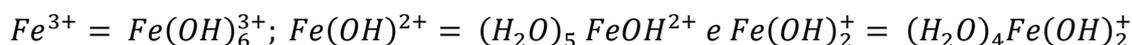
fotólise (Equação 5.14), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.



Estudos mais recentes (Kiwi et al., 2000; Zhao, 2004), mostram que o Fe^{3+} sofre redução passando a Fe^{2+} a partir de complexos formados com a água (Equações 5.14 – 5.15).



Em que:



Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em íons Fe^{2+} e liberando um radical hidroxila (Equações 5.17 e 5.18).



Os radicais hidroxila ($\cdot OH$) são formados pelo ciclo fotocatalítico do sistema Fe^{2+}/Fe^{3+} e reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os (Equação 5.19), como mostrado por Rossetti et al., (2002). O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo.



Os processos Fenton e foto-Fenton possuem algumas limitações, que podem minimizar ou impedir o desenvolvimento adequado da reação (Rabelo, 2005).

- Concentração e proporções iniciais entre os reagentes (peróxido de hidrogênio e íons ferrosos);
- Tempo da reação;

- E as características do efluente a ser tratado (natureza dos contaminantes e pH).

O pH do meio reacional é um fator determinante para a eficiência do processo, a faixa ótima de pH para o processo Fenton é de 2,5 a 3,0 proposta por Pignatello et al., 1999). Essa faixa permite a formação de complexos com elevado rendimento quântico de radicais hidroxil e regeneração do Fe^{2+} (Benkelberg & Warneck, 1995). Baixos valores de pH (inferiores a 2,0) acarretam a formação de cátions H_3O_2^+ , que aumenta a estabilidade do peróxido e diminuem a reatividade dos íons ferrosos (Titus et al., 2004). No caso de pH elevado o processo de degradação tem uma menor eficiência em virtude da formação do hidróxido de ferro III na forma coloidal (Silva, 2007).

Quantidades elevadas de peróxido de hidrogênio e o íon ferroso podem ocasionar uma diminuição na eficiência da reação. Quando os íons Fe^{2+} são adicionados ao sistema em excesso, podendo acarretar uma competição com contaminante presente na solução (Torrades et al., 2003). Assim como, o excesso do íon ferroso o excesso de peróxido ocasiona redução da eficiência como já mostrado na Equação 5.12.

Nos últimos anos, entretanto, o processo foto-Fenton tem sido muito investigado havendo na maioria dos casos a mineralização da maioria dos contaminantes. Diante disso vários trabalhos foram realizados utilizando uma variedade de efluentes; efluente da indústria têxtil (Martins et al., 2011), efluentes de curtume (Dantas et al., 2003), efluente de branqueamento de celulose (Torrades et al., 2003), efluentes contendo fenol (Monteagudo et al., 2011), efluente hospitalar (Diniz, 2015) são alguns exemplos. Muitos trabalhos também têm sido voltados no tratamento da AP, tendo em vista sua alta carga orgânica.

Silva (2002) avaliou a degradação de compostos orgânicos em água. Os experimentos foram conduzidos em um reator com lâmpada UV e em um reator solar tipo filme descendente. Os resultados experimentais demonstraram que é o processo foto-Fenton é viável para o tratamento de efluentes contendo hidrocarbonetos alifáticos, inclusive na presença de sais, sob condição similares às das águas de produção.

Moraes (2003) investigou a degradação dos poluentes orgânicos presentes na AP na presença e ausência de NaCl, utilizando o foto-Fenton. Os principais resultados demonstraram que a fotodegradação causada pelo processo foto-Fenton atingiu níveis satisfatórios (cerca de 5 mg/L) para AP.

Silva et al., (2009) estudaram a degradação da carga orgânica da AP para fins de irrigação. Foi utilizado foto-Fenton (radiação solar e lâmpada de vapor de mercúrio potência de 120 W. Os resultados indicaram, que a água tratada apresenta níveis aceitáveis para a utilização em agricultura (irrigação).

Mota (2010) desenvolveu um reator fotoquímico (via foto-Fenton) aplicado ao tratamento fotodegradativo dos compostos orgânicos da AP. O reator permitiu empregar e avaliar duas fontes de radiação ultravioleta, o sol e lâmpadas fluorescentes de luz negra. A radiação solar mostrou-se mais eficaz do que proveniente das lâmpadas. Testes do sistema aplicado à AP apresentaram resultados bastantes satisfatórios, reduzindo em até 76% a carga orgânica.

5.3 Metodologia

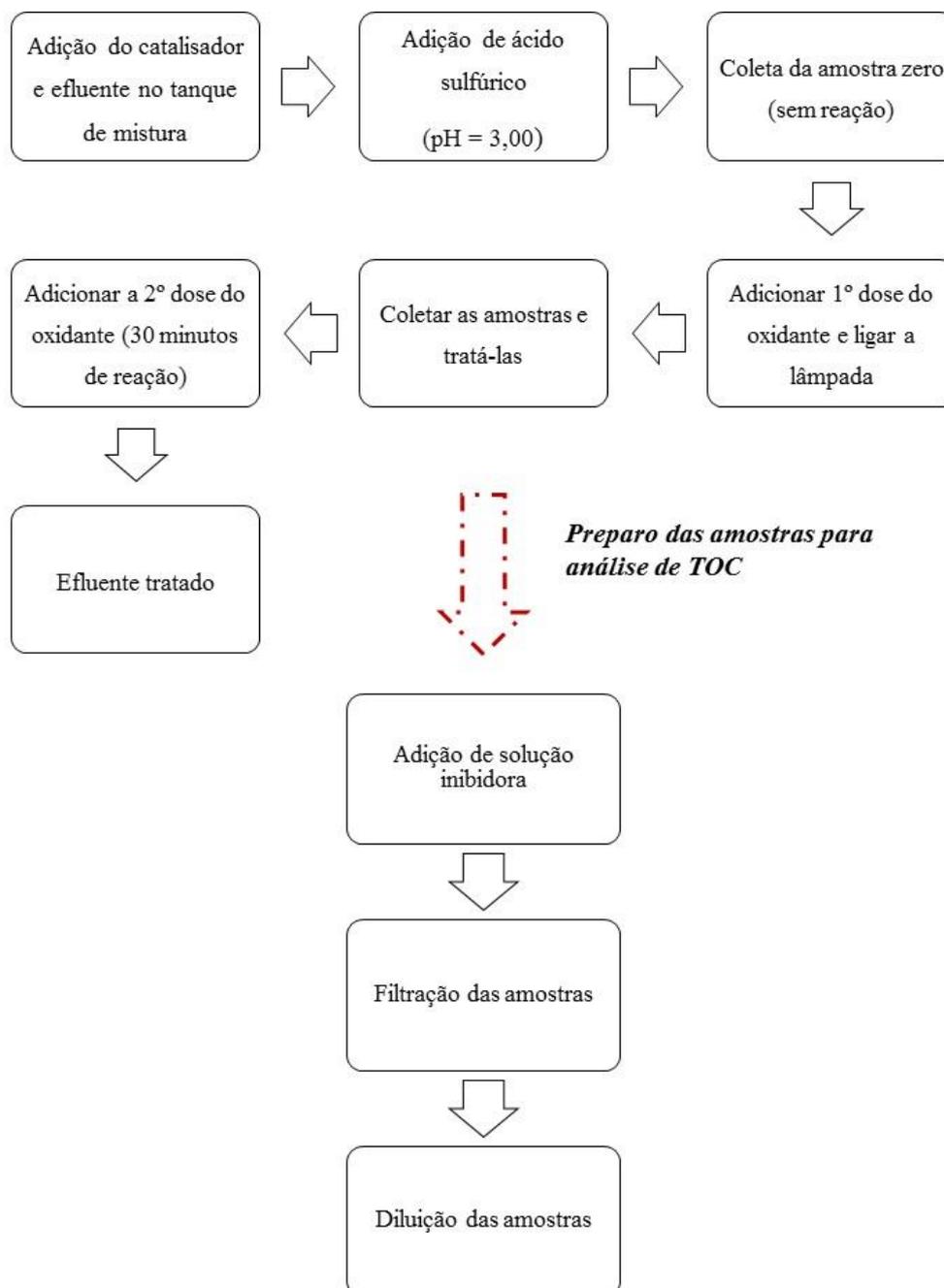
O processo foto-Fenton ocorreu na terceira etapa do trabalho, após o efluente ser parcialmente tratado na coluna de adsorção, garantindo que parte da carga orgânica foi removida. Para manter a concentração fixa foram tratados 60L de efluente sintético e depois armazenados para a etapa do foto-Fenton. Foi utilizado como catalisador o $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e como oxidante o H_2O_2 da Synth (30%). O efluente tratado na coluna de adsorção seguiu os parâmetros referente a Figura 4.31 do capítulo 4. A razão da escolha de uma maior vazão ($0,8 \text{ mL s}^{-1}$) e maior concentração (em torno de 304 mg L^{-1}) foi para obter uma carga orgânica maior, tendo em vista que a água produzida real apresenta composição de orgânicos muito variável dependendo de várias situações já mencionadas em outro capítulo, e mais rápido permitindo que o efluente fique menos tempo em repouso para seu posterior tratamento no reator fotoquímico. O efluente foi tratado até obtenção de um volume próximo a 35 L para realização do planejamento experimental completo.

5.3.1 Procedimento experimental no reator fotoquímico

O reator fotoquímico foi usado com o principal objetivo de tratar o efluente proveniente da coluna de adsorção. Para os ensaios de oxidação do poluente via processo foto-Fenton será utilizado um tanque de mistura encamisado permitindo o controle da temperatura do meio reacional cilíndrico pyrex de capacidade 3L, acoplado ao reator fotoquímico de capacidade 1L, provido de lâmpada de 400 W de vapor de mercúrio. Junto ao reator foi acoplado um banho termostático com circulação para manter a temperatura do reator em torno de 25°C , tendo em vista que a lâmpada causa o aumento da solução. A circulação dos reagentes e do efluente foi feita através de uma bomba peristáltica de vazão fixa. A reação de foto-Fenton ocorreu durante uma 1 hora para garantir a completa mineralização dos componentes orgânicos

restantes. O experimento foi conduzido em etapas (Figura 5.1), usando uma proporção catalisador: oxidante (1:100), baseado em Mota, 2010.

Figura 5.1: Metodologia do foto-Fenton.



Fonte: o autor.

Inicialmente foram adicionados o catalisador e o efluente no tanque de mistura, logo em seguida o pH era abaixado para 3,0 com adição de ácido sulfúrico P.A da marca Panreac. Com o catalisador já dissolvido e pH baixo, o ponto zero (sem reação) era coletado, só então era adicionado a primeira dosagem do oxidante a (H_2O_2) e ligada a lâmpada e, assim, era dado

início à reação. As alíquotas de 15 ml eram coletadas em tempos pré-determinados começando a cada 5 minutos e terminando a cada 15 minutos (nos 30 minutos finais da reação). As amostras coletadas passaram por outra etapa de tratamento: adição de solução inibidora, filtração com filtro milipore e diluição.

A solução inibidora preparada bem antes do início do procedimento experimental tem a função de cessar a reação e a filtração de remover o ferro. Após estas etapas, as amostras eram acondicionadas em seus *vials* e guardadas na geladeira para a análise de TOC. As amostras eram analisadas no total organic analyzer COT – Vcph da shimadzu (TOC mg L⁻¹), que determina a quantidade de carbono orgânico total nas amostras.

5.3.2 Delineamento experimental

Semelhante às etapas da filtração e adsorção, também foi realizado um planejamento experimental, com o objetivo de otimizar o processo fotoquímico, diferindo das outras apenas por se tratar de um delineamento composto central rotacional 2² com triplicata no ponto central este tipo de delineamento é considerado um dos mais populares para o ajuste de modelos de até 2º ordem (Mayers & Montgomery, 1995). Este tipo de delineamento é composto por uma parte fatorial (-1, 1) e outra axial (- α , α) e um número de ensaios no ponto central, que pode ser de 3 a 5 repetições. Para o delineamento experimental foram realizados 11 experimentos, conforme descrito na Tabela 5.2. Os 3 níveis do planejamento foram referentes a concentração do H₂O₂ e de Fe⁺² estão mostrados na Tabela 5.3 Para tal, foi utilizado o software Statistica versão 10. A resposta (eficiência de mineralização da carga orgânica) de cada ensaio é definida pela coluna Y_i . É importante ressaltar que a ordem de realização dos ensaios foi definida como aleatória.

Tabela 5.2: Delineamento composto central rotacional.

Y _i %	X ₁ (Fe ⁺²)	X ₂ (H ₂ O ₂)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0,0	-1,41
6	0,0	1,41
7	-1,41	0
8	1,41	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Fonte: o autor.

Tabela 5.3: Níveis do planejamento experimental.

Reagente	Nível	Concentração (mM)
Fe⁺²	-1	0,4
	+1	0,8
	0	0,6
	-1,41	0,320
	+1,41	0,88
H₂O₂	-1	40
	+1	80
	0	60
	-1,41	32
	+1,41	88

Fonte: o autor.

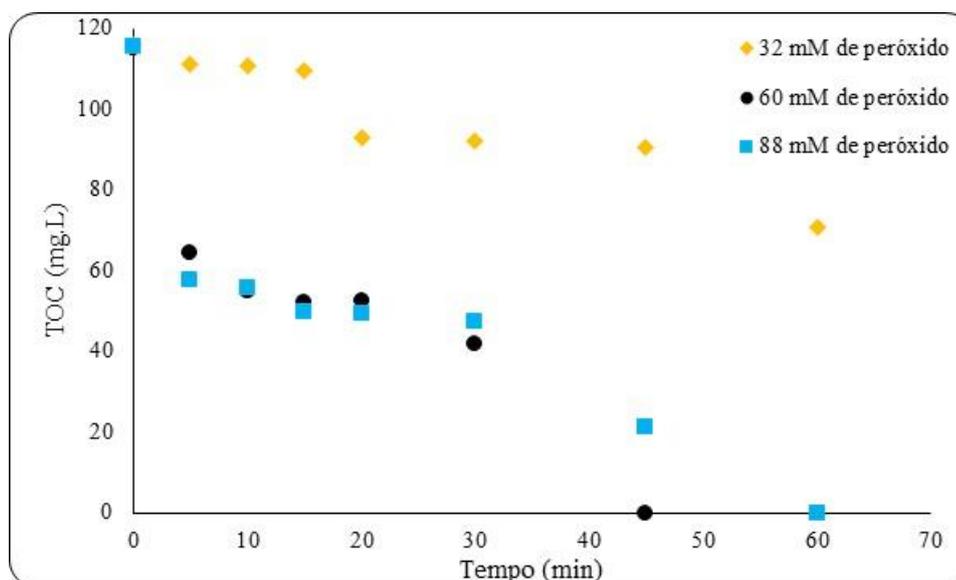
5.4 Resultados e discussão

Os resultados da fotoquímica forma divididos em duas etapas, sendo a primeira o estudo da degradação do contaminante orgânico remanescente do processo da adsorção e a segunda, o delineamento composto central.

