



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Letiane Thomas Hendges

**MECANISMOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA PRODUZIDA**

FLORIANÓPOLIS

2020

Letiane Thomas Hendges

**MECANISMOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA PRODUZIDA**

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

Orientador: Prof.^a Dr.^a Selene M. A. Guelli Ulson de Souza.

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof. Dr. Sérgio Yesid Gómez González.

Florianópolis

2020

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

Hendges, Letiane Thomas

Mecanismos de adsorção e dessorção de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida / Letiane Thomas Hendges ; orientador, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientador, Sérgio Yesid Gómez González, 2020.

102 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Dessorção. 4. Ácido Naftênico. 5. Óleos e Graxas. I. Ulson de Souza, Selene Maria Arruda Guelli. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III. González, Sérgio Yesid Gómez IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Letiane Thomas Hendges

Mecanismos de adsorção e dessorção de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida

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

Prof.(a) Claudia Sayer, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Bruno München Wenzel, Dr.
Universidade Federal da Fronteira Sul

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a) Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr.(a)
Orientadora

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado à minha família e amigos que me auxiliaram durante a elaboração do mesmo.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela estrutura acadêmica e infraestrutura disponibilizada.

À minha orientadora, Prof^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e aos meus coorientadores Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof. Sergio Yesid Gómez González, pela confiança na elaboração deste trabalho e também pelas horas dedicadas à transmissão de conhecimento e troca de experiências.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, que exerceram papel fundamental para a minha formação, tanto profissional quanto humana.

Aos laboratórios LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura disponibilizada e apoio financeiro.

Ao LATESC, CERMAT e LCME, pelas análises realizadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro.

À Petrobras, Projeto APClean - Avaliação de tecnologias para remoção de compostos orgânicos solúveis da água produzida, pelo suporte financeiro e infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, pela compreensão, incentivo e esforços sem medidas, demonstrados de maneira constante, sendo fundamentais para a conclusão dessa etapa.

Aos amigos do LABSIN/LABMASSA, pelo apoio emocional e acadêmico fornecidos durante a realização deste trabalho.

E as demais pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

A água produzida (AP) é um dos principais efluentes da indústria petrolífera e sua tendência é aumentar em volume nos próximos anos devido à intensificação na exploração de petróleo, ao envelhecimento dos poços de exploração, dentre outros fatores. Esse cenário exige tecnologias para tratar os poluentes e reduzir o teor de óleos e graxas (TOG) presentes nesse efluente para atender os requisitos exigidos na legislação ambiental. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de compostos orgânicos solúveis (COSs) presentes em uma matriz sintética de AP através de diferentes adsorventes e aplicar o melhor adsorvente na remoção de óleos e graxas (O&G) presentes em uma matriz real de AP. O modelo de COS utilizado foi o ácido naftênico (AN) ciclohexanocarboxílico, que apresenta característica de recalcitrância e que pode influenciar o valor do TOG. Esse ácido foi dissolvido em solução sintética salina, simulando a AP. Os adsorventes testados trataram-se de resinas poliméricas, zeólitas, resíduos da indústria metalúrgica, têxtil e xisto. As resinas poliméricas L 493 e MN 202 apresentaram as maiores remoções do AN modelo. Foram avaliados os efeitos da temperatura e do pH através de um delineamento composto central rotacional (DCCR). Além disso, a concentração de sal inicial também foi investigada. Para a adsorção de O&G presentes no efluente real, a resina MN 202 foi utilizada e apenas o efeito do pH inicial foi avaliado. Os experimentos de equilíbrio e de cinética para a matriz sintética foram conduzidos com as resinas L 493 e MN 202 e para a matriz real foram conduzidos com a resina MN 202. Em seguida, foram realizados ensaios de dessorção química com diferentes soluções básicas (0 a 1 M NaOH) de metanol e água para a resina MN 202 saturada com AN modelo e com O&G. O melhor eluente foi escolhido para realizar a cinética de dessorção. Também foi avaliado o efeito da temperatura da dessorção para a resina MN 202. A dessorção da resina L 493 saturada com AN modelo também foi avaliada. Por fim, foram avaliados os ciclos de adsorção e dessorção para a resina MN 202 para as duas matrizes de AP. A resina MN 202 foi avaliada por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Na matriz sintética de AP, as resinas L 493 e MN 202 apresentaram as maiores eficiências de remoção em pH 4 (entre 80 e 85%). Para a resina L 493 e MN 202, os efeitos quadráticos e lineares do pH foram significativos e para a MN 202 os efeitos quadráticos da temperatura também apresentaram significância. Para o efluente real, pHs mais ácidos também resultaram em maiores remoções de O&G. Já a concentração de sal não influenciou a adsorção de AN na resina MN 202. Ao analisar o conjunto de dados de equilíbrio, o modelo de Langmuir-BET exibiu o melhor ajuste para a resina L 493 e os modelos de Freundlich-BET e BET descreveram os dados da resina MN 202 com maior precisão para a matriz sintética e para a matriz real, respectivamente. A cinética apresentou dados que seguem uma tendência de pseudo-segunda ordem (PSO) para as duas matrizes e a difusão intra-partícula apresentou uma grande influência no processo de adsorção para a matriz sintética e a transferência de massa externa foi significativa na matriz real. Nos ensaios de dessorção da resina MN 202 saturada com AN, a solução básica de água com 1 M NaOH possibilitou uma regeneração acima de 80%, condição utilizada nos testes adicionais de variação da temperatura, que revelaram um possível efeito quadrático dessa variável na dessorção. A resina L 493 apresentou menor dessorção (76%) quando comparada à resina MN 202 (80%). Já para a resina saturada com O&G presentes na matriz real, a solução básica de metanol com 0,6 M NaOH apresentou uma regeneração de 100%, que pode ser associada à

espécie ativa CH_3O^- . Nas cinéticas de dessorção para a resina MN 202 saturada com o AN modelo, o equilíbrio para as 3 concentrações testadas foi alcançado em 1 h e as eficiências de remoção ficaram entre 80 e 100%. Para resina saturada com O&G, foi possível obter 100% de dessorção em 2 h. Os ciclos de adsorção e dessorção para a resina MN 202 saturada com AN mostraram uma diminuição no desempenho, enquanto para o efluente real o desempenho de adsorção e dessorção se manteve constante em todos os ciclos realizados. A caracterização da resina MN 202 mostrou que essa resina é formada por uma estrutura reticulada e a análise do pH_{PCZ} indicou que o ponto de carga zero das resinas MN 202 e L 493 foi 4. Assim, a resina MN 202 apresenta um bom potencial para a aplicação industrial, na remoção de O&G presentes na AP real.

Palavras-chave: Adsorção. Dessorção. Ácido Naftênico. Óleos e Graxas.