5.4.1 Estudo cinético da fotoquímica

Esta etapa do trabalho tem como principal objetivo avaliar a degradação dos contaminantes em diversas situações de concentração de catalisador e oxidante, permitindo avaliar a melhor condição experimental. A Figura 5.2 mostra a degradação do contaminante com catalisador fixo.

Figura 5.2: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de catalisador fixa (0,6 mM) e a do oxidante variável.

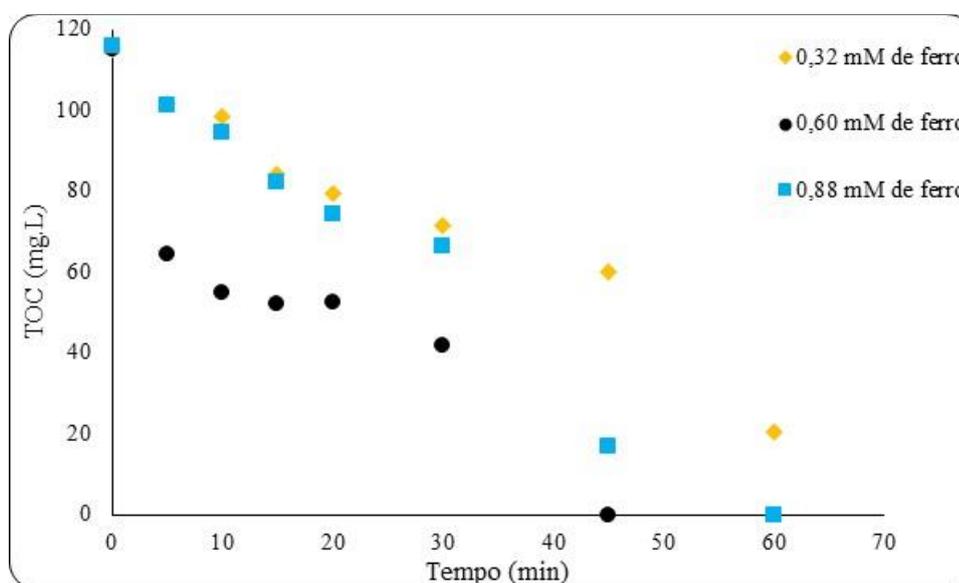


Fonte: o autor.

Na Figura 5.1 é possível observar a mineralização do contaminante com 0,6 mM de catalisador nas três diferentes proporções de oxidante, na condição de mínima (32 mM), mediana (60 mM e máxima (88 mM) de peróxido. O tempo reacional de 1 hora foi suficiente para o tratamento, porém nota-se que para uma eficiência de degradação superior a 90 % 45 minutos já são suficientes nas condições de 60 e 80 mM de peróxido, evidenciando-se estes como melhores concentrações do oxidante. Apesar da concentração do peróxido ser

proporcional a eficiência da degradação do contaminante, neste caso, ou seja, maiores concentrações de peróxido proporcionam uma melhor eficiência, devido a uma maior geração dos radicais hidroxilas deve se salientar que seu excesso diminui a eficiência. Isso porque o peróxido é considerado como um receptor de radicais hidroxilas assim se ele estiver em excesso podendo assim raptar os radicais formados (Legrine et al., 1993). A Figura 5.3 mostra a degradação do contaminante com a concentração de peróxido constante.

Figura 5.3: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de oxidante fixa (60 mM) e a do catalisador variável.

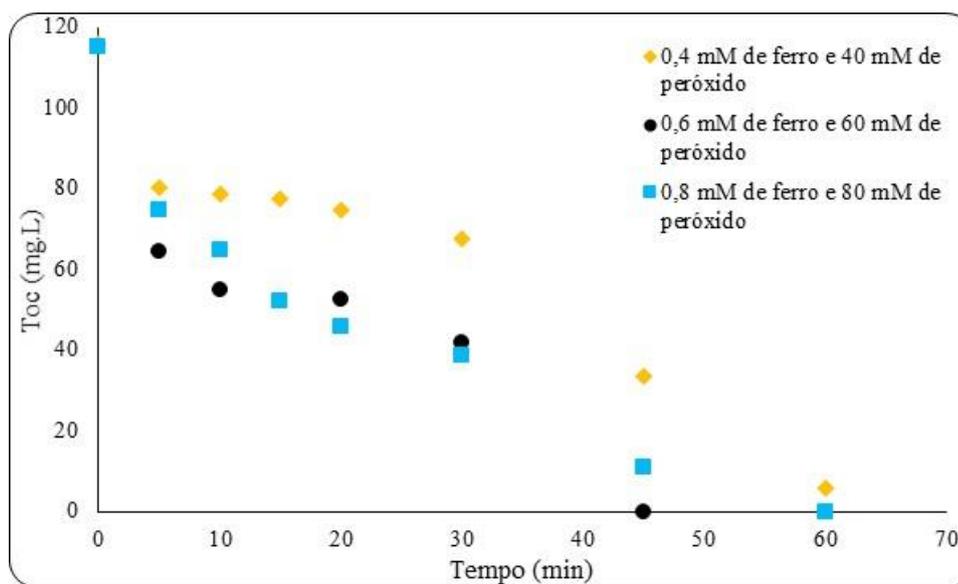


Fonte: o autor.

A Figura 5.3 apresenta a degradação considerando a concentração do oxidante fixo e as concentrações de catalisador variáveis. Semelhante à Figura anteriormente mencionada na melhor eficiência de degradação (<90%) se deu em 45 minutos de reação. As maiores eficiências ocorreram nas condições de 0,6 e 0,88 mM de ferro, sendo a condição de 0,6 mM superior à de 0,8 mM. Geralmente a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração do catalisador, no caso do estudo o Fe^{2+} faz esse papel de acelerar a reação, no entanto, o seu excesso semelhante ao excesso de peróxido provoca a inibição da degradação fotoquímica. O excesso dos íons de Fe^{2+} pode acarretar em uma competição com os componentes orgânicos presentes na solução, que são o alvo do tratamento, pelo agente oxidante (radicais hidroxila) oxidando-se a Fe^{3+} e reduzindo os radicais hidroxilas do processo de tratamento (Torrades et al., 2003; Perez et al., 2002). Outro aspecto importante é mencionado por Galvão et al., 2006 é que outra forma de prejudicar a degradação fotoquímica é que os íons em grande quantidade podem promover a redução da penetração da radiação UV. A Figura 5.4

assim como as anteriores mostra a degradação fotoquímica do composto orgânico nas concentrações mínima (0,4 mM de Fe^{2+} , 40 mM de peróxido), média (0,6 mM de Fe^{2+} , 60 mM de peróxido) e na máxima (0,8 mM de Fe^{2+} , 80 mM de peróxido).

Figura 5.4: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de catalisador e oxidante inferior, (Fi ; 0,4 mM de Fe^{2+} 40 mM de peróxido), média (FM; 0,6 mM de Fe^{2+} , 60 mM de peróxido) e superior (Fs; 0,8 mM de Fe^{2+} , 80 mM de peróxido).

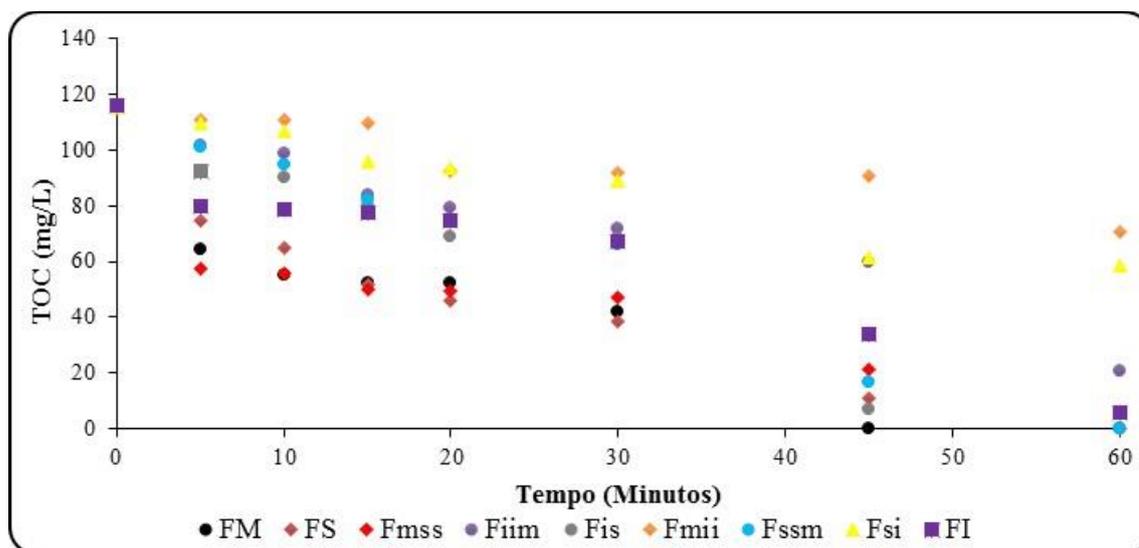


Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 5.4 a degradação ocorre nas três condições de concentração de catalisador e oxidante. O ponto de concentração inferior mostrou-se com menor eficiência de degradação (70,92%) com relação aos outros Fm (99,99%) e Fs (90%) no tempo reacional de 45 minutos. Outro fator importante é que sua velocidade na degradação é mais lenta quando comparado também aos outros, porém após 1 hora de reação sua eficiência chega a 95%. Com o aumento da concentração de oxidante e catalisador (Fm e Fs) há um favorecimento na velocidade reacional e da degradação fotoquímica, contudo comparando ambas as condições reacionais, são observados que inicialmente, ou seja, nos 15 minutos de reação o Fs apresenta uma maior velocidade, podendo ser justificado pela maior geração dos radicais hidroxila e consequentemente maior degradação da carga orgânica. Contudo a partir dos 20 minutos a reação torna-se mais lenta, provavelmente pelo excesso de catalisador e oxidante, porém após 1 hora de degradação ocorre a mineralização da carga orgânica. Na condição central, ou seja, de 0,6 mM de catalisador e 60 mM de oxidante a velocidade de degradação da reação torna-se mais rápida a partir dos 20 minutos indo até 45 minutos onde ocorre a mineralização dos contaminantes não necessitando de 1 hora de reação. Já a condição de 0,4 mM de catalisador e

40 Mm de oxidante necessitará de um período maior que 1 hora para obter resultados semelhantes as duas condições anteriormente comentadas. A Figura 5.5 apresenta a degradação em vários níveis de concentração de catalisador e oxidante, sendo suas nomenclaturas escritas da seguinte forma: Fmss, refere-se m a concentração do catalisador e ss a do oxidante o (ss será repetido porque será a maior concentração, ou seja, maior que s), estes são referentes as condições do planejamento (Tabela 5.3).

Figura 5.5: Degradação dos contaminantes orgânicos com a concentração de catalisador e oxidante variável.



Fonte: o autor.

A Figura 5.5 mostra uma variedade de condições experimentais para degradação do contaminante orgânico (condições referentes ao planejamento experimental). Segundo a Figura as condições menos favoráveis são: Fsi (46,78%), Fssm (47,82%) e a Fmii (21,78%), sendo a últimos a de menor eficiência de degradação calculada até 45 minutos de reação química. Provavelmente a concentração de oxidante do Fmii não foi suficiente para gerar os radicais hidroxilas, mesmo tendo uma concentração mediana de ferro, visto que as outras duas condições mencionadas chegaram a uma eficiência próxima com concentração superior de peróxido. Com relação as melhores concentrações são: o Fm, Fs e o Fis, porém o Fm mostrou-se mais eficiente em 45 minutos de degradação, pois chega a 99,99%, contudo ou outros dois também chegam a mesma eficiência em 1 hora de reação e o Fis degrada 94% em 45 minutos e o Fs degrada 90%. Mostrando que não é necessária uma grande concentração de catalisador para se chegar a altas eficiências de degradação. Comparando as condições Fi (70,92%), Fmss (81%), Fssm (85%), que obtiveram eficiência mediana, o fato do excesso do oxidante (Fmss) é

o excesso de catalisador (F_{ssm}), podem ter prejudicado a degradação já o F_i pode ser a falta de um ou de ambos o catalisador e oxidante. De qualquer forma as três condições ainda tiveram uma boa degradação quando comparados aos F_{si}, F_{ssm} e F_{mii} que não chegaram a ter em 50% de degradação.

5.4.2 Delineamento experimental

Como já mencionado anteriormente, o objetivo principal do delineamento experimental, ou planejamento experimental, foi otimizar a degradação fotoquímica do contaminante orgânico.

Com isso o modelo estatístico apresentado na equação 5 não pode ter a remoção de nenhuma variável.

$$Y_3 = 100,074 + 3,136 x_1 - 12,620x_1^2 + 18,880x_2 - 20,011x_2^2 + 5,00x_1x_2 \quad (5.19)$$

Onde: x_1 e x_2 são respectivamente o catalisador e o oxidante e Y (%) representa a eficiência de degradação.

A validade do modelo quadrático foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA) apresentada na Tabela 5.4. A medida de correlação utilizada para se estimar o modelo foi o coeficiente de determinação (R^2). Quanto maior a proximidade de R^2 da unidade, melhor a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados.

Tabela 5.4: Análise de variância para o ajuste do modelo quadrático dos dados da degradação fotoquímica do contaminante orgânico.

Fonte de variação	^a SS	^b GL	^c MQ	^d F _{calculado}	F _{calculado} /F _{tabelado}
Regressão	7620,994	8	952,624	952,624	40,15
Residual	0,000	2	0,00		
Total					

Fonte: o autor.

^aSS = Soma quadrática

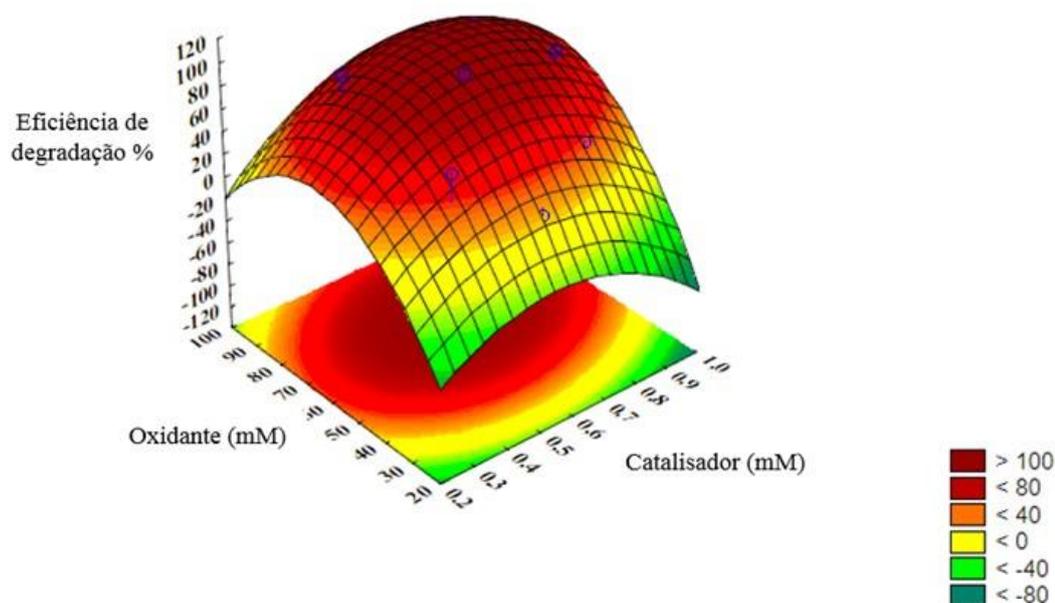
^bGL = Graus de liberdade

^cMQ = Média quadrática

^dF_{Calculado} = MQ_{Regressão}/MQ_{Residual}

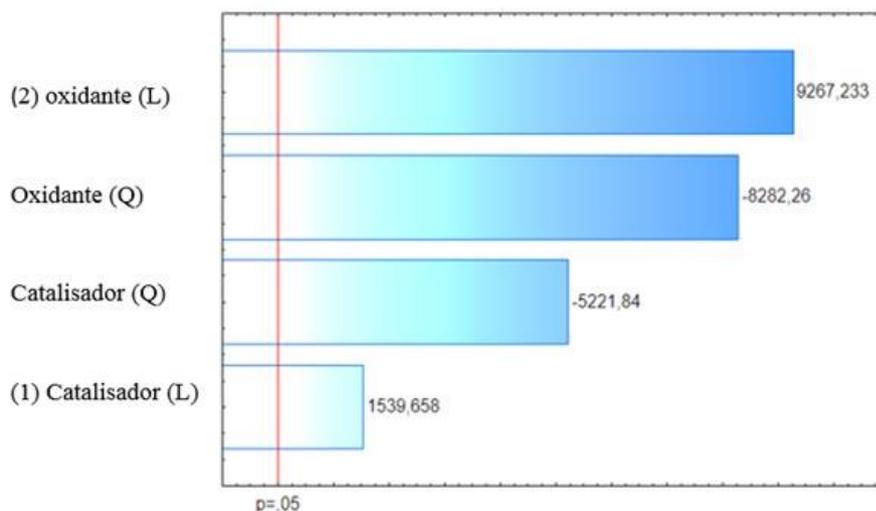
O valor do teste $F_{\text{calculado}}$ foi comparado ao valor do teste F_{tabelado} para a distribuição de F a 95% de nível de confiança com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar na Tabela 5.3, o modelo linear (equação 5.20) obteve uma regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), com R^2 igual a 0,95 indicando que o modelo explica 97,5% da variação dos dados experimentais. Uma forma rápida de verificar se podemos considerar o modelo proposto como significativo e preditivo é através do valor de $F_{\text{calculado}}$. Observa-se que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi 40,15 vezes superior ao F_{tabelado} , indicando que modelo proposto é preditivo e significativo, e dessa forma pode-se descrever a resposta em função das variáveis analisadas. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram respectivamente, a superfície de resposta e o gráfico de Pareto obtidas a partir do delineamento experimental.

Figura 5.6: Superfície de resposta do delineamento experimental composto central da degradação fotoquímica.



Fonte: o autor.

Figura 5.7: Gráfico de Pareto do delineamento experimental composto central da degradação fotoquímica.



Fonte: o autor

Conforme evidenciado na Figura 5.6 a região ótima para a degradação fotoquímica (região avermelhada) é a central. Vale salientar que a superfície de resposta trabalha com faixa e nesse trabalho as concentrações mínimas e máximas do catalisador e oxidante foram: 0,32 mM e 0,88 mM e 32 mM e 88 mM. Essa região ótima expressa a melhor concentração de reagentes para a melhor degradação fotoquímica do efluente. Já na Figura 5.7 o gráfico de Pareto mostra de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,05$), devem ser considerados relevantes no modelo matemático indicam que todas as variáveis são importantes tanto na forma linear quanto na quadrática, dessa forma, todos afetam diretamente a degradação.

Capítulo 6

**Processo Combinado de
Filtração, Adsorção e
Foto-Fenton**

6 Processo Combinado de Filtração, Adsorção e Foto-Fenton.

O uso da combinação de processos (físico, físico-químico, biológico e químico) é considerada uma alternativa vantajosa para se ter um melhor resultado no tratamento de efluentes. A Tabela 6.1 apresenta tecnologias e processos de tratamento da AP.

Tabela 6.1: Alguns dos principais tratamentos de efluentes.

Processo de tratamento	Função/Remoção
Adsorção em carvão ativado, zeólitas, argilas orgânicas, copolímeros e resinas.	Carvão ativado: compostos orgânicos dissolvidos, alguns metais pesados e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Argila orgânica: hidrocarbonetos livres insolúveis, que contribuem para hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP) e TOG. Copolímeros: TOG. Zeólitas e resinas: compostos orgânicos dissolvidos, BTEX, TOG, SS, cálcio e magnésio.
Hidrociclones	Óleo disperso.
Evaporação	Salinidade e componentes do óleo.
Flotação a ar	Óleo e sólido em suspensão (SS).
Coagulação	Partículas suspensas e coloidais.
Tratamento com membranas	Microfiltração, Nanofiltração e Ultrafiltração e Osmose inversa: óleo, sólidos em suspensão (SS), compostos dissolvidos, BTEX, metais pesados.
Oxidação química	Compostos químicos e refratários.

Fonte: adaptado por Fakhru'l-Razi et al., (2009).

De acordo com a Tabela 6 existe uma diversidade de tratamentos que podem ser combinados com o objetivo de melhorar o tratamento da AP. Muitos pesquisadores já estudaram uma variedade de combinações de tratamentos, na procura por melhores eficiências de tratamento, e alguns deles serão mencionados neste trabalho.

Ince & Apikyan (2000), realizaram um trabalho em duas etapas: etapa 1 houve a remoção do fenol via processo de adsorção com carvão ativado seguida da degradação através do processo oxidativo avançado (ultravioleta/H₂O₂). Na segunda etapa, fez-se o tratamento do adsorvente através do processo oxidativo avançado. Para o trabalho, foi utilizado um reator de 5 L constituído por 4 lâmpadas UV de vapor de mercúrio. No primeiro estágio do tratamento, o efluente sintético de contendo 0,04 g L⁻¹ de fenol, 5 mM de peróxido de hidrogênio e 1 g L⁻¹ de carvão ativado foi irradiado durante 90 min, resultando em uma remoção de 85% de TOC. Comparações entre os processos combinados (adsorção e oxidação avançada) e o processo de adsorção apresentou maior remoção de TOC com a união dos processos do que utilizando somente o processo de adsorção. No segundo estágio, as partículas da superfície do carvão ativado foi desorvido em solução pelo contato do carvão ativado (4 g) durante 90 minutos, obtendo uma remoção de 92,5 % de TOC (carbono orgânico total), enquanto que os experimentos no branco foram de 56%. Os autores concluíram que a regeneração destrutiva do carvão ativado através do processo combinado de adsorção e oxidação avançada utilizou menos energia do que utilizando somente a adsorção, já que durante a primeira etapa houve uma mineralização preliminar.

Toledo et al., (2003), estudaram a degradação dos compostos orgânicos: clorobenzeno, tetracloretileno, 1-2, dicloropropano e clorofórmio através do processo combinado entre adsorção por carvão ativado e Fenton. O trabalho consistiu em duas etapas, sendo a primeira etapa determinada pela adsorção e a segunda pelo processo Fenton. Foram obtidas as seguintes conversões: 100% para o tetracloretileno, 99% de clorofórmio, 99% clorobenzeno e 99% de 1-2, dicloropropano após duas horas de reação. Para avaliar a regeneração do carvão ativado, foram realizadas 5 consecutivas reações e ao final do processo, a área superficial do carvão ativado apresentou-se muito similar ao carvão no início do processo.

Coelho, (2004) avaliou a aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton em conjunto no tratamento de águas de refinarias. O acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton também foi investigado em sistema reacional operado em batelada e de modo contínuo. A temperatura (30 a 45°C), na faixa estudada, não afetou a eficiência final dos processos Fenton e foto-Fenton acoplados. Concentrações dos reagentes de 4g/L (H₂O₂) e 0,4 g/L (FeSO₄) permitiram obter remoções de COD superiores a 82% com tempos de reação iguais ou maiores do que 85 min. No sistema acoplado, operado continuamente, remoções de COD superiores a 75% foram obtidas com tempos de residência maiores que 85 min.

Gomes (2009) estudou o tratamento da AP através do processo combinado eletrofloculação e Fenton, com o objetivo da remoção do óleo no processo. Primeiro, o autor

analisou os processos isoladamente para avaliar a faixa ótima para o processo, depois trabalhou os processos combinados. Como conclusão fina, o processo combinado mostrou-se mais eficiente do que os processos isolados. O processo combinado utilizando os parâmetros combinados obteve uma remoção de óleo de 98%.

Macedo (2009) investigou o tratamento da AP através de membranas e processos oxidativos avançados. O autor tratou a água produzida através da combinação das técnicas de coagulação/floculação e microfiltração, e processos oxidativos avançados ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Como resultado, obteve uma remoção eficiente do composto orgânico fenol. Porém, a análise econômica mostrou que a seqüência de tratamentos proposta (coagulação/ floculação; membranas; POAs) não é viável economicamente.

Fakhru'-Razi et al., (2010) avaliaram a aplicação de dois sistemas combinados: seqüência de membrana e reator e sequencia de membrana e reator/osmose reversa. O primeiro tratamento conseguiu em 20 horas obter uma remoção de 90,9%, 92% e 91,15% de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (TOC), óleos e graxas (TOG), respectivamente. Já no outro tratamento, sequencia membrana e reator/osmose reversa, houve uma redução da concentração de sais e componentes orgânicos compatíveis com os níveis aceitáveis para reutilizar a água na irrigação.

Souza (2010) estudou o tratamento terciário de efluente industrial proveniente de refinaria utilizando processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme (CAB) para fins de reuso. O efluente bruto foi previamente tratado na indústria através de bioreator com membranas. Os processos oxidativos O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram selecionados com o objetivo de oxidar a matéria orgânica remanescente e o CAB para remover a matéria orgânica residual. Os resultados foram satisfatórios pela combinação dos tratamentos, viabilizando o reuso da água. Baixos valores de TOC foram alcançados, chegando a 5 mg/L. Os filtros de CAB obtiveram uma remoção de 50%.

Silva (2010) desenvolveu um processo integrado para o tratamento da água de produção associada ao petróleo. O autor utilizou os processos de adsorção em carvão ativado e separação por membranas (microfiltração e a osmose inversa) para remoção do óleo e sais dissolvidos na AP. Para realização do trabalho foi utilizado um efluente sintético e o efluente real. A remoção por osmose inversa mostrou uma remoção de 98% dos sais e demais substâncias solúveis. Os resultados obtidos mostram que a microfiltração seguida por uma etapa de adsorção e osmose inversa é viável para o tratamento da AP.

Li et al., (2010) investigaram o tratamento da água produzida de petróleo utilizando os tratamentos biológicos (anaeróbio) e micro-eletrólise em conjunto. Os resultados mostraram

que o processo combinado foi muito eficaz para transformar a maioria dos poluentes orgânicos presentes na água produzida estudada.

Oliveira (2012) investigou a remoção do óleo presente na água produzida sintética utilizando os processos de eletroflotação ou eletroflotação/Fenton em diferentes vazões volumétricas, assim como a variação da diferença de potencial utilizando um reator eletroquímico de fluxo contínuo e reciclo fechado. Para o processo combinado eletroflotação/Fenton, a diferença de potencial de 4,0 V aplicada aos eletrodos, utilizando uma vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e a razão 06:01 de [H₂O₂]/[Fe²⁺] resultou em maior eficiência, atingindo valores de remoção na ordem de 93% em 30 minutos de eletrólise.

Santos (2013) buscou estudar a combinação dos processos de flotação por ar induzido e foto-Fenton, visando reduzir a concentração de óleos e graxas da água produzida. Os experimentos foram conduzidos com água produzida sintética preparados a partir da dispersão de óleo em solução salina. A combinação dos processos de flotação obteve bons resultados, com uma redução global de 99% de TOG. As melhores condições experimentais encontradas foram 10 minutos de flotação, seguida de 45 minutos de foto-Fenton.

Younker et al., (2014) investigaram o tratamento da AP através da integração dos processos: adsorção, coagulação e flotação por ar dissolvido. Foi avaliado a integração dos processos e separadamente. Os principais resultados indicaram que o processo integrado conseguiu remover tanto o óleo disperso (de 100 para 1,4 mg L⁻¹), quanto o nafataleno (de 1 para 0,01 mg L⁻¹). No entanto, o processo não indicou bons resultados com relação a redução do fenol.

Motta (2014) avaliou a redução de TOG através da integração dos processos de coalescedor em leito e microfiltração. Os resultados mostraram que o coalescedor operou em condições estáveis, atingindo valores de eficiência de 35 a 52%, em termos de remoção de TOG. A eficiência global do processo integrado atingiu de 93 a 100%, e o TOG no permeado (TOG_P) variou entre 0,1 a 14,8 mg L⁻¹. Estes resultados indicam que o efluente do processo integrado apresentou uma boa qualidade, não apenas para fins de descarte ou injeção, mas também para a reuso em processos industriais.