ABSTRACT

Produced water (PW) is one of the major effluents of the oil industry and its volume trend is to increase in the coming years due to oil exploration intensification, the aging of exploration wells, and other aspects. This landscape imperatively demands for technologies to treat pollutants and to reduce the content of oils and greases (O&G) present in this sort of effluent, to meet the environmental legislation requirements. Thus, the objective of this work was to evaluate the removal of water-soluble organic (WSO) compounds present in a synthetic solution of PW by different adsorbents and to apply the one that performs better on the removal of O&G for a real effluent of PW. The model of WSO compound was naphthenic acid (NA) cyclohexanecarboxylic acid, which has recalcitrant characteristics and influences the value of oil and grease contents. The PW was simulated by dissolving the acid in a synthetic saline solution. The adsorbents tested were polymeric resins, zeolites, and residues from the metallurgical and textile industry, and shale. The polymeric resins L 493 and MN 202 presented the highest NA removal, subsequently, the effects of temperature and pH were evaluated by a central rotational composite experimental design (CCDR) for both materials; additionally, the initial salt concentration was also investigated. For the adsorption of WSO compounds present in the real PW, only the resin MN 202 was used and the effect of the initial pH was evaluated. Equilibrium and kinetics experiments for the synthetic matrix were conducted using resins L 493 and MN 202, and for the real PW, these sets of experiments were conducted using only MN 202 resin. Thereafter, chemical desorption tests were carried out with different basic solutions (0 to 1 M NaOH) of methanol and water for MN 202 resin saturated with the model of NA and saturated with O&G compounds. The best eluent was selected to perform the desorption kinetics. For resin saturated with the NA, the effect of temperature on desorption was evaluated. Desorption of resin L 493 saturated with the NA was also evaluated. Finally, the adsorption and desorption cycles for the MN 202 resin for both matrices of PW were assessed. The MN 202 resin was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), field emission microscopy (SEM-FEG), X-ray dispersive energy spectroscopy (EDX), and zero charge point (pH_{PCZ}). Considering the synthetic matrix of PW, the resins L 493 and MN 202 presented the highest removal efficiencies at pH 4 (between 80 and 85%). For L 493 and MN 202 resins, quadratic and linear effects of pH were significant, while for MN 202 quadratic effects of temperature were also significant. For both resins, the best removals were achieved at acidic pHs. For the real effluent, acidic pHs also resulted in higher O&G removals. The salt concentration did not influence the NA adsorption on the resin MN 202. By analyzing the equilibrium sets, the Langmuir-BET model displays the more accurate fit for the L 493, while the Freundlich-BET and BET models accurately describe the MN 202 data for the synthetic matrix and the real matrix respectively. The phenomena kinetics displays data following a pseudo-second order (PSO) trend for both resins and intra-particle diffusion has shown to have a great influence on the adsorption process synthetic matrix and the external mass transfer was significant in the real matrix. For the desorption runs using NA saturated MN 202, the basic solution of water with 1 M NaOH allowed a regeneration above 80%, condition used in further tests varying temperature, disclosing a quadratic effect of this variable on the desorption. Resin L 493 showed lower desorption (76%) when compared to MN 202 (80%). For the saturated resin with O&G present in the real matrix, the basic methanol solution with 0.6 M NaOH showed 100% regeneration, which can be associated with the active species CH_3O^- . In

desorption kinetics for the resin MN 202 saturated with the model of NA, the equilibrium for the 3 concentrations tested was reached within 1 hour and the removal efficiencies varied between 80 and 100%. For resin saturated with O&G, it was possible to obtain 100% desorption within 2 hours. Adsorption and desorption cycles for the resin MN 202 saturated with AN showed a decrease in performance, while for the real effluent, the adsorption and desorption performance remained constant in all cycles performed. The characterization of the MN 202 showed that this resin is formed by a crosslinked structure and pH_{PCZ} analysis indicated that the zero-loading point of MN 202 and L 493 resins was 4. Therefore, the resin MN 202 has a good potential for industrial application, in the removal of O&G present in real PW.

Keywords: Adsorption. Desorption. Naphthenic Acid. Oils and Greases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Frações dos O&G presentes na AP.	28
Figura 3 – Ácido ciclohexanocarboxílico.....	38
Figura 3 – Classificação das isotermas BET.	52
Figura 4 – Porcentagem de remoção de AN em pH 4 e 8, a 50 °C e 4 g·L ⁻¹ de adsorvente. ...	57
Figura 5 – Influência do pH e da temperatura sobre a eficiência do processo de adsorção do AN modelo na resina (a) L 493 e (b) MN 202.	61
Figura 6 – Remoção de AN com diferentes concentrações iniciais de sal, a 50 °C e 4 g·L ⁻¹ de adsorvente.....	62
Figura 7 – Isotermas de adsorção do AN nos adsorventes poliméricos MN 202 (pH 4 e 5) e L 493 (pH 5).....	64
Figura 8 – Ajuste dos dados cinéticos pelos modelos (a) PSO e (b) difusão intra-partícula para a resina L 493 (pH4) e MN 202 (pH 4 e pH 5); (c) PSO e (d) difusão intra-partícula para diferentes concentrações de AN na resina MN 202 (pH 4).....	67
Figura 9 – Eficiência de dessorção de AN na resina MN 202 com diferentes soluções básicas de água e metanol, a 25 °C e 4 g·L ⁻¹ de adsorvente.	68
Figura 10 – Efeito da temperatura na dessorção do AN da resina MN 202 utilizando como eluente uma solução aquosa básica de 1 M NaOH.....	69
Figura 11 – Comparação entre adsorção e dessorção da resina MN 202 e L 493 utilizando como eluente uma solução aquosa básica de 1 M NaOH.....	69
Figura 12 – Cinética de dessorção para a resina saturada com diferentes concentrações de AN utilizando como eluente uma solução aquosa básica de 1 M NaOH, a 25 °C e 4 g·L ⁻¹ de adsorvente.....	70
Figura 13 – Adsorção (após 24 h de contato) e dessorção (após 4 h de contato) para diferentes concentrações iniciais de AN.	71
Figura 14 – Ciclos de adsorção ([AN] ₀ = 500 mg L ⁻¹ , 50 °C, pH 4 e 4 g L ⁻¹ de adsorvente) e dessorção (solução aquosa básica de 1 M NaOH, 25 °C e 4 g L ⁻¹ de adsorvente) utilizando a resina MN 202.	72
Figura 15 – Imagens micrográficas de (a) MEV da resina MN 202 bruta com 50× de aproximação e (b) MEV-FEG da resina MN 202 bruta com 1000× de aproximação; (c) MEV	