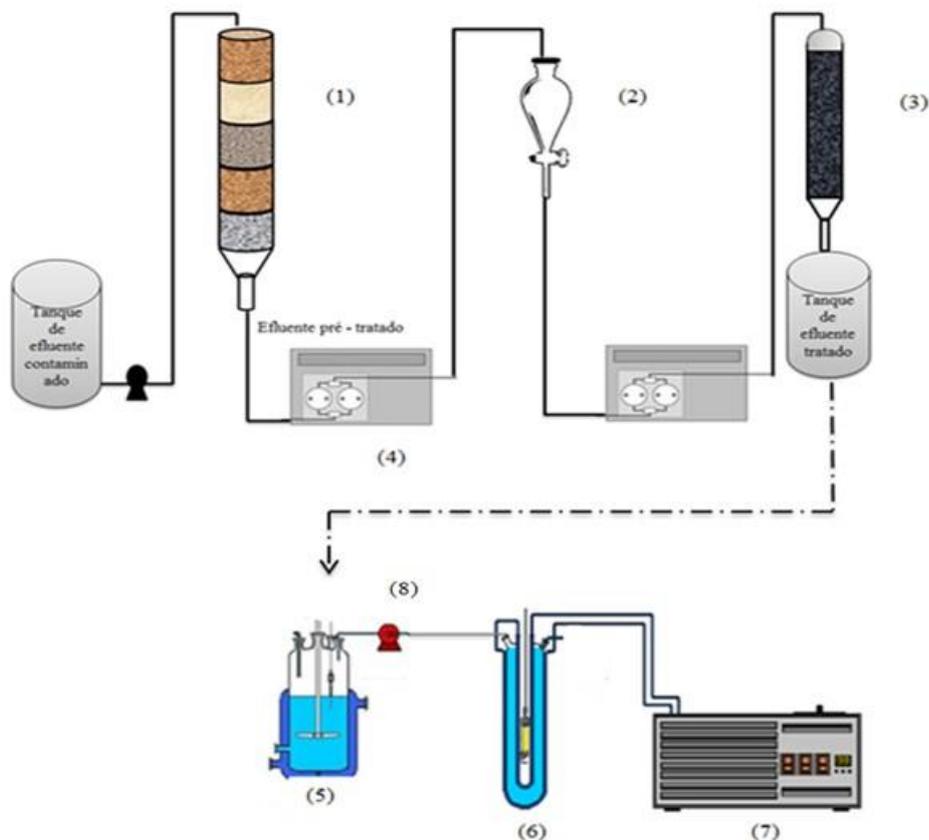
Freitas (2016) utilizou a técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido com mistura de polieletrólitos e moringa oleífera no tratamento de água produzida. O objetivo principal do trabalho foi avaliar a eficiência de remoção do TOG da AP utilizando as misturas de floculantes natural de *Moringa oleífera* e dois floculantes comerciais “C” e “D” (já utilizados na indústria). O tratamento do efluente utilizando a mistura do floculante *Moringa oleífera* e floculante comercial “D”, com proporção de mistura em base volumétrica 50%:50%, atendeu

os requisitos ambientais em todas as condições avaliadas. ”. Também foi constatado a eficiência de remoção de TOG com mistura do floculante *Moringa oleífera* e floculante comercial “D” com proporção de mistura em base volumétrica 70%:30, onde também foi possível atender os requisitos ambientais de descarte da água produzida.

6.1 Metodologia

A proposta deste trabalho consiste basicamente em tratar a água produzida de petróleo através dos processos combinados de filtração através do filtro de areia, adsorção através do carvão ativado e foto-Fenton (processo de oxidação avançada), que tem como objetivo a redução ou/e remoção do TOG e TOC. A etapa da filtração foi escolhida como sendo a etapa primária do processo para redução do TOG. O tratamento do efluente foi feito na coluna de adsorção (redução de TOC) e o foto-Fenton é a etapa final, ou melhor, o polimento do efluente onde é removido a carga orgânica remanescente das duas etapas anteriores. A Figura 6.1 apresenta a sequência dos processos envolvidos.

Figura 6.1: Esquema das etapas do processo de tratamento combinado: (1) filtro de areia, (2) tanque de efluente parcialmente tratado (1 L), (3) coluna de carvão ativado, (4) bomba peristáltica, (5) tanque de mistura, (6) reator fotoquímico, (7) banho termostático.



Fonte: o autor.

As condições para o processo combinado foram determinadas a partir do estudo dos processos separados, já mencionados nos capítulos anteriores. As etapas descritas na Figura 6 seguem duas sequências: A primeira é um sistema contínuo filtração-adsorção, sendo retirada uma alíquota de 3 L ao final para a etapa do foto-Fenton (batelada). Assim sendo, o trabalho consiste nas sequências: filtração, adsorção e foto-Fenton. A etapa da filtração (pré-tratamento) ocorre em um filtro de areia de granulometria mista, com o objetivo de reduzir o TOG, para otimizar a eficiência na etapa da adsorção seguinte. A segunda etapa consiste em passar a água produzida sintética pré-tratado pelo filtro, em uma coluna de leito fixo (vazão de 0,8 ml/s e o CAV de granulometria de 2,360 mm) de carvão ativado até a obtenção de cerca de 10 L. Nesta etapa grande parte dos contaminantes são retidos no carvão ativado, através do processo de adsorção, gerando um efluente parcialmente tratado para a posterior etapa de tratamento. Da mesma forma que a filtração, a adsorção antes da etapa do foto-Fenton garante uma melhor eficiência no tratamento final do efluente. A terceira etapa consiste em tratar o efluente saído da coluna de leito fixo (processo de adsorção), através do processo reação foto-Fenton (0,6 mM

de ferro e 60 mM de peróxido) com o objetivo de eliminar os contaminantes deixados após o processo de adsorção durante a etapa anterior, de modo a obter um efluente mais próximo dos padrões exigidos pelas leis ambientais vigentes. Nesta etapa o efluente é tratado através de um reator fotoquímico utilizando o ferro como catalisador e o peróxido como oxidante.

6.1.1 Preparo do efluente sintético

Novamente, assim como nas etapas anteriores, foi preparado um efluente sintético com componentes semelhantes aos existentes na água produzida real. Foram adicionados os componentes: xileno, heptano, fenol, cloreto de sódio e dois tipos de petróleos (15 e 22 API°) diferentes os mesmos utilizados na etapa da filtração. As concentrações estão apresentadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Composição da água produzida sintética.

Componente	Concentração
Xileno	10 ppm
Heptano	10 ppm
Fenol	200 ppm
NaCl	1000 ppm
Petróleo 1	0,6 ml/L
Petróleo 2	0,6 ml/L

Fonte: o autor.

Nessa etapa do trabalho o objetivo foi a redução tanto do TOG quanto do TOC da água produzida sintética. Então, o efluente elaborado consistiu de uma mistura de componentes (Tabela 6.2). O preparo do efluente sintético foi feito a partir da mistura dos componentes da Tabela 6.2 e água destilada. Para uma melhor homogeneização, principalmente dos componentes menos solúveis, o efluente sintético foi agitado durante 20 minutos no agitador Turratec/Tecnal a 18000 RPM. Após a agitação o efluente ficou em repouso por 10 minutos. Após esse período era feito o seu tratamento. Para o trabalho foram avaliados parâmetros importantes, que representam a qualidade do efluente e a eficiência do processo de tratamento estudado no presente trabalho São eles: teor de óleos e graxas (Infracal TOG/TPH da Wilks

Enterprise Corp. Modelo HATR-T e carbono orgânico total (TOC-VCPH. Total organic carbon analyzer da Shimadzu) e análise qualitativa (CG-MS da Shimadzu).

6.1.2 Metodologia do filtro de areia e coluna de adsorção

Foi utilizado um filtro de areia de granulometria mista (- 12 + 16, + 35, - 20 - 28 e - 12 + 16 mesh). As dimensões do filtro são as mesmas da etapa da filtração. A coluna de adsorção foi a mesma utilizada na etapa da adsorção é a mesma granulometria (média) na vazão de 0,8 ml/s. Foi utilizado o carvão ativado vegetal, tendo em vista sua superioridade em relação ao de origem de osso bovino.

6.1.3 Metodologia do foto-Fenton

Inicialmente foram adicionados o catalisador e o efluente no tanque de mistura, logo em seguida o pH era abaixado para 3,00 com adição de ácido sulfúrico P.A da marca Panreac. Com o catalisador já dissolvido e pH baixo, o ponto zero (sem reação) era coletado, só então era adicionado a primeira dosagem do oxidante (H_2O_2) e ligada à lâmpada e, assim, era dada o início da reação. As alíquotas de 15 mL foram coletadas em tempos pré-determinados começando a cada 5 minutos e terminando a cada 15 minutos (nos 30 minutos finais da reação). As amostras coletadas passaram por outra etapa de tratamento: adição de solução inibidora, filtração com filtro *milipore* e diluição. Foram utilizadas as concentrações de 0,6 e 60 mM de catalisador e oxidante, respectivamente. A metodologia do foto-Fenton está simplificada no capítulo 5 (Figura 5.1).

6.1.4 Metodologia para análise do CG-MS.

Como nesta etapa o efluente tratado possuía uma variedade de contaminantes, foram feitas duas extrações, sendo uma com metanol para analisar o fenol e a outra com hexano para analisar os hidrocarbonetos. A extração feita com o hexano da Sigma Aldrich grau HPLC foi feita na proporção 1:2 (Hexano/amostra). Os solventes foram adicionados as amostras em *vials* e levados ao ultrassom onde ficaram sob agitação durante 20 minutos. Após o período de agitação, foram deixados em repouso por cerca de 10 minutos e depois as alíquotas retiradas

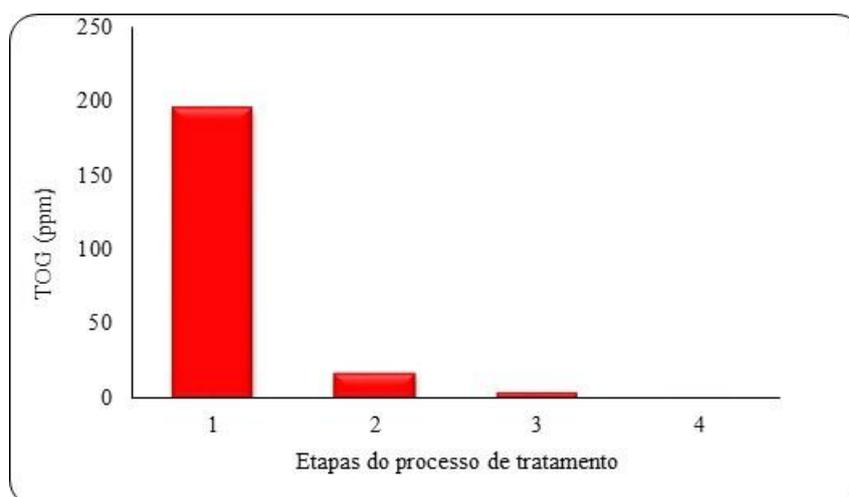
para posterior análise. Foi utilizado o CG-MS da Shimadzu. Para as amostras que foram analisadas via HPLC, foi utilizado o solvente metanol da Panreac grau HPLC e a técnica de extração em fase sólida (solid phase extraction – SPE), esta técnica é feita através de um cartucho de extração o qual contém uma fase sólida. Esta extração consistiu na utilização de um cartucho BondElut SPE C18 (Agilente) é realizado em 5 etapas (Silva, 2014):

- i. Pré-condicionamento do cartucho com acetileno
- ii. Estabilização com água destilada
- iii. Carregamento das amostras
- iv. Lavagem com água destilada
- v. Eluição com acetileno (amostra e adicionado em *vial* de 1,5 ml para análise).

6.2 Resultados e discussão

Os experimentos foram realizados em sequência de modo a obter a redução total ou minimizar o TOG e o TOC da água produzida sintética. A Figura 6.2 mostra a redução do TOG.

Figura 6.2: Remoção do TOG da água produzida sintética pelo processo combinado: filtração (2), adsorção (3) e foto-Fenton (4).



Fonte: o autor.

Segundo a Figura 6.2, o processo de maior remoção de TOG em torno de 90% foi a filtração. Após a etapa da filtração, o efluente pré-tratado se encontrava com uma concentração de TOG de 18 mg L⁻¹ para a etapa posterior (adsorção). O efluente da saída do filtro já está

adequado as normas ambientais (CONAMA nº 430), que atualmente exige TOG de 20 mg L⁻¹ para o descarte oceânico do efluente, tendo em vista que isso é a maior forma de descarte nas plataformas petrolíferas e o TOG é o principal parâmetro. A etapa da adsorção conseguiu remover 72 % deixando uma parcela mínima de TOG para a etapa do foto-Fenton, seguinte cerca de 5 mg L⁻¹. Na etapa do foto-Fenton o efluente já se encontrava com concentração baixa de TOG, mas ainda foi capaz de degradar o TOG remanescente deixando o efluente com cerca de 1mg L⁻¹. O processo combinado garantiu uma eficiência de 98,8% na redução do TOG deixando o efluente de acordo com os padrões ambientais exigidos (TOG). A etapa da filtração, como era de se esperar garantiu a maior remoção do TOG. O processo combinado também foi estudado para avaliar a redução do TOC, tendo como seu maior representante o fenol. A Figura 6.3 mostra a redução do TOC do efluente sintético ao longo do tratamento combinado, assim como o anterior seguiram-se: a filtração, adsorção e por último o processo foto-Fenton.

Figura 6.3: Remoção do TOC da água produzida sintética pelo processo combinado: filtração (2), adsorção (3) e foto-Fenton (4).

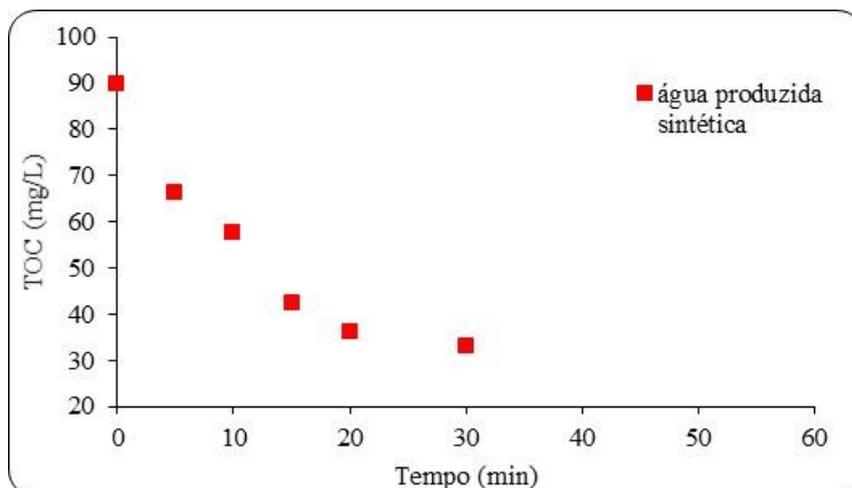


Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 6.3 é possível verificar que houve uma redução significativa (99,9%) de TOC, considerando o processo combinado. Diferente da etapa anterior (redução de TOG), a filtração foi a etapa de menor eficiência (40%), seguida pela adsorção cerca de 60% e por último o tratamento de melhor eficiência (99,9%) o foto-Fenton que conseguiu degradar quase 100% da carga remanescente da adsorção. O processo combinado mostrou uma alta eficiência na redução e degradação do TOC, da água produzida sintética. Apesar do TOG já está de acordo com as normas ambientais na saída do filtro de areia, a concentração de TOC ainda é alta necessitando de mais etapas para sua remoção a adsorção e o foto-Fenton. A Figura

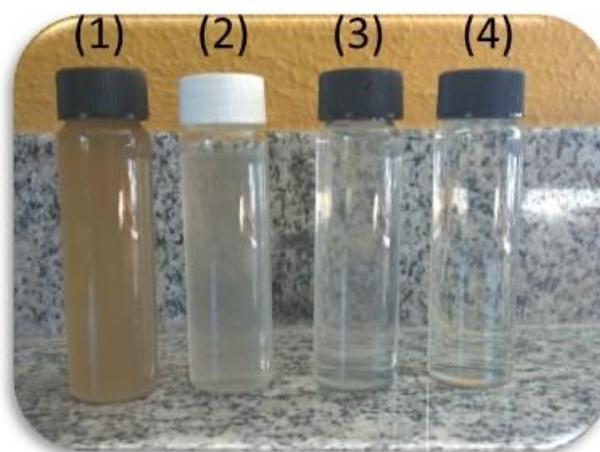
6.4 mostra a cinética de degradação de com o melhor resultado do planejamento central do capítulo anterior e a Figura 6.4 mostra a sequência das amostras antes e depois de cada tratamento.

Figura 6.4: Degradação do TOC remanescente da água produzida sintética da saída da coluna de adsorção.



Fonte: o autor.

Figura 6.5: Sequência das amostras antes e depois de cada tratamento. (1) amostra sem tratamento, (2) amostra após filtração, (3) amostra após adsorção e (4) amostra após a fotoquímica.

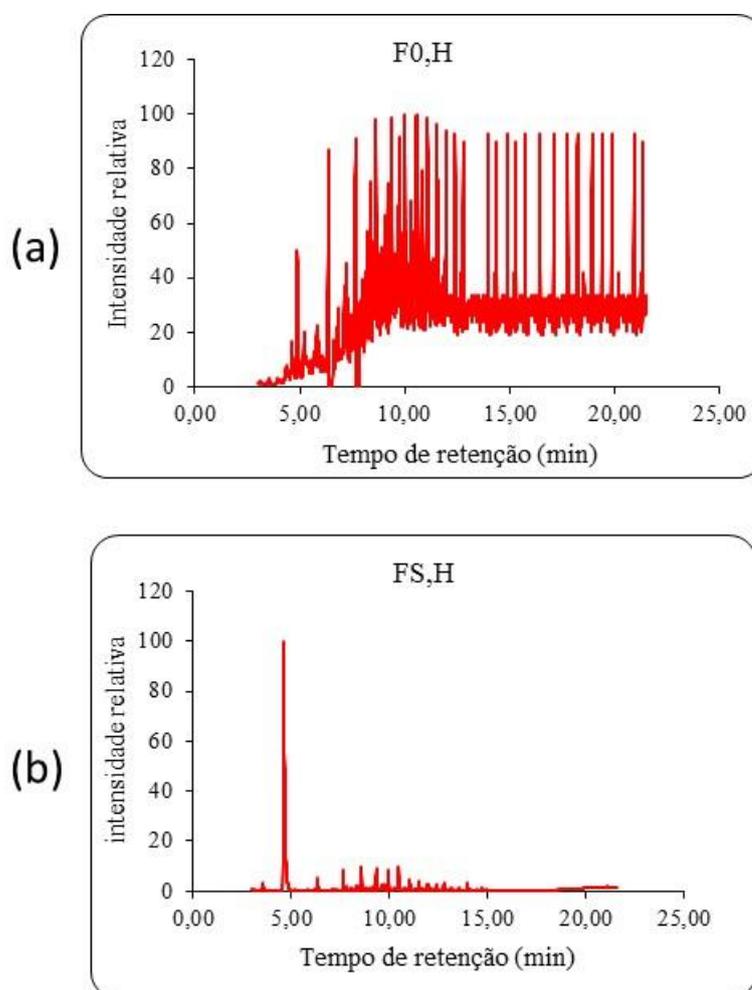


Fonte: o autor.

Como esperado de acordo com o planejamento experimental do capítulo anterior o ponto central com as concentrações de 60 mM de peróxido e 0,6 mM ferro, foi o escolhido para degradar a carga remanescente da adsorção. A degradação ocorreu de forma rápida não

necessitando de 1 hora de reação para chegar a alta eficiência no tratamento. Após 45 minutos de reação, a degradação chegou a uma eficiência de 99,99%. A Figura 6.5 mostra através de uma análise qualitativa o tratamento da água produzida sintética. A amostra sem tratamento (1) apresenta coloração escura devido a presença do petróleo, após a saída do filtro a amostra ainda se apresenta turva, e somente após o foto-Fenton, o efluente apresenta-se livre de turbidez. Para uma melhor compreensão e comprovação do processo combinado, a cada tratamento foi feita a análise de CG – MS. A Figura 6.6a apresenta a amostra inicial da entrada do filtro e a Figura 6.6b a amostra da saída do filtro.

Figura 6.6: Cromatogramas das amostras extraídas com hexano. (a) amostra antes da filtração e (b) amostra após a etapa da filtração.

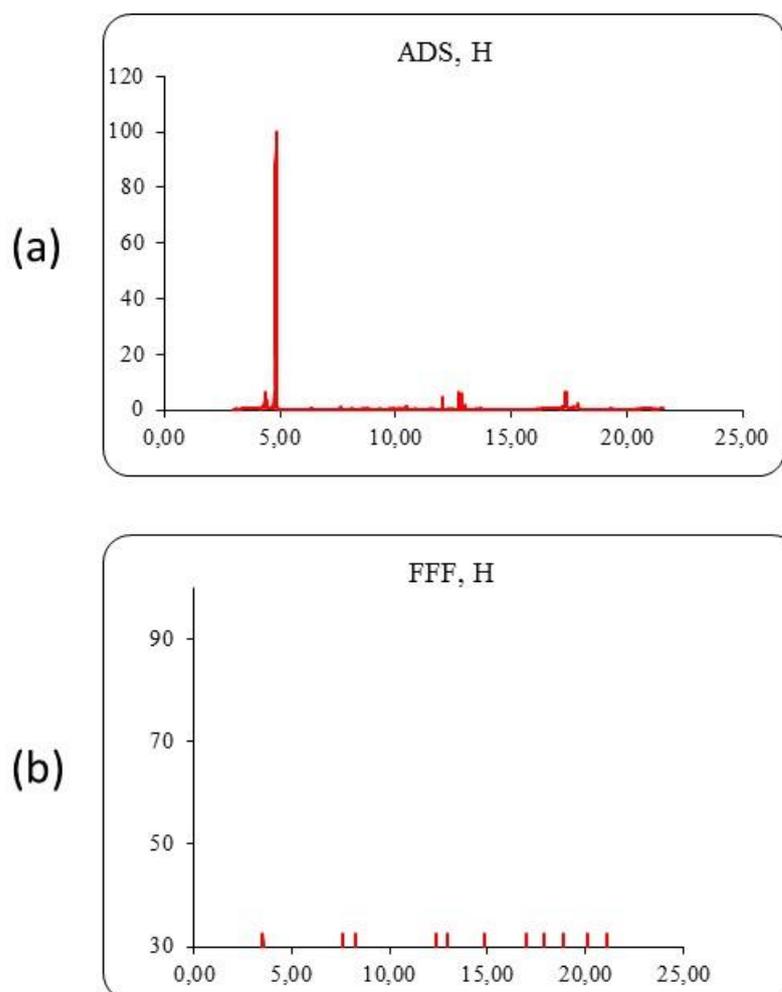


Fonte: o autor.

As Figuras 6.6a e 6.6b confirmam as análises de TOG já mencionadas, ou seja, mostram a grande redução de componentes orgânicos, tendo em vista que a análise do CG -MS foi feita a partir da extração com hexano. A Figura 6.6a representa a amostra de entrada sem

nenhum tipo de tratamento. Nela é possível ver uma gama de componentes orgânicos, incluindo vários hidrocarbonetos de cadeia aberta foram encontrados de C10 a C30. O hidrocarboneto presente na amostra deve-se a presença do petróleo na água produzida sintética. A não identificação do xileno e heptano deve-se ao fato de que provavelmente esses componentes saíram nos 2 primeiros minutos da corrida junto com o hexano. Com relação a Figura 6.6b, a análise mostra a presença do fenol, além dos hidrocarbonetos. O fenol, que é o maior pico aparece nessa análise no tempo de 5 minutos e em alta concentração, já que a filtração apresenta baixa eficiência na remoção dos compostos solúveis. Provavelmente em virtude da grande quantidade de hidrocarbonetos, a presença do fenol foi mascarada não sendo identificado na Figura 6.6a. As amostras da saída da coluna de adsorção e da saída do reator fotoquímico estão mostradas nas Figuras 6.7a e 6.7b.

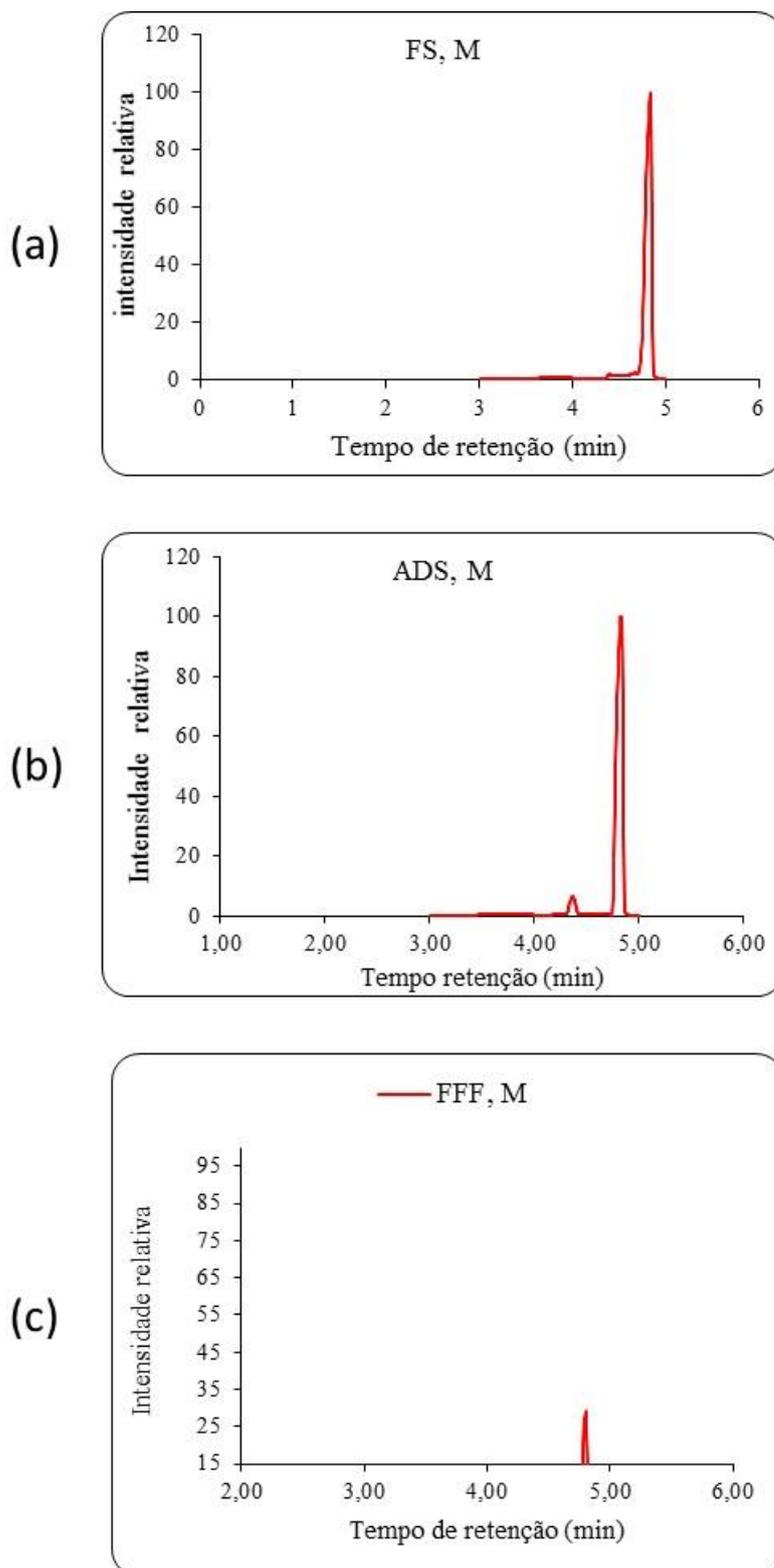
Figura 6.7: Cromatogramas das amostras extraídas com hexano. (a) amostra após a etapa da adsorção e (b) amostra após a etapa do foto-Fenton.



Fonte: o autor.

As Figuras 6.7a e 6.7b ainda mostram a presença dos compostos orgânicos após o final do processo combinado. No entanto, a concentração dos compostos ao final do processo é muito baixa considerando a área, que é proporcional a concentração dos compostos e bem inferior, concluído que ainda existe a presença de alguns, porém em concentrações muito baixas quando comparadas as amostras antes de qualquer tratamento. Na Figura 6.6a a presença do fenol ainda é marcante, dessa forma, mascara a presença dos hidrocarbonetos que estão em concentração muito baixa. Como o fenol é mais solúvel no metanol para verificar a sua remoção na adsorção e sua degradação no foto-Fenton, a extração com o metanol é mais indicada. A Figura 6.8a, 6.8b e 6.8c mostram a redução do fenol ao longo do processo de tratamento.