da resina MN 202 saturada com 50× de aproximação e (d) MEV-FEG da resina MN 202 saturada com 1000× de aproximação; (e) MEV da resina MN 202 regenerada com 50× de aproximação e (f) MEV-FEG da resina MN 202 regenerada com 1000× de aproximação.	73
Figura 16 – Diagrama esquemático da adsorção e dessorção de AN na resina MN 202.	76
Figura 17 – Remoção de TOG em função do pH inicial (4, 5, natural (~8)), a 25 °C e com 4 g L ⁻¹ de adsorvente	79
Figura 18 – Dados de equilíbrio da adsorção de O&G na resina MN 202 e ajuste pelo modelo de BET, em pH 5, a 25 °C e com 0,05 a 8 g L ⁻¹ de adsorvente.	80
Figura 19 – Cinética de adsorção de O&G na resina MN 202 e ajuste dos dados experimentais aos modelos de (a) PSO e (b) difusão intra-partícula, em pH 5, a 25 °C e com 4 g L ⁻¹ de adsorvente.	82
Figura 20 – Dessorção de O&G na resina MN 202 com diferentes soluções básicas de eluentes, a 25 °C e com 4 g L ⁻¹ de adsorvente.	83
Figura 21 – Influência da mistura de metanol em água com 0,6 M NaOH no processo de dessorção da resina MN 202 saturada com O&G, a 25 °C e 4 g L ⁻¹ de adsorvente.	84
Figura 22 – Cinética de dessorção de O&G presentes na resina MN 202 com 0,6 M NaOH em metanol, a 25 °C e 4 g·L ⁻¹ de adsorvente.	86
Figura 23 – Ciclos de adsorção (pH 5, a temperatura ambiente e com 4 g L ⁻¹ de adsorvente) seguidos de dessorção de O&G presentes na resina MN 202 (0,6 M NaOH, a temperatura ambiente e com 4 g L ⁻¹ de adsorvente saturado).	87
Figura 24 – Imagens micrográficas de (a) MEV da resina MN 202 bruta com 50× de aproximação e (b) MEV-FEG da resina MN 202 bruta com 5000× de aproximação; (c) MEV da resina MN 202 saturada com 50× de aproximação e (d) MEV-FEG da resina MN 202 saturada com 5000× de aproximação; (e) MEV da resina MN 202 regenerada com 50× de aproximação e (f) MEV-FEG da resina MN 202 regenerada com 5000× de aproximação.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar do petróleo cru.	24
Tabela 2 – Principais componentes e suas concentrações encontradas em APs.	27
Tabela 3 – Alguns limites de TOG permitidos para o descarte AP em plataformas offshore..	29
Tabela 4 – Estudos sobre remoção de ANs e de O&G em diferentes adsorventes.	35
Tabela 5 – Etapas e principais condições iniciais utilizadas nos testes de adsorção.....	42
Tabela 6 – Etapas e principais condições iniciais utilizadas nos testes de adsorção.....	46
Tabela 7 – Características físicas dos adsorventes testados.	58
Tabela 8 – Matriz DCCR com os valores das variáveis reais e codificadas e a remoção de AN de AP sintética.	59
Tabela 9 – Efeito linear, quadrático e efeitos de interação entre a temperatura (T) e o pH do DCCR para a remoção do AN, ao nível de significância de 95%.	60
Tabela 10 – Modelo quadrático obtido para a remoção de AN para a resina L 493 e MN 202.	61
Tabela 11 – Coeficiente de determinação obtido através do ajuste dos dados experimentais das resinas L493 (pH 4) e MN 202 (pH 4 e 5) aos modelos de isotermas.	63
Tabela 12 – Parâmetros do modelo Langmuir-BET e Freundlich-BET obtidos para as resinas poliméricas L 493 e MN 202.....	65
Tabela 13 – Coeficiente de determinação obtidos através do ajuste dos dados experimentais das resinas L 493 (pH 4) e MN 202 (pH 4 e 5) aos modelos cinéticos.	65
Tabela 14 – Resultados das análises de EDS para os elementos presentes na resina MN 202 bruta, saturada e regenerada utilizada na adsorção e dessorção de AN.	74
Tabela 15 – Coeficientes de determinação obtido para o ajuste das isotermas aos dos dados experimentais.....	80
Tabela 16 – Parâmetros obtidos no ajuste dos dados experimentais obtidos para a resina MN 202 ao modelo de BET.	81
Tabela 17 – Coeficientes de determinação obtidos nos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos para a resina MN 202.	82
Tabela 18 – Resultados dos EDS para os elementos presentes na resina MN 202 bruta, saturada e regenerada utilizada no primeiro ciclo de adsorção e dessorção de O&G.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- OH – Radical hidroxila
- AN – Ácido naftênico
- AP – Água produzida
- CA – Carvão ativado
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
- CLQ – Carepa de laminação à quente
- CERMAT – Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos
- COSs – Compostos orgânicos solúveis
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva
- EPA – Agência de Proteção Ambiental
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- GC-FID – Cromatografia gasosa com detector por ionização de chama
- HPA – Hidrocarboneto poliaromático
- LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa
- LFA – Lama fina de alto forno
- LA – Lama fina de aciaria
- LATESC – Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica
- LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- LP – Lodo pirolisado
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
- MMbbl – Um milhão de barris
- O&G – Óleos e graxas
- pH – Potencial hidrogeniônico
- pH_{PCZ} – Ponto de carga zero
- pK_a – Constante de dissociação
- POAs – Processos oxidativos avançados

PPO – Pseudo-primeira ordem

PSO – Pseudo-segunda ordem

rpm – Rotações por Minuto

TOG – Teor de óleos e graxas

UV – Radiação ultravioleta

XRN – Xisto retornado in natura

x – Número de átomos de oxigênio na estrutura do AN

y – Número de átomos de carbono na estrutura do AN

z – Número de átomos de hidrogênios perdidos na formação do anel de AN

LISTA DE SÍMBOLOS

- α – Taxa de adsorção inicial do modelo de Elovich ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
- b – Constante de dessorção do modelo de Elovich ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
- c – Coeficiente de espessura da camada limite ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)
- $C_{\text{solução}}$ – Concentração de O&G na solução analisada ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- C_o – Concentração inicial de adsorbato ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- C_e – Concentração de adsorbato após o equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- C_s – Concentração de saturação ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- K_f – Fator de capacidade de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}$)
- K_s – Constante de equilíbrio monocamada ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
- K_{BET} – Constante de equilíbrio multicamada ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)
- k_d – Taxa de difusão intra-partícula em qualquer estágio ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)
- k_1 – Constante de adsorção de PPO (h^{-1})
- k_2 – Constante de adsorção de PSO ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
- m – Massa de adsorvente (g)
- q_a – Quantidade de adsorbato no adsorvente no início da regeneração ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
- q_d – Quantidade de adsorbato no final de regeneração ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
- q_e – Quantidade adsorvida no estado de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
- q_{max} – Capacidade máxima de adsorção ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
- q_t – Quantidade adsorvida no tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
- $R_{\text{diluição}}$ – Razão de diluição
- V – Volume de solução (L)
- V_{amostra} – Volume da amostra de AP real (mL)
- $V_{\text{balão}}$ – Volume do balão volumétrico utilizado (mL)
- $1/n$ – Parâmetro de heterogeneidade da superfície

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVO GERAL.....	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	PETRÓLEO.....	24
2.2	ÁGUA PRODUZIDA	25
2.2.1	Composição da água produzida	26
2.2.2	Gestão de água produzida	28
2.3	COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLUVÉIS	29
2.3.1	Ácidos naftênicos	30
2.4	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	30
2.4.1	Biodegradação	31
2.4.2	Filtração por Membranas.....	31
2.4.3	Processos oxidativos avançados	32
2.4.4	Coagulação/floculação.....	33
2.5	ADSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS E ÓLEOS E GRAXAS.....	33
2.5.2	Regeneração do adsorvente	35
2.6	MOTIVAÇÃO PARA PESQUISA.....	36
3	MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1	ADSORVENTES	37
3.2	ADSORBATO.....	38
3.3	REAGENTES.....	38

3.4	MATRIZ SINTÉTICA E REAL DE ÁGUA PRODUZIDA	39
3.5	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	39
3.5.1	Determinação de ácidos naftênicos no FTIR	39
3.5.2	Determinação de teor de óleos e graxas - Horiba	40
3.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.6.1	Adsorção.....	41
3.6.1.1	Seleção dos adsorventes	43
3.6.1.2	Avaliação dos parâmetros iniciais.....	43
3.6.1.3	Isotermas de adsorção	44
3.6.1.4	Cinética de adsorção.....	45
3.6.2	Dessorção.....	45
3.6.2.1	Saturação da resina	46
3.6.2.2	Seleção do eluente e concentração de NaOH.....	47
3.6.2.3	Cinética de dessorção	48
3.6.3	Ciclos de adsorção e dessorção.....	49
3.7	AJUSTE DOS MODELOS DE EQUÍLIBRIO E DE CINÉTICA DO PROCESSO.	49
3.7.1	Isotermas de adsorção.....	50
3.7.1.1	Isoterma de Langmuir	50
3.7.1.2	Isoterma de Freundlich.....	51
3.7.1.3	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller	51
3.7.1.4	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller e Langmuir.....	53
3.7.1.5	Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller e Freundlich	53
3.7.2	Cinética de adsorção	53
3.7.2.1	Modelo de difusão interna	54
3.7.2.2	Modelo de pseudo-primeira ordem	54

3.7.2.3	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	55
3.7.2.4	Modelo de Elovich	55
3.8	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	55
3.8.1	Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	55
3.8.2	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÁCIDO NAFTÊNICO PRESENTE EM MATRIZ SINTÉTICA DE ÁGUA PRODUZIDA	57
4.1.1	Seleção dos adsorventes	57
4.1.2	Efeito do pH e da temperatura sobre a adsorção	59
4.1.3	Efeito da concentração de sal sobre a adsorção.....	61
4.1.4	Isotermas de adsorção.....	62
4.1.5	Cinética de adsorção	65
4.1.6	Dessorção: Seleção do eluente e da temperatura.....	67
4.1.7	Cinética de dessorção	70
4.1.8	Ciclos de adsorção e dessorção.....	71
4.1.9	Caracterização do adsorvente bruto e saturado.....	72
4.1.10	Discussão	74
4.1.11	Conclusões parciais	76
4.2	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PRESENTES EM MATRIZ REAL DE ÁGUA PRODUZIDA.....	78
4.2.1	Efeito do pH na adsorção.....	78
4.2.2	Isotermas de adsorção.....	80
4.2.3	Cinética de adsorção	81
4.2.4	Dessorção por eluição.....	83
4.2.5	Cinética de dessorção	85

4.2.6	Reuso da resina MN 202	86
4.2.7	Caracterização do adsorvente	87
4.2.8	Conclusões parciais	89
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos são crescentes os interesses voltados à redução da poluição ambiental, de modo que as legislações ambientais, os instrumentos de fiscalização e as implicações econômicas têm sido cada vez mais restritivos e rigorosos quanto ao lançamento de efluentes. Entre os efluentes gerados nas plataformas petrolíferas encontra-se a água produzida (AP), que vem a superfície durante o processamento de petróleo ou gás natural, sendo composta pela água aprisionada nas formações subterrâneas e pela água injetada nessas formações (AHER *et al.*, 2017).

No Brasil, o descarte de AP é regulamentado pela Resolução 393/2007 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece que o descarte de AP deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas (O&G) de até $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com valor máximo diário de $42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os O&G presentes na AP são uma mistura complexa de compostos orgânicos dispersos e dissolvidos, como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos) e ácidos orgânicos (YANG, 2006).

Os ácidos orgânicos abrangem, entre outros ácidos, os ácidos naftênicos (ANs), que são formados por ácidos carboxílicos saturados acíclicos alifáticos com substituição alquil, contendo pequenas quantidades de ácidos parafínicos ou graxos alifáticos cíclicos, com possibilidade de pequena quantidade ácidos aromáticos, oleofínicos, hidroxilados e dibásicos (AZAD *et al.*, 2013).

Atualmente há um crescente interesse na remoção dos ANs de águas residuárias originárias do refino do petróleo, pois esses ácidos são recalcitrantes e estão presentes na fração orgânica solúvel e dispersa em água, influenciando o teor de óleos e graxas (TOG), que é o principal foco das legislações atuais que regulamentam o descarte da AP (YANG *et al.*, 2019). Assim, esses ácidos podem ser usados como modelo para estudos preliminares, antes de se trabalhar com efluentes reais.

Muitos métodos têm sido estudados para a remoção de ANs de águas residuárias, como os processos oxidativos avançados (POAs), separação por membranas, reações microbiológicas, entre outros. Contudo, muitas dessas tecnologias não são completamente eficientes ou não são economicamente viáveis no tratamento desses compostos. Já, a tecnologia de adsorção tem-se mostrado eficiente na remoção de contaminantes solúveis e apresenta a

possibilidade de regeneração, recuperação e reciclagem do material adsorvente (CAMPOS *et al.*, 2018).