Figura 6.8: Cromatogramas das amostras extraídas com metanol. (a) amostra após a etapa da filtração, (b) amostra após a etapa da adsorção e (c) amostra ao final do processo combinado.



Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 6.8 o fenol aparece aos 5 minutos de análise em todos os gráficos. Na Figura 6.8 b aparece 2 picos de fenol, o pico menor surgiu porque o equipamento refez a análise ao perceber que o pico poderia ser expressivo. Apesar das amostras apresentarem picos de fenol até mesmo após o tratamento fotoquímico, as áreas dos picos vão diminuindo significativamente, e conseqüentemente, a concentração de fenol, já que estão relacionados. A seqüências das áreas são: 75.303.025 (FO, M), 72.256.586 (ADS, M) e 717.750 (FF, M) de acordo com as Figura 6.8. Fazendo uma relação entre as áreas e concentração, é possível ter uma ideia da redução da concentração em torno de 99,05%. Apesar do CG ainda identificar fenol no efluente mesmo depois do foto-Fenton a concentração é muito baixa (Figura 6.8 c) e por esse motivo provavelmente o equipamento (total organic analyzer COT) não conseguiu identificá-lo.

O processo combinado (filtração, adsorção e foto-Fenton), conseguiu resultados satisfatórios no tratamento da água produzida sintética, reduzindo tanto o TOG, quanto o TOC, sendo este último representado pelo fenol, que é o poluente modelo para os orgânicos dissolvidos presentes na AP. Tendo em vista, a problemática ambiental, que envolve a AP é a demanda por água no mundo o efluente tratado pelo processo combinado atingiu características para reuso.

Capítulo 7

Conclusão

7 Conclusão

- i. O processo de filtração com leito fixo de areia mostrou ser uma alternativa eficiente em se tratando da remoção de TOG da água produzida do petróleo. Para ambos os efluentes sintético (APS) e real (APS), ocorreu uma redução significativa do TOG. O leito com altura de 30 cm mostrou ser mais eficiente quando comparado ao de 15 cm, indicando uma dependência da remoção com a altura do leito. Com relação à faixa granulométrica, o uso da areia com diferentes granulometrias resultou em maior eficiência de remoção de TOG. A eficiência de remoção da água produzida real foi ligeiramente menor em relação ao efluente sintético. Conforme o planejamento fatorial estatístico, a variável altura do leito foi a mais significativa, porém a variável concentração também apresentou efeito significativo quando combinado com a altura do leito.
- ii. A avaliação do processo de adsorção foi dividida em sistema batelada, onde foram testados 2 tipos de carvão ativado (CAO e CAV) e em leito fixo (CAV). O CAV obteve melhores resultados na remoção dos contaminantes orgânicos, como já era de se esperar em virtude de sua maior área superficial e maior porosidade. Nos testes da temperatura e granulometria ambos os parâmetros indicaram que seu aumento causa uma diminuição na capacidade de adsorção, porém no CAO o efeito foi mais pronunciado. Os testes referentes a cinética de adsorção indicaram diferença de modelos entre os tipos de carvões investigados. O CAV apresentou os modelos de Elovich e pseudo-primeira ordem com menores desvios, já o CAO indicou que os maiores desvios foram do modelo pseudo-primeira ordem diferindo do CAV.
- iii. O estudo do mecanismo da adsorção indicou para os quatro casos avaliados: 1,40 mm/25° C; 5,50mm/50°C para o carvão ativado vegetal e 0,61 mm/25°C; 1,50mm/50°C que a maior resistência ocorre na camada externa.
- iv. A adsorção em leito fixo conseguiu adsorver a carga orgânica do efluente nas três condições avaliadas. Na menor concentração (109,1 mg L⁻¹) o leito operou por mais tempo.
- v. O estudo do processo foto-Fenton, onde efluente da saída da coluna de adsorção seguia para o reator fotoquímico, indicou a degradação de grande parte da carga orgânica remanescente nas várias condições experimentais.

- vi. A análise da eficiência a partir de um planejamento composto central, foi feito a partir das concentrações iniciais de oxidante e catalisador (1:100). O planejamento indicou como sendo a região ótima a região central, ou seja, as dosagens de 0,6 mM de Fe^{+2} e 60 mM de H_2O_2 , nessa condição a eficiência na degradação da carga orgânica foi de 99,9%
- vii. Na etapa de combinação dos processos (filtração, adsorção e foto-Fenton), foi testado a coluna de areia com granulometria variável, que mostrou melhor resultado na primeira etapa do trabalho, a coluna de adsorção foi utilizada a granulometria média do CAV, que também mostrou melhor resultado. O efluente sintético conseguiu alta remoção de TOG e TOC sendo respectivamente, de 98,8% e 99,9%, dessa forma o efluente conseguiu se adequar as normas ambientais (CONAMA n°435). Na redução do TOG somente na filtração houve redução de 90%. As etapas de adsorção e foto-Fenton foram responsáveis pela redução e degradação da carga orgânica solúvel, representado pelo TOC. O processo combinado provou ter uma boa eficiência não somente na redução do TOG, que é o principal parâmetro avaliado pelas petrolíferas como também o TOC.

Referências
Bibliográficas

Referências Bibliográficas

ACHAK, M.; MANDI, L.; OUAZZANI, N. Removal of organic pollutants and nutrients from olive mill wastewater. *Journal of environmental management*. v. 90, p. 2771 – 2779, 2009.

AHAMAD, K, U.; JAWED, M. Breakthrough column studies for iron (III) removal from water by wooden charcoal and sand: A low approach. *Int. Journal, Environmental. Res.* v. 5, p. 127 – 138, 2011.

AHMADUN, F-R; PENDASTHEH; AIBUDLLAH. C. L. A; BIAK D. R.A; MADAENIN, S.S; ABIDIN. Z.Z, Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*. p. 22, 2009.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 431-439, 2000.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; Matthews, R.; Johnson, P. A. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Adv. Environ. Res.*, 4: 233-244, 2000.

ALVES, R. W. *Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons*. 2005. 173 f Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ALHAMED, Y. A, Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal Hazardous Materials*, v.170, p. 763 – 770, 2009.

ANP, Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: disponível em www.anp.gov.br.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. v. 53. p. 51-59, 1999.

ANSEJO, N. G.; ÁLVAREZ, P.; GRANADA, M.; BLANCO, C.; SANTAMARÍA, R.; MENÉNDEZ, R. High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. v. 192, p. 1525-1532, 2011.

APHA, Standard methods for examination of water and wastewater. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Environmental Federation, seção 2520 A, 20th ed Washington, 1998.

ARAÚJO, A. L. P.; SILVA, M. C. C.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. *Scientia Plena*. v.5, nº 12, 2009

ARNOLD, K; STWART, M. *Produced water treating systems. Surface production operation*, 3th ed, p. 482 – 609, 2011.

ASTM 897/83. Specification for aggregate for job-mixed Portland. In: Annual Book of ASTM Standards (American Society for Testing Materials). Easton, ASTM, 1983.

BADER, M.S. H. Seawater versus produced water in oil – fields water injection operations. *Desalination*. v. 208, n. 1 – 2, p. 159-168, 2007.

BANSAL, Roop Chand. GOYAL, Meenakshi. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis Group, LLC. United States of America, 2005.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. *Métodos de remoção de cromo de águas residuais: Métodos de adsorção*. Departamento de Engenharia Química, Maringá- PR, 2000.

BARROSO-BOGEAT, B.; ALEXANDRE-FRANCO, M.; FERNÁNDEEZ-GONZÁLEZ, C.; GÓMES-SERRANO, V. Preparation and Microstructural Characterization of Activated Carbon-Metal Oxide Hybrid Catalysts: New Insights into Reaction Paths. *J. Mat. Sci. Technol.* **31**(8), 806–814, 2015.

BAR-ZEEV, E.; BELKIN, N.; LIBERMAN, B.; BERMAN, T.; BERMAN, F. I. Rapid sand filtration pretreatment for SWRO: Microbial maturation dynamics and filtration efficiency of organic matter. *Desalination*, v. 286, p. 120 – 130, 2012.

BENKELBERG, H. J.; WARNECK, P. Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of HO and SO₄⁻ quantum yields. *J Physical Chemistry*, v. 99, p. 5214-5221, 1995.

BENKHEDDA, J.; JAUBERT, J.N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILY, M. Adsorption isotherms of m-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models, *J.Chem. Thermodynamics*, 32, 401-411, 2000.

BENNETT, J.C. ABRAM, Adsorption from Solution on the carbon and hydroxyapatite components of bone char, *J. Colloid Interface Sci.* v.23 p. 513–521, 1957.

BORBA, F. H. Aplicação do processo foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume. 2010, 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

BRITO – PELEGRINE, N. N.; PELEGRINE, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Filtração lenta no tratamento de percolado de aterro sanitário, *Pesquisa e Tecnologia Minerva*, v.4, p. 85 – 93, 2007.

BRUNDAVANAM, R. K.; POINERN, G. E. J.; FAWCETT, D. Modelling the Crystal Structure of a 30 nm Sized Particle based Hydroxyapatite Powder Synthesised under the Influence of Ultrasound Irradiation from X-ray powder Diffraction Data. *American Journal of Materials Science*, v.3(4), p. 84-90, 2015.

BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

ÇAKMAKCI M; KAYAALP, N; KYUNCU, I. Desalination of produced water from oil product fields by membrane processes. *Desalination*, 222,176 – 186, 2008.

CAMARGO, J. R. et al. “An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates” *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. v. 27. p. 243-247. 2005.

CARPINÉ, D. *Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna*. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Paraná.

CARVALHO, N. 2010. Notas de aula, disciplina tratamento de água e efluentes, Engenharia Ambiental, Disponível em: <http://pt.slideshare.net/neoson/aula-07-tecnicas-de-tratamento-parte-3-0809>. Acesso em: 30/05/2016.

CARVALHO, P. C. A. P. *Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água*. 2010. 103 f Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A. S.; NAZARRO, M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Appl. Catal. A: Gen.* 367 (1–2), 53–58, 2009.

CAZETTA, A. L.; AZEVEDO, S. P.; PEZOTI O.; SOUZA, L. S.; VARGAS, A. M. M., PAULINO, A. T.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. Thermally activate carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology *J. Anal. Appl. Pyrol.* **110**, 455–462, 2014.

ÇEÇEN, FERHAN. AKTAŞ, Özgür. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Wiley-VCH. Verlag & Co, 2012.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. *Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre*. 2007. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

CLARCK, C.A.; VEIL, J.A. Produced water volumes and management practices in the United States. Argonne National Laboratory – Environmental Science Division, Report ANL/EVS/R-09/1, 64p, 2009.

CHA Z.; LIN C.; CHENG C.; ANDY HONG P. K. Removal of oil sheen from produced water by pressure – assisted ozonation and sand filtration. *Chemosphere*, 78, 583 – 590, 2010.

CHANG, C.H.; SAVAGE, D.H.; LONGO, J.M. Carbon – Sulfur Surface Compounds – Novel Regenerable Adsorbents for the Removal of Aromatics Aqueous Solutions. *J. Coll. Interface Sci*, vol. 79, n. 1, p.178-191. 1981.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v.41, p. 1979-1986, 2003.

CHEN, Y. N.; CHAI, L. Y.; SHUN, Y. D. Study of arsenic (V) adsorption one bone char from aqueous solution, *Journal Hazard Materials*, v.160, p. 168 – 172, 2008.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model, *Chemosphere*, v.60, p. 1141–1150, 2005.

COELHO, A. D. Tratamento das águas ácidas de refinarias de petróleo pelos processos Fenton e foto-Fenton. 2004, 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

CODAY, B.D.; XU, P.; BEAUDRY, E.G.; HERRON, J.; LAMPI, K.; HANCOCK, N.T.; CATH, T.Y. The sweet spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater and other complex and difficult liquid streams. *Desalination*, 333: pp. 23-35, 2014.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999

COULSON, J. M. e RICHARDSON, J. F. *Tecnologia Química*. 3ª Ed, Lisboa: Fundação. Calouste Gulbernkian, v. 3, 1982.

CREMASCO, M. A. *Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos*, ed Blucher, São Paulo, 2012.

CUNHA, G. M, A.; EVANGELISTA NETO, A. A; MEDEIROS, G. G. D.; SILVA, D. N.; MOTA, A, L, N.; CHIAVONE-FILHO, O. Uso do processo foto-Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo: *Um estudo de caso*, CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. 4, Campinas - São Paulo. Trabalhos Técnicos, São Paulo, 2007.

CURBELO, F. D. S. *Estudo da remoção de óleos em águas produzidas na indústria do petróleo, por adsorção em coluna utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2002. 84 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 9, p. 135-224, 2001.

DANTAS, T. L. P; JOSÉ, H. J; MOREIRA, R. F. P. M. Oxidação em processo Fenton e foto-Fenton em efluentes de curtume. *Technology Acta Scientiarum*, v.25, n° 1, p. 91-95, 2003.

DEUS, F. P.; TESTEZLAF, R.; Mesquita, M. Eficiência de filtros de areia pressurizados na remoção de diferentes tamanhos de partículas da água de irrigação. *Pesquisa agropecuária brasileira*, v.50, n° 10, p.939 – 948, 2015.

DEZOTTI, M. Curso de “Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos” oferecido pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

Di BERNADO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Rio de Janeiro, ABES, 2v. 1993.

DIAS, I. N. MBBR acoplado a filtro de areia lento e a osmose inversa para o tratamento de efluente da indústria de petróleo visando reuso. Dissertação. (Mestrado em engenharia química). 2011, p. 153. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

DINIZ, L. M. Avaliação do reagente de Fenton e foto-Fenton na remoção de matéria orgânica e toxicidade em um efluente hospitalar. 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais.

DOMÉNECH, X.; JARDIN, W. E.; LITTER, M. I. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, 2001.

EDRIS, A. E.; GIRGIS, B. S.; A. E.; FADEL, H.H.M. Recovery of volatile aroma componentes from aqueous waste streams using activated carbono column. *Food Chamistry*, v. 82, p. 195 – 202, 2003.

E & P Forum the oil industry international explorational exploration and production forum (1999). Monitoring oil in produced water discharged into the sea: A review of current & emerging pratices, London, England

ESPLUGAS S.; GIMENIZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.*36, 1034–1042, 2002.

ESPLUGAS S, YUE PL, PERVEZ, M. I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. *Water Res* 1994;28(6):1323–8, 1994.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ZAINAL, A. Z. Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfield produced water recycle and beneficial re-use. *Bioresource Technology*, v. 101, c. 18, p. 6942-6949, 2010.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A; ABDULLAH, L. C; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 1-2, p. 530-551, 2009.