Dessa forma, o presente trabalho investigou a aplicação da adsorção na remoção de um AN modelo presente em uma matriz de AP sintética e na redução do TOG de uma matriz de AP real. Para a matriz de AP sintética contendo o AN, foram feitas comparações de capacidade de remoção desse composto por 14 adsorventes, sendo as condições de adsorção otimizadas para os dois adsorventes que apresentaram as maiores capacidades de remoção através de um planejamento experimental, no qual foram investigados os fatores pH e temperatura. Para o tratamento da AP real foi aplicado o adsorvente que apresentou as melhores capacidades de remoção do AN modelo presente na solução sintética e avaliou-se a influência do pH inicial da solução. A partir da obtenção das melhores condições do processo, foram avaliadas as isotermas e as cinéticas de adsorção, a fim de identificar o mecanismo de adsorção, a dosagem ideal e o tempo de contato necessário para se atingir o equilíbrio na remoção de AN e de O&G. Por fim, foram avaliadas a dessorção dos adsorventes com diferentes eluentes, as cinéticas de dessorção e a reutilização do adsorvente em consecutivos ciclos de adsorção-dessorção, tanto para a matriz sintética quanto para a matriz real de AP.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é contribuir para o entendimento dos mecanismos e fatores na aplicação do processo de adsorção e de dessorção no tratamento de água produzida (AP).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a capacidade de remoção de um AN modelo presente em uma matriz sintética de AP, através da adsorção, utilizando diferentes adsorventes e entender os diferentes mecanismos de adsorção envolvidos com os diferentes adsorventes.
- Avaliar a capacidade de remoção de O&G da matriz real de AP com o adsorvente que apresentar os melhores resultados de remoção de AN presente na matriz sintética e entender o mecanismo de adsorção envolvido nesse processo;

- Investigar e procurar compreender a influência do pH inicial, da temperatura e da concentração inicial de sal no processo de adsorção de AN presente na matriz sintética de AP e do pH inicial na adsorção de O&G presentes na matriz sintética de AP;
- Realizar experimentos de equilíbrio de adsorção para a matriz sintética e para a matriz real de AP e determinar o modelo de isoterma que melhor descreve os resultados experimentais e interpretar como esse modelo de equilíbrio se ajusta aos dados experimentais do processo;
- Determinar a cinética de adsorção e determinar o modelo cinético que descreve com precisão a velocidade do processo e o tempo de contato necessário para que o equilíbrio seja atingido para as duas matrizes e entender as diferentes etapas relacionadas ao processo;
- Identificar o melhor eluente para a dessorção dos compostos adsorvidos nas duas matrizes e avaliar o efeito da temperatura na dessorção do AN modelo presente na matriz sintética de AP e estudar o mecanismo de dessorção;
- Avaliar a cinética de dessorção e o tempo de contato necessário para que o equilíbrio de dessorção seja atingido para as duas matrizes;
- Estudar a reutilização do adsorvente em diversos ciclos de adsorção e dessorção para as duas matrizes de AP, para se averiguar a possibilidade de utilização do adsorvente em escala industrial.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação é composta por 5 capítulos, incluindo este primeiro capítulo introdutório que inclui os objetivos deste trabalho. No Capítulo 2, encontra-se o levantamento bibliográfico, que aborda os principais conceitos, fenômenos e modelos matemáticos envolvidos no processo de adsorção de AN e de O&G. O Capítulo 3 apresenta os materiais e os procedimentos experimentais realizados para a obtenção dos dados de adsorção e dessorção. O Capítulo 4 é dividido em duas seções, sendo na primeira seção apresentados e discutidos os resultados obtidos para a matriz sintética de AP e na segunda seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a matriz real de AP. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, é apresentada uma fundamentação teórica para a contextualização dos aspectos mais importantes na aplicação da adsorção para o tratamento da AP. Assim, é descrita a indústria petrolífera, a geração e as principais formas de tratamento de APs, com maior ênfase nos processos adsortivos.

2.1 PETRÓLEO

O petróleo ocorre naturalmente em depósitos abaixo da superfície da Terra e é caracterizado como um líquido oleoso, inflamável e com coloração marrom escura ou esverdeada. É uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e pequenas quantidades de compostos contendo de nitrogênio, enxofre e oxigênio (VISWANATHAN, 2017). A Tabela 1 apresenta a composição elementar dessa substância.

Tabela 1 – Composição elementar do petróleo cru.

Elemento	Percentual na composição
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	10,0 - 14,0
Nitrogênio	0,1 - 2,0
Enxofre	0,05 - 6,0
Oxigênio	0,05 - 1,5

Fonte: Viswanathan (2017).

Essa substância contém diversos compostos químicos e a separação individual desses compostos é praticamente impossível. Assim, ele é geralmente separado em frações conforme as faixas das temperaturas de ebulição dos compostos. Algumas frações típicas são a gasolina com a composição de C₅ a C₁₀ e temperatura de ebulição de 40 a 175 °C, o querosene com composição de C₁₁ a C₁₂ e temperatura de ebulição de 175 a 235 °C, o gasóleo leve com composição de C₁₃ a C₁₇ e temperatura de ebulição de 235 a 305 °C, entre outros (THOMAS, 2004).

Considerando a produção de petróleo no Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019) informou em seus relatórios que a produção de petróleo no país cresceu cerca de 32% entre os anos de 2009 e 2018, sendo cerca de 95% desse petróleo extraído em plataformas *offshore*. Além disso, nesses relatórios foi reportado também que as reservas brasileiras estão entre as maiores reservas de petróleo bruto no mundo, com uma estimativa de 13,4 MMbbl de reservas provadas em 2018 e essa estimativa tende a aumentar com o avanço nas explorações do pré-sal.

2.2 ÁGUA PRODUZIDA

A AP pode ser gerada em reservatórios convencionais e não convencionais. Os reservatórios convencionais apresentam uma camada confinada de rochas com alta porosidade e permeabilidade, de modo que a própria pressão inicial do reservatório permite a extração de petróleo e gás durante um determinado tempo, e após esse tempo, é necessária a injeção de água no reservatório para manter a pressão de extração (ZEE MA, 2016). Já, os reservatórios não convencionais apresentam rochas com baixa porosidade e permeabilidade, que são fraturadas (TORRES *et al.*, 2016) e nessas fraturas são injetadas grandes quantidades de água e produtos auxiliares, como o hidróxido de sódio, que permitem a extração do petróleo (IVANOVA *et al.*, 2017).

Com isso, por exemplo, cerca de 80% dos resíduos gerados na indústria de petróleo e gás corresponde a AP e conforme o envelhecimento do poço, maior é a quantidade de AP gerada (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). Essa AP vem à superfície durante o processamento de petróleo e gás natural, sendo composta pela água de formação (água aprisionada no reservatório) e pela água injetada na formação subterrânea (YU LIANG, 2018).

Durante a extração, a relação de água para petróleo extraído é de aproximadamente 3:1, dependendo principalmente da maturação do campo de extração (JIMENEZ *et al.*, 2018). Com isso, estima-se que volume de AP produzido no mundo, em 2009, foi acima de 70 bilhões de barris por ano e esse número tende a aumentar nos próximos anos, devido a maior maturação dos reservatórios e descoberta de novos campos de exploração (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). No Brasil, segundo a Petrobras (2017), foram descartados cerca de 293,2 milhões de m³ de

efluentes gerados na indústria petrolífera, incluindo a AP, e esse volume também deve aumentar nos próximos anos devido à intensificação na exploração do pré-sal.