FALLER, M. C. K, *Aspectos da utilização da substância húmica no tratamento de água de produção*. 2006. 85.f Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

FERNANDES JUNIOR, W. E. *Projeto e operação em escala semi-industrial de um equipamento para o tratamento de águas produzidas na indústria do petróleo utilizando nova tecnologia: Misturador – Decantador à inversão de fases (MDIF)*. 2006. 197.f. – Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado: Florianópolis, 2005.

FOLETTTO E.L.; WEBER C.T.; PAZ, D.S.; MAZUTTI, M. A.; MEILI L.; BASSACO M. M.; COLLAZZO G.C.; Adsorption of leather dye onto activated carbon prepared from bottle gourd: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Water Sci Technol*. v. 67(1):201-9, 2013.

FORTUNY, A.; FONTE, J.; FABREGT, A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. *Appl. Catal. B. Environment*, v.19, p. 165-173, 1998.

FREITAS, A. F.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L.V. Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra*, Seropédica, Rio de Janeiro, p. 28-42, jan-dez, 2005.

FREITAS, J, I, S. *Tratamento de água produzida utilizando a técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido com mistura de polieletrólitos e moringa oleífera*. 2016. 94.f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GABARDO, I.T. *Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar*. Natal, 2007 – Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of the Total Environment*, v. 367, p. 42–49, 2006.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUES, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; Leal, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, 2001.

GAO, P.; XUE, G.; SONG, X.; LIU, Z. Depth filtration using novel fiber – ball filter media for the treatment of high – turbidity surface water. *Separation and Purification Technology*. v. 95, 32 – 38, 2012.

GEANKOPLIS, C. J., *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd edition, Prentice-Hall International Editions, New Jersey, 1993.

GITIS, V; RUBINSTEIN, M; LIVSHITS, M; ZISKIND, G. Deep-bed filtration model with multistage deposition kinetics, *Chemical Engineering Journal*, v. 163, 207 – 211, 2010.

GOMES, A. P. P. Gestão ambiental da água produzida na indústria do petróleo: melhores práticas e experiências internacionais. Dissertação (Mestrado) – 2014, 120 f. Programa de Pós-Graduação em Planejamento energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

GOMES, E. A. *Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton*. Dissertação Mestrado em Engenharia Química). 2009. 95 f. Universidade Tiradentes.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. v. 4, Ed. Câmara brasileira do livro, São Paulo. 1980.

GOZZO, F. Radical and non – radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 171, p. 1 – 22, 2005.

GRAY, P. G.; DO, D. D. Dynamics of carbon dioxide sorption on active – carbon particles, *AIChE J.* v. 37, p. 1027 – 1034, 1991.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v.29, n°6, 1226-1232, 2006.

GUPTA, S. S.; Bahattacharyya, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances, in Colloid and Interface Science*, v. 162, p. 39 – 58, 2011.

GUPTA, V. K. SRIVASTAVA, S. K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste Management*, v. 17, n. 8, p. 517-522, 1997.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatics compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem.* B106 p.10935 – 10943, Junho, 2002.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6 – trichlorophenol on coconut husk – based active carbon, *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 235 – 244, 2008.

HAMODA, M. F; AL – GHUSAIN.; AL – MUTAIRI, N. Z. Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse, *Desalination*, 164, 203 – 211, 2004.

HAN, R.; WANG, Y.; YU, W.; ZOU, W.; SHI, J.; LIU, H. Biosorption of methylene blue from aqueous by rice husk in a fixed bed column. *Journal of Hazardous materials*. v. 154, p. 799 – 809, 2006.

HOSSEINI, A.; BROWN, J.E.; GWIN, J.P.; DOWDALL, M. Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. *Science of the Total Environment*, 438: p. 325-333, 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*. v. 70, p. 115-124. 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*. v. 34, 451-465, 1999.

HO, Y. Review of second – order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, 681 – 689, 2006.

HU, Y.; WANG, H.; CAO, G.; MENG, C.; YUAN, W. The adsorption of toluenediamine from the wastewater by active carbon in batch and fixed systems. *Desalination*. n° 279, 54 – 60 p. 2011.

HUISMAN, L.; WOOD, W. E. Slow sand filtration. Geneva: World Health Organization, 1974. p. 120

INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light – enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Water research*. Vol. 34, n° 17, pp. 4169-4176, 2000.

IOANNOU, Z.; SIMITZIS, J. Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of Hazardous materials* .v. 171, p. 954-964, 2009.

IVES, K. J. Rapid filtration. *Water research*, 4, 201-223, 1970.

KAUFMAN, W. J. Recent Theoretical Concepts of Filtration 4th Annual Symposium of Water Filtration, California State Department of Public Health, may, 1969.

KINOSHITA, K.; Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley & Sons: New York, 1988.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.2162-2168, 2000.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide – coated cement (IOCC): experimental and modeling studies. *Chemical Engineering Journal*. v. 129, p. 123 – 131, 2007.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39, 1898.

LASZLÓ, K.; PODLOSCIELNY, P.; DABROWSK, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v.252 p.5752 – 5762, 2005.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E., BRAUM, A. M. Photochemical process for water treatment. *Chemosphere. Rev.*, v. 93, n° 2, p. 671 – 698, 1993.

LI, B.; SUN, K.; GUO, Y.; TIAN, J.; XUE, Y.; SUE, D. Adsorption kinetics of phenol from water on Fe/AC. *Fuel*. v. 110, p. 99 – 106, 2013.

LI, B. Z.; LEI Z. P.; HUANG, Z. G. Surface-Treated activated carbon from removal of aromatic compounds from water. *Chemical Technology*, v. 32, n.5, p. 763 – 777, 2009.

LI, G.; GUO, S.; LI, F. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro – electrolysis. *Journal of Environmental Sciences*. v. 22. n°1, p. 1875 – 1882, 2010.

LILLO-RÓDENAS, M.A.; FLETCHER, A.J.; THOMAS, K.M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon*, v. 44 1 p.455–1463, Janeiro,2006.

LIMAG, R.; WILDHAGEN, S. R.G; CUNHA, D.S. W. J. Remoção do íon amônio de águas produzidas a exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptolita, *Química Nova*, 31, 1237 – 1248, 2008.

LIOTTA, L. F.; GRUTTADAURIA, M.; DI CARLO, G.; PERRINE, G.; LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenol substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*. v. 162, p. 588 – 606, 2009.

LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M.; EDUBILLI, S.; MISHRA, A.; GHOSHAL, A. K. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous sílica under wide range of pressure and temperature, *Chemical Engineering Journal*, v. 256, 1-8, 2014.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G.; DIEZ, M. A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel*. v. 114, p. 235 – 243, 2013.

LURTWITAYAPONT, S.; THARES, S. T. Comparison of Lead Removal by Various Types of Swine Bone Adsorbents. *Environment Asia*. v. 3(1), p. 32-38, 2010.

MACEDO, V. A. P. *Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos*. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena-SP.

MACHADO, C. R. A.; SAGGIORO, E. M.; SILVA, Y, G, L.; PEREIRA, L. P. S.; Campos, J. C. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. *Revista ambiente & água*. v. 10, nº 4, 2015.

MACHADO, J. M. B.; SANTIAGO, V.; FLORIDO, P.; SABÓIA, E.; SUHETT, R.; TORRES, A. P.; VALENTE, A.; CAMPOS, F.; TORQUATO, H. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. Efluentes Hidricos: Resultados em P&D, *Gerência de Tecnologia e Tratamento Ambientais*. CENPES. 2004.

MANCUSO, S. C. P & SANTOS, F. H; *Reuso de Água*: ed 1, São Paulo, Manole / USP, 2003

MARIANO, J.B. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. 1ª. Ed. - Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MARTINS, L. M; SILVA, C. E.; MOITA NETO, J. M; LIMA, A. S; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante preto brizol. *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*, v.16, n° 3, p. 261-270, 2011.

MCCABE, W. L; SMITH, J. C; HARRIOT, P. *Units operations of chemical engineering*. Editora McGraw Hill, 5ª. Ed, p. 810 – 821, 1993.

MEDEIROS, G. S. *Aperfeiçoamento no projeto de um protótipo de um misturador-decantador à inversão de fases visando aplicação na indústria do petróleo*. 2008.106f. Natal-RN. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MELO, R. P. F. *Aplicação da precipitação de tensoativos aniônicos e extração por ponto de nuvem no tratamento do efluente têxtil*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2015. 155.f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. Natal – RN.

MENDES, G. B. *Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2005,148. f.- Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

METCALF & EDDY. Inc. *Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse*. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.

MICHELS, C.J. System suited for small communities. *Water Environmental & Technology*. v. 7, n° 8, p. 45 – 48, 1996.

MMA. *Ministério do meio ambiente*. Resolução CONAMA n° 430/2011. Condições e padrões de lançamentos de efluentes. Resolução de 13/05/2001. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 12 de Dezembro de 2015.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, I.; SAN MARTÍN. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 131-139, 2011.

MONTGOMERY, J.M. - *Water Treatment Principles and Desing*. John Wiley and Sons, New York. 1985.

MORAES, J. E. F. *Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação de Efluentes Industriais contendo Poluentes Orgânicos*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2003. 138.f - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

MORAIS, J.M. *Petróleo em águas profundas – Uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore*. IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada: Petrobras, Brasília, 424p, 2013.

MORENO – CASTILA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83–94, 2004.

MOTA, A. L. N. *Desenvolvimento de um sistema foto – oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo*. Tese. (Doutorado em Engenharia Química). 2010. 158 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MOTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A, ESQUERRE, K. P.; ARAÚJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. *Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão*, Engenharia sanitária ambiental, v. 18, nº 1, p. 15 – 26, 2013.

MOTTA, A, R, P. *Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo através da integração dos processos com coalescedor em leito e microfiltração*. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Industrial), 256 f., 2014. Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica.

MURANAKA, C. T. *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento para efluentes contendo fenol*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2010.165 f. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química. São Paulo- SP.

MURRAY-GULDE, C.; HEATLY, J. E.; KARANFIL, T.; RODGERS, Jr J. H.; MAYERS, J.E. Performance of hybrid reverse osmosis – constructed wetland treatment system for brackish oil field produced water. *Water research*, 37, 705 – 7, 2002.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*. New York: John Wiley, 1995.

NASCIMENTO, R. F; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa universitária, 256 p., 2014, estudos da Pós-Graduação.

NEFF, J. M. (1987) *Biological effects of drilling fluids drill cutting and produced waters long – term Environmental Effects of offshore oil and gas development*, Elsevier Applied Science Publishers, LTD, London.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E.M. 2011-a. *Produced water: Overview of composition, fates and effects*. Cap. 1 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p.

NEFF, J.; SAUER, T.C.; HART, A.D. 2011-b. *Bioaccumulation of hydrocarbons from produced water discharged to offshore waters of the US Gulf of Mexico*. Cap. 24 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p.

NÓBREGA, 2001. Disponível em: <http://docplayer.com.br/13446478-Universidade-estadual-de-goias-unidade-universitaria-de-ciencias-exatas-e-tecnologicas-mestrado-stricto-sensu-em-engenharia-agricola.html>). Acesso em: 08/06/2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, 2007.

NUNES, D. L. *Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanus sativus L. E. utilização para clarificação de soluções*. 2009, 117 f. Dissertação em Ciência de Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte.

NUÑEZ, L.; GARCIA-HORTAL, J. A.; TORRADES, F. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 647 – 652, 2007.

OGP, 2002. The International Association of oil & Gas producers. *Aromatics in produced water: occurrence, fate and effects, and treatment*. Report I. 20/324. January 2002, 24 p.

OGP, 2005. The International Association of oil & Gas producers. *Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment*. Report 364. February 2005, 36p.

OLIVEIRA, G. C. R; OLIVEIRA K. C. M. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo, *Boletim técnico da Petrobras*, Rio de Janeiro 129 – 136, abril / junho 2000.

OLIVEIRA, J. S. *Tratamento da água produzida utilizando a eletroflotação e o processo combinado eletroflotação/Fenton em reator de reciclo fechado.*, 2012, 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Processos) – Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia dos processos.

PACHECO, J. R. *Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário*. 81p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Paraná, 2004.

PATERNIANI, J. E. S.; ROSTON, D. M. *Tecnologias para tratamento e reuso da água no meio rural*. In: HAMADA, E. (Ed.) *Água, agricultura e meio ambiente no Estado de São Paulo: avanços e desafios*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, C. E. V. Extração de Al (III), Cr (III) Fe (III) de meio etanólico usando xerogel anilina-propolisílica. *Química Nova*, vol. 27, n° 5, 730-733, 2004.

PEACOCK, P. Beneficial use of produced water in the Indian basin field: Eddy County, NM. Midland: Marathin Oil Company. Presented at the Ground Water Protection Council Produced Water Conference, Colorado Springs, CO, Oct. 16-17, 2002.

PEI, J.; ZHANG, J, S. Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations. 45, p. 66 -76. 2012.

PERALTA – ZAMORA, P; ESPÓSITO, E; REYES, J; Durán, N. *Química Nova*, 20, 186, 1997.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA – HORTAL, JÁ.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo – Fenton conditions. *Appl catalysis B Environmental*. v. 74, p. 36 – 63, 2002.

PERIN, K.; SILVA, B. M.; GONÇALVES, F.R.; CASSINI, A. T. S.; KELLER, R. *Reuso de efluente de lagoa de polimento em cultivos agrícolas*, 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande – MS.

PERUZZO, L. C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2003, 80 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. SC.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ Sci. Technol* v. 26(5), p.944–51. 1992.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for additional oxidant in the photoassisted Fenton reacton. *Environmental Science & Technology*. v. 33, n° 11, 1999.

PIZARRO, C. F. *Riegos localizados de alta frecuencia*. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, p. 511, 1996.

POLEZI, M. Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂ /UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2003

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. - Environmental eletrochemistry-fundamentals and its applications in pollution abatment, *Academic Press* 1997.

RABELO, M. D. *Avaliação da aplicação combinada dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluente de indústria de celulose e papel*. 2005, 107 f. Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa.

RAILROAD COMMISSION OF TEXAS – Disponível em: <http://www.rrc.texas.gov>. Acesso em: novembro de 2015.

RAO, S. M; REDDY, B. V. V.; LAKSHMIKANTH, S., AMBIKA, N. S. Re-use of fluoride contaminated bone char sludge in concrete, *Journal Hazardous Material*. 166 (2009) 751–756.