2.2.1 Composição da água produzida

A AP é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos e sua composição varia conforme as características do reservatório, estratégias de operação e produtos químicos utilizados nas instalações de produção. Mas em geral, a AP é constituída de uma fração geogênica, que corresponde a formação geológica da rocha de origem, e de uma fração de aditivos químicos, que englobam as substâncias utilizadas na extração do petróleo (OETJEN *et al.*, 2017).

Na fração geogênica estão presentes os compostos oleosos dissolvidos (BTEX, fenóis, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos orgânicos), óleos dispersos (HPAs e alguns fenóis mais pesados), minerais de formação dissolvidos (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), gases dissolvidos (hidrocarbonetos voláteis, CO_2 , O_2 e H_2S) e sólidos de produção (sólidos de formação, partículas de corrosão e incrustações, bactérias, asfaltenos). Já a fração química corresponde as substâncias utilizadas na extração de petróleo (inibidores de corrosão, biocida, anticoagulantes e dispersantes) (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009; BAGHERI *et al.*, 2018; JIMENEZ *et al.*, 2018). A Tabela 2 apresenta algumas faixas de concentração de compostos presentes em AP.

Tabela 2 – Principais componentes e suas concentrações encontradas em APs.

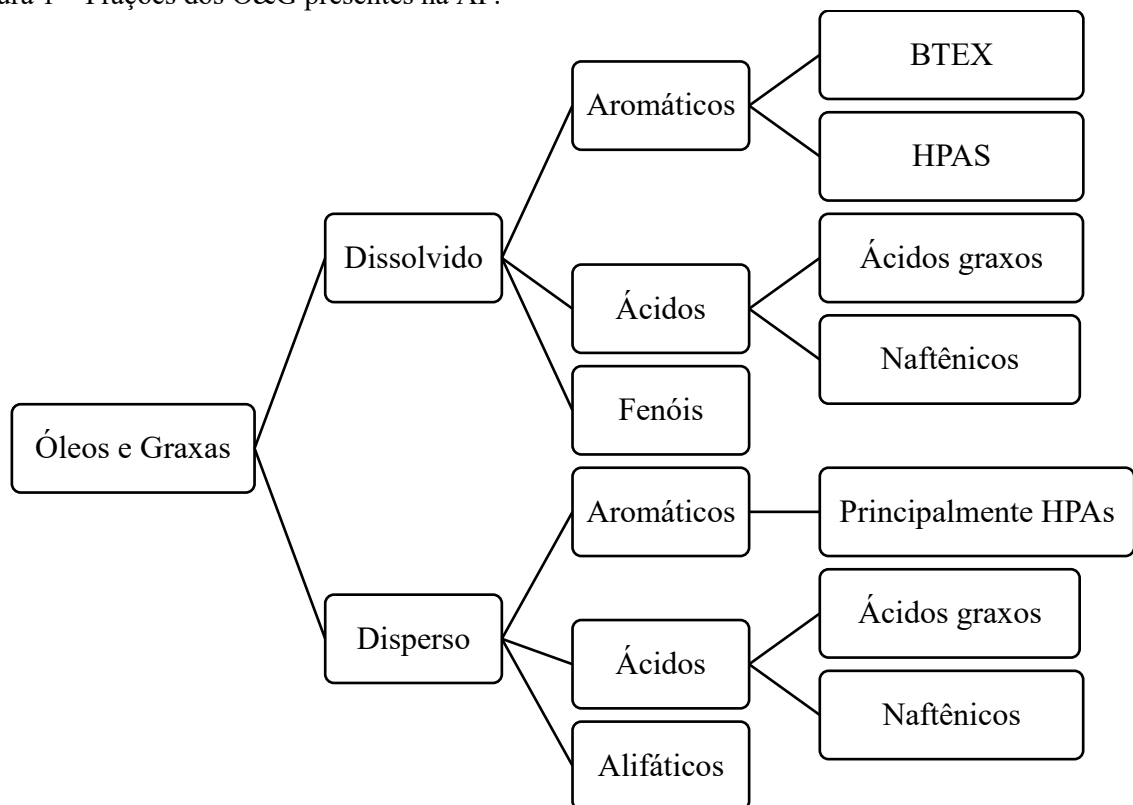
Parâmetros	Concentração (mg·L ⁻¹)
<i>Maiores parâmetros</i>	
Demanda química de oxigênio (DQO)	1200 – 2600
Sólidos suspensos totais (SST)	1,2 – 1000
Carbono orgânico total (COT)	0 – 1500
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	100 – 400000
Teor de óleos e graxas (TOG)	2 – 560
Concentração de sal	80 – 200000
<i>Tratamento químico de produção</i>	
Glicol	7,7 – 2000
Inibidores de corrosão	0,3 – 10
Inibidores de escala	0,2 – 30
<i>Compostos orgânicos</i>	
BTEX total	0,073 – 24,1
Fenol	0,001 – 23
HPAs	0,0058 – 0,129
Hidrocarbonetos saturados	17 – 30
Ácidos naftênicos	24 – 68
Total de ácidos orgânicos	0,001 – 10000
<i>Metais</i>	
Sr	0 – 6250
Zn ²⁺	0,01 – 35
Cr	0,002 – 1,1
<i>Outros íons</i>	
Cl ⁻	0 – 270000
Na ⁺	0 – 150000
Ca ²⁺	0 – 74000
Mg ²⁺	0,9 – 6000

Fonte: Fakhru'l-Razi *et al.* (2009), Bagheri *et al.* (2018) e Jimenez *et al.* (2018).

2.2.2 Gestão de água produzida

Os requisitos regulamentares relacionados ao TOG apresentam as restrições mais exigentes para o descarte e/ou reutilização de AP, pois grande parte dos hidrocarbonetos se encontram dispersos e/ou dissolvidos nesse efluente, conforme ilustrado na Figura 1. Com isso, a redução no TOG é o principal foco do tratamento da AP (JIMENEZ *et al.*, 2018), pois esses compostos estão entre os que apresentam maiores dificuldades de remoção de águas residuárias (PINTOR *et al.*, 2016).

Figura 1 – Frações dos O&G presentes na AP.



Fonte: Adaptado de Yang (2006).

Antes da AP ser descartada, por meio da reinjeção no reservatório ou da descarga em algum corpo hídrico, ela deve passar por um tratamento para melhorar sua qualidade. O tratamento consiste principalmente na diminuição do TOG, por meio do tratamento primário com a remoção de sólidos, desemulsificação; tratamento secundário com a remoção de compostos dissolvidos por meio de tratamento químico e/ou biológico e; tratamento terciário,

com o tratamento por membranas, que visa diminuir o TOG para décimos de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (TAKEUCHI *et al.*, 2017). A fim de se avaliar a qualidade do tratamento e adequação aos limites estabelecidos pelas legislações, são utilizadas diferentes formas de análises de O&G, sendo que a sua medição pode variar de um país para outro, sendo possível obter diferentes resultados de O&G presentes na AP.

No Brasil, o método de medida utilizado é o *Standard Methods 5520 B* (2005), onde o TOG é considerado a fração que é extraída com n-hexano, não volatilizada a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ e determinada por gravimetria. Nos Estados Unidos, utiliza-se o método 1664 (Agência de Proteção Ambiental (EPA), 1995) e o TOG corresponde a fração que é extraída com n-hexano, não volatilizada a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ que não adsorve em sílica gel e que é determinada por gravimetria. Nos países regulamentados pela Comissão Oslo-Paris (OSPAR), o TOG corresponde a parte extraída com n-pentano, não adsorvida em Florisil e identificada por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID) com tempo de retenção entre n-heptano e n-tetraoctano, excluindo a concentração de tolueno, etilbenzeno e 3 isômeros de xileno (OSPAR, 2005).

Esses métodos de quantificação estão em constante evolução, visando atender às normas estabelecidas pelos órgãos governamentais e a Tabela 3 apresenta alguns limites mundiais de descarte de AP.

Tabela 3 – Alguns limites de TOG permitidos para o descarte AP em plataformas offshore.

País/Região	Limite ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		Referência
	Diário	Mensal	
Brasil	42	29*	CONAMA 393 (2007)
Estados Unidos	42	29*	Agência de Proteção Ambiental (EPA) (1993)
Europa		30	Comissão Oslo-Paris (OSPAR) (2006)

* Concentração média simples dos valores diários.

2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLUVÉIS

São compostos polares com cadeias carbônicas de baixo e alto peso molecular, formados a partir de espécies orgânicas solúveis em água. Sua quantidade depende do tipo de óleo, do volume de produção de água e idade de produção, além de depender do pH, temperatura

e pressão no reservatório ou durante a extração, porém a salinidade não afeta significativamente a sua quantidade (JIMENEZ *et al.*, 2018).

Entre os principais COSs estão os BTEX, HPAs, fenóis e ácidos orgânicos como ácido fórmico, propanoico e os ANs, sendo que tais compostos não podem ser eficientemente removidos por meio das técnicas convencionais de separação de O&G (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009).

2.3.1 Ácidos naftênicos

Os ANs são componentes naturais do petróleo que se originaram através do processo incompleto de catagênese, sem conversão completa de kerogênios em hidrocarbonetos ou devido à biodegradação do petróleo por bactérias (BROWN; ULRICH, 2015). A sua concentração no petróleo pode variar de não detectável a 3% em peso (CLEMENTE; FEDORAK, 2005).

As propriedades físico-químicas dos ANs dependem de sua composição química e da estrutura molecular. Esses ácidos são geralmente líquidos viscosos que, quando não destilados, apresentam coloração muito escura, mas quando destilados, sua cor pode variar de amarelo-claro à âmbar. Sua densidade é próxima à da água e juntamente com os seus índices de refração, é possível distingui-los de outros compostos. Os ANs são ácidos fracos que apresentam uma constante de dissociação ácida (pK_a) em torno de 5 e a solubilidade em água depende do pH, sendo mais solúveis em pHs básicos (GRUBER *et al.*, 2012; AZAD *et al.*, 2013).

A massa molar dos ANs varia de 200 a 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (AHER *et al.*, 2017) e sua fórmula química geral é $\text{C}_y\text{H}_{2y+z}\text{O}_x$, onde y é o número de átomos de carbono, z é zero ou um número inteiro negativo, representando os átomos de hidrogênios perdidos na formação do anel ($z=0$ até -12) e x representa os átomos de oxigênio ($x=2$ para compostos clássicos, $x=3$ até 5 para compostos oxidados) (ISLAM *et al.*, 2015).

2.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Para a remoção de ANs, diversas técnicas têm sido estudadas, como a biodegradação, separação por membranas, POAs, coagulação/floculação, adsorção, entre outros. Com isso,

realizou-se um levantamento bibliográfico referente a esses processos de remoção de ANs presentes na AP, a fim de se avaliar os avanços obtidos até o presente momento.

2.4.1 Biodegradação

A biodegradação é o processo no qual certos microrganismos apresentam a capacidade de metabolizar naturalmente a matéria orgânica solúvel, promovendo a sua degradação parcial ou completa. Os produtos resultantes desse processo são, geralmente, CO₂ e nova biomassa e, ao final, com a mineralização completa, os produtos serão apenas CO₂ e água (QUINLAN; TAM, 2015). Alguns exemplos de microrganismos capazes de metabolizar ANs são *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas fluorescens* (ZHANG *et al.*, 2018). A decomposição de ANs, já foi testada com microrganismos sob condições aeróbias (JOHNSON *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2009) e anaeróbias (CLOTHIER; GIEG, 2016; DONG; NEMATI, 2016).

A taxa de biodegradação dos ANs depende da estrutura química de cada composto, sendo que ANs de baixo peso molecular e menor número de anéis e ramificações são mais biodegradáveis. Em compostos com peso molecular maior, a biodegradação é estericamente dificultada devido à presença de substituições alquila que previnem a β -oxidação em estruturas alifáticas ou impedem a abertura do anel em estruturas cíclicas ou aromáticas (YUE *et al.*, 2016). Com isso, para uma maior eficiência de remoção, esse processo pode ser combinado com outras técnicas, como os POAs, por exemplo.

Entre as vantagens dessa técnica, estão a praticidade e economia, com geração mínima de resíduos, eficiência em termos de energia e ambientalmente correta para aplicações em grandes escalas. Porém, a remoção de ANs usando microrganismos tem se mostrado lenta, com meia-vida de 12,8 a 13,6 anos e sem remoção considerável, sendo que alto teor de cloro prejudica o processo (HAN *et al.*, 2009; GUNAWAN *et al.*, 2014; BROWN; ULRICH, 2015; AHER *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

2.4.2 Filtração por Membranas

O processo envolvendo membranas consiste em uma separação físico-química que depende da permeabilidade dos componentes da água ou dos constituintes das águas

residuárias, sendo a sua atuação como uma barreira seletiva porosa, impossibilitando a passagem de certos solutos do fluido. A remoção pode ser por meio de atração eletrostática ou exclusão por tamanho (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Esse processo permite a remoção de poluentes com tamanho variando de micrômetros a nanômetros (AHER *et al.*, 2017). Considerando a aplicação para remoção dos ANs, já foram estudadas membranas de nanofiltração (PENG *et al.*, 2004; AHER *et al.*, 2017), ultrafiltração (DERISZADEH *et al.*, 2009; HUSEIN *et al.*, 2011), funcionalizadas (AHER *et al.*, 2017), entre outras. E, segundo Aher *et al.* (2017), o soluto retido nas membranas pode ser tratado por meio dos POAs.