ROLLAND, L.; MOLLE, P.; LIÉNARD, A.; BOUTELDJA, F; GRASMICK, A. Influence of the physical and mechanical characteristics of sand on the hydraulic and biological behaviors of sand filters. *Desalination*. v. 248, p. 998 – 1007, 2009.

ROOSTEI, N.; TEZEL, F.H.; Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*, v.70 p.157–164,2003.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. Rio de Janeiro. Ed.inteciência: PETROBRAS, 2006.

ROSSETTI, G. H., ALBIZZATI, E. D., ALFANO, O. M. Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.41, p.1436-1444, 2002.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption process*. John Wiley & Sons, 1984.

SALCEDO, J. C.; TESTEZLAF, R.; MESQUITA, M. Processo de retrolavagem em filtros de areia usados na irrigação localizada. *Revista de Engenharia Agrícola de Jaboticabal*, v. 31, p. 1226 – 1237, nov/dez, 2011.

SANTOS, A. L.; MANDELLI, D. *Avaliação do cromo (VI) por carvão ativado granular*. XIII Encontro de Iniciação Científica da PUC-Campinas. São Paulo. 2008.

SANTOS, M. A. S. Notas de aula: *Isoterma de adsorção*. 2003. Departamento de física. Universidade Federal de Santa Maria.

SANTOS, S. S. *Integração dos processos de flotação e foto-Fenton para a redução dos óleos e graxas de água produzida em campos de petróleo*. 2013. 122f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SCHNEIDER, E. L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo – PR.

SERNA-GUERRERO, R.; SAYARI, A. Modeling adsorption of CO₂ on amine -functionalized mesoporous silica: Kinetics and breakthrough curves, *Chemical Engineering Journal*, v. 161, p. 182 – 190, 210.

SILVA, A. L. F.; SOUZA FILHO, J. E.; RAMALHO, J. B. V. S.; MELO, M. V.; LEITE, M. M.; BRASIL, N. I.; PEREIRA JUNIOR, O. A.; OLIVEIRA, R. C. G.; ALVES, R. P.; COSTA, R. F. D.; KUNERT, R.; GOMES, W. Processamento primário de petróleo. Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologia E&P. 2007.

SILVA, A. T. *Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de Pinus elliottii como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis*. Trabalho de conclusão de curso (graduação). 2005, 45. Universidade Federal de Santa Catarina.

SILVA, C. K. O. Método inovador de ativação de oxidantes no tratamento de poluentes prioritários emergentes. 2014, 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo.

SILVA, C. R. R. *Água produzida na extração do petróleo de petróleo*. 2000. 27 f. Monografia (Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica.

SILVA, D. N. *Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos*. 117.f. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

SILVA, D. N; EVANGELISTA NETO, A. A; CUNHA, G. M. A; CHIAVONE-FILHO, O; NASCIMENTO, C. A. O. Processo foto-fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. n° 14, 2009.

SILVA, T. C. F. Processos oxidativos avançados para tratamentos de efluentes de indústria de celulose de kraft branqueada. 2007, 92 f. Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa.

SIRIVEDHIN, T.; DALLBAUMAN, L. Organic matrix in produced water from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site, Osage country, Oklahoma, *Chemosphere*, n. 57, p. 463-469, 2004.

SOARES, T. M.; SILVA J. O.; DUARTE, S. N; SILVA, E. F. F. Destinação de águas residuárias provenientes do processo de dessalinização por osmose reversa. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*.v. 10, n° 3, p. 730-737, 2006.

SOBRINHO, P. A.; FERREIRA FILHO, S.S. *Aspectos cinéticos envolvidos no processo de adsorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água*. XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Rio de Janeiro, 2005.

SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of surface and colloid Science, Taylor and Francis Group LLC, 2006.

SOUSA, A. B. L.; TEXEIRA, P. H. G. Cadeia produtiva do petróleo no Rio Grande do Norte: Enclave na economia do estado. XXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. Ouro Preto – MG, 2003.

SOUSA, F W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ROSA, M. F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1634-1640, ago. 2010.

SOUZA, B. M. *Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo*. 2010. 160 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SOUZA FILHO, P.W.M.; PROST, M.T.R.C.; MIRANDA F.P.; SALES, M.E.C.; BORGES, H.V.; COSTA, F.R.; ALMEIDA, E.F.; NASCIMENTO JUNIOR, W.R. *Environmental Sensitivity Index (ESI) mapping the oil spill in the Amazon Coastal Zone: The PIATAM Mar Project*. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27: (1) pp. 7-22, 2009.

SRIVASTAVA, V. V.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbons – Comparison of experimental data and simulation. *Colloids and surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects*. v. 277 p.52 -58, 2008.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto active carbon – study of sorption behavior through characterization and kinetics, *Chemical Engineering Process*, v. 17, 1275-1286, 2008.

STEWART, M; ARNOLD, K. Produced water treatment field manual. Part 1 – Produced water treating systems, p. 1 – 134, 2011.

SUZUKI, I, M. Adsorption Engineering. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

SWAN, J. M.; NEFF, J. M.; YOUNG, P. C. (eds.) Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia – The findings of an Independent Scientific Review. Australian Petroleum Exploration Association, Sydney, p. 696, 1994.

TELLES, D. D.; COSTA, R. P. Reuso da água: conceitos, teorias e práticas. 2º ed, São Paulo: Blucher, pág. 1, 2010.

TAMOUS, K.; ROCHA, S.C.S. Notas de aula sobre Escoamento em meio porosos, disciplina: Operações unitárias I, UNICAMP. Disponível em: <www.ocw.unicamp.br/fileadmin/user_upload/.../Capitulo_III.pdf> Acesso em: 05/02/2013.

TAVARES, J. K. *Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção*. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos.

TESTEZLAF, R. Filtros de areia aplicados à irrigação localizada: Teoria e prática. *Engenharia Agrícola, Jaboticabal*, v.28, n.3, p. 604 – 61, 2008.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIN, W. F. Processos oxidativos avançados conceitos teóricos. Caderno Temático. v. 3, UNICAMP, 2004.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. 2. ed, P. 271– Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

TITUS, M. P.; MOLINA, V.G.; GIMENEZ, G.; SANTIAGO, E. Degradation of chlorophenols by means of Advanced oxidation process: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.47, p. 219 – 256, 2004.

TYAGI, V. K.; KHAN, A. A.; KAZMI, A. A.; MEHROTRA, I.; CHOPRA, A. K. Slow sand filtration of USB reactor effluent: A promising post treatment technique. *Desalination*. v. 249, p. 571 – 576, 2009.

TOLEDO, L. C.; SILVA, A. C. B.; AUGUSTI, R.; LAGO, R. M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. *Chemosphere*, v. 53, p. 1211- 1220, 2003.

TONETTI, A. L.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; FIGUEIREDO, R. F. Remoção de matéria orgânica, coliformes totais e nitrificação no tratamento de esgotos domésticos por filtros de areia. *Revista de Engenharia Ambiental*. V. 10, n° 3, p. 209 – 218, 2005.

TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILA, HD., Peral, J. Experimental design of Fenton and foto – Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching. *Chemosphere*, v. 7, p. 34 – 51. 2003.

TOVAR-GÓMEZ, R.; MORENO-VIRGEN, M. R., DENA-AGUILAR, J. A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chem. Eng. J.* **228**, 1098–1109, 2013.

TREYBAL, E. R. *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill, 1955.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Oil and Gas extraction Point Source Category (Part 435), 40 CFR, Fed. Reg. 29, 294-344, 2007.

VADIVELAN, V., KUMAR, K.V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interface Sci.* v. 286, p. 90–100, 2005.

VASQUES, A. R. *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*. 2008, 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

VEIL, J. A.; PUDER M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK, R. J. Jr. *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil Natural Gas, and Coal Bed Methane*. U. S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory. Under Contract W-31-109-Eng-38, 2004.

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column. *Environmental Technology*, v. 26, p. 267-276, 2005.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering*, Division ASCE. 89, 31 – 60, 1963.

WEBER JR, W. J. Control de la calidad del agua. Procesos físico-químicos. Barcelona: ed. Reverte, 1979.

WELZ, P. J.; RAMOND, J – B.; COWAN, D. A.; BURTON, S. G. Phenolic removal process in biological sand filters, sand columns and microcosms. *Bioresource Technology*. v. 119 p. 262 – 269, 2012.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye – chitosan systems, *Chemical Engineering Journal*, v. 150, 366 – 373, 2009.

ZHANG. M, H.; ZHAO, Q. L.; BAI, X.; YE, Z. F. Adsorption of organics pollutants from coking wastewater by active coke. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. V. 362, p. 140-146, 2011.

ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v.161, p. 215 – 220, 2004.

ZHOU, C.; WU, Q.; LEI, T.; NEGULESCU, I. I. Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/celulose nanocrystal nanocomposite hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, v. 251, 17-24, 2014.

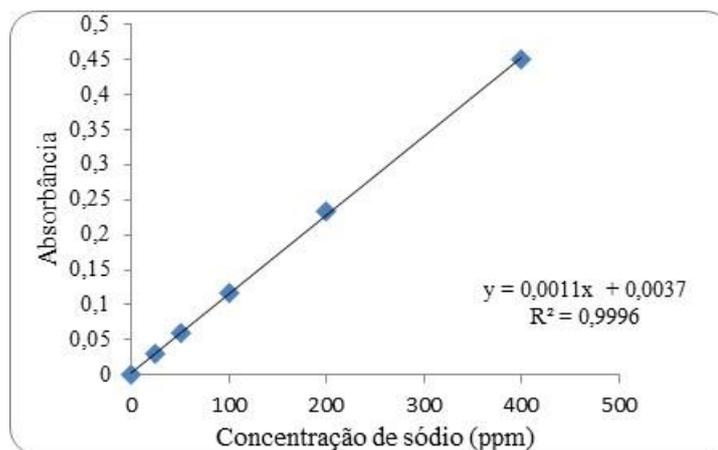
YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. Bench – scale investigation of an integrated adsorption – coagulation – dissolved air flotation process for produced water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 692 – 697, 2014.

Anexo

Anexo

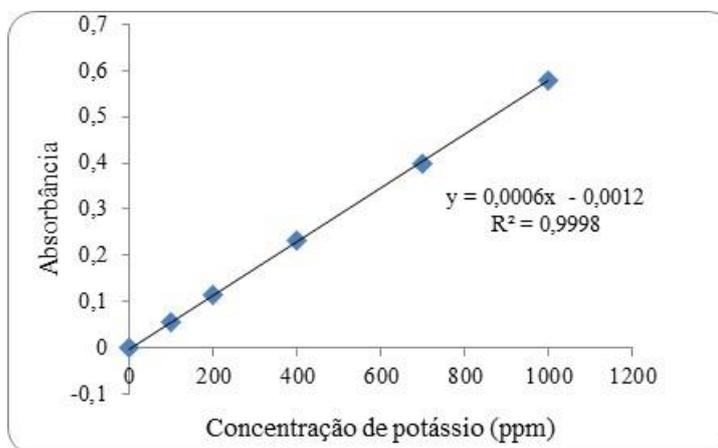
Curvas de calibração para determinação de metais da água produzida real

Figura A I: Curva de calibração do sódio.



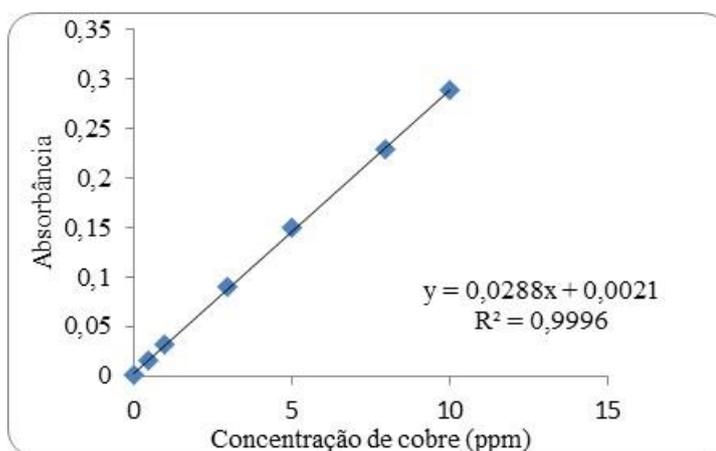
Fonte: o autor.

Figura A II: Curva de calibração do potássio.



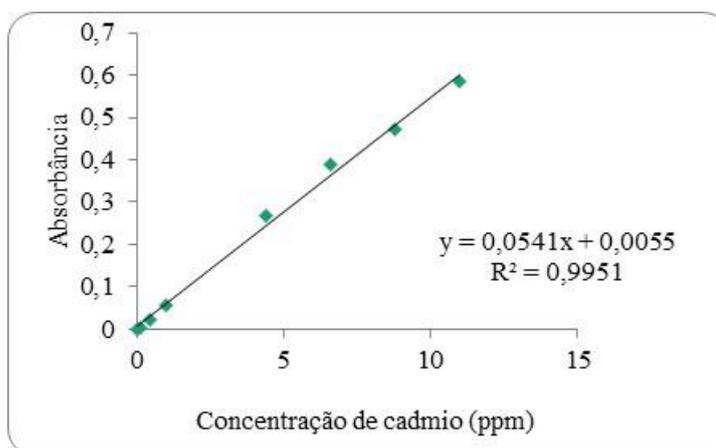
Fonte: o autor.

Figura A III: Curva de calibração do cobre.



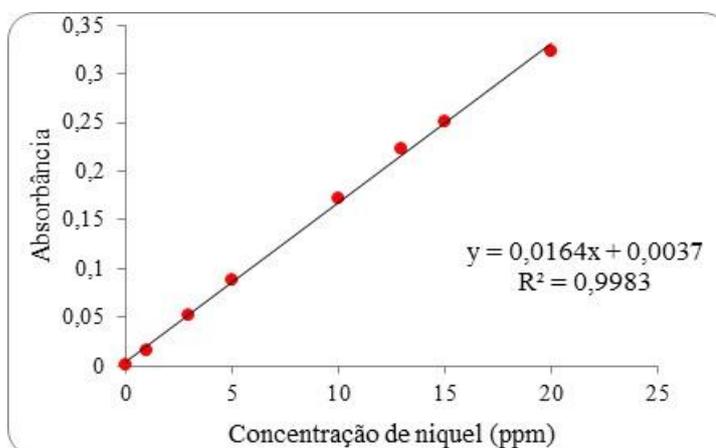
Fonte: o autor.

Figura A IV: Curva de calibração do cádmio



Fonte: o autor.

Figura A V: Curva de calibração do níquel



Fonte: o autor.