Essa técnica apresenta alta eficiência de remoção e pode ser operada de modo contínuo. Porém, apresenta alto custo inicial e operacional, além de um alto consumo de energia e problemas envolvendo a incrustação dessas membranas (PENG *et al.*, 2004; KIM *et al.*, 2012; AHER *et al.*, 2017).

2.4.3 Processos oxidativos avançados

Os POAs envolvem a geração de radicais, como os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), que apresentam um alto poder oxidante e baixa seletividade (KANAKARAJU *et al.*, 2018). Esses radicais geralmente são produzidos *in situ* através da ativação de oxidantes (peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3)) por meio de um catalisador (metais de transição, como o Fe^{2+} e radiação ultravioleta (UV)). Esses radicais formados reagem com o contaminante alvo, possibilitando a degradação parcial ou total de compostos orgânicos (KARCI, 2014).

Considerando a oxidação dos ANs, os processos usando radiação UV (SHU *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016; FANG *et al.*, 2018), ozonização (AFZAL *et al.*, 2012; AFZAL *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016), entre outros, já foram estudados. De acordo com Shu *et al.* (2014), essa técnica pode ser empregada como tratamento terciário ou como pré-tratamento de águas residuárias que contenham compostos recalcitrantes, como os ANs, e assim, produzir águas residuárias que podem passar pelo processo de degradação biológica. Contudo, em muitos casos pode não haver a completa degradação dos ANs, podendo serem gerados compostos de transformação mais tóxicos, além do custo inicial e operacional dessa técnica ser alto (AFZAL *et al.*, 2012; QUINLAN; TAM, 2015; ZHANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

2.4.4 Coagulação/floculação

A coagulação/floculação é responsável por remover partículas suspensas e coloidais, podendo remover também os ANs por meio de flotação ou sedimentação. O processo ocorre pela: (i) desestabilização das partículas devido ao aumento da força iônica pela adição de coagulantes químicos (POURREZAEI *et al.*, 2011), e em seguida, (ii) formação de microflocos gerados pelas partículas desestabilizadas, e através de interações macrofásicas, esses microflocos se aglomeram para formar flocos que sedimentam (QUINLAN; TAM, 2015).

Os coagulantes mais utilizados são sais de alumínio trivalente (Al^{3+}), sais de ferro (Fe^{3+}) e polímeros orgânicos (WANG *et al.*, 2015). Alguns estudos para remover ANs através da aplicação do processo coagulação/floculação já foram realizados, sendo os principais com aplicação de coagulantes metálicos (POURREZAEI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015). Esse processo ser utilizado como etapa preliminar, melhorando a eficiência de remoção de ANs por outros processos, como os POAs e a separação por membranas (POURREZAEI *et al.*, 2011).

A coagulação/floculação representa um sistema eficiente e de fácil manutenção, porém, tem-se um alto custo com produtos químicos e a produção de lodo exigirá um tratamento adicional. Além disso, essa técnica deve ser seguida por outras técnicas de tratamento, pois há a possibilidade de aumento da toxicidade das águas tratadas (POURREZAEI *et al.*, 2011; QUINLAN; TAM, 2015; WANG *et al.*, 2015).

2.5 ADSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS E ÓLEOS E GRAXAS

A adsorção envolve o fenômeno de transferência de massa, sendo que uma substância presente na fase líquida ou gasosa é adsorvida em uma fase sólida (FOO; HAMEED, 2010). Durante esse processo, as espécies (adsorbatos) são transportadas, por meio de difusão, para dentro dos poros do sólido (adsorvente) e adsorvidas na superfície interna do adsorvente. Isso acontece até que o equilíbrio seja alcançado ou até a superfície do adsorvente ficar saturada com o adsorbato (RUTHVEN, 1984).

A adsorção se divide em dois tipos: a adsorção física ou fisissorção, e a química ou quimissorção. Na adsorção física, o adsorbato adere à superfície por meio de interações moleculares fracas, como forças de Van der Waals e ligações eletrostáticas, sendo esse um

processo pouco específico e reversível. Já na adsorção química, as moléculas aderem à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas, que ocorrem através da troca de elétrons e com isso esse processo é irreversível e altamente específico, com uma entalpia superior à da adsorção física (RUTHVEN, 1984).

A adsorção apresenta uma alta eficiência de remoção, bem como flexibilidade no projeto e operação, instalação e manutenção simples, além da grande disponibilidade de adsorventes. Contudo, o desempenho do processo depende do tipo de adsorvente utilizado, sendo que se pode ter um alto consumo de energia no seu pré-tratamento, além de elevados custos com a aquisição dos adsorventes (que podem ser pouco seletivos) (QUINLAN; TAM, 2015; NIASAR *et al.*, 2019).

Considerando a adsorção de ANs e O&G, Niasar *et al.* (2016) testaram carvão ativado (CA) produzido a partir de coque de petróleo e CA comercial para adsorção de diferentes ANs, sendo os melhores resultados de adsorção desses compostos encontrados em pHs ácidos e para o adsorvente com maior área mesoporosa.

2.5.1 Adsorventes

Os CAs são os adsorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes industriais (CAMPOS *et al.*, 2018). O CA apresenta uma estrutura composta por microporos, mesoporos e macroporos, e geralmente sua superfície é apolar, que possibilita a adsorção de compostos orgânicos (RUTHVEN, 1984).

As resinas poliméricas, que também são amplamente utilizadas na adsorção de diversos compostos orgânicos, apresentam uma estrutura comparável a dos trocadores de íons, porém, apresentam poucos ou nenhum grupo funcional e são apolares ou fracamente polares. Os adsorventes poliméricos convencionais apresentam uma área superficial relativamente homogênea e sem muita variação no tamanho de poro (WORCH, 2012).

Além disso, outros adsorventes já foram empregados na remoção de ANs e de O&G. A Tabela 4 sintetiza alguns estudos sobre a adsorção desses compostos e os adsorventes utilizados.

Tabela 4 – Estudos sobre remoção de ANs e de O&G em diferentes adsorventes.

Referência	Adsorvente (origem e tipo)
<i>Ácidos naftênicos</i>	
Martinez-Iglesias (2015)	CA derivado de carvão vegetal e CA granular
Iranmanesh <i>et al.</i> (2014)	CA derivado da serragem de madeira de pinho
Gaikar e Maiti (1996)	Resinas de troca iônica
Silva <i>et al.</i> (2013)	Argila de montmorilonita ácida
Nascimento <i>et al.</i> (2016)	Peneiras moleculares mesoporosas
Pourrezaei <i>et al.</i> (2014)	Ferro de valência zero reforçado por coque de petróleo
Balmasova <i>et al.</i> (2015)	Magnetita
Rezaei Gomari <i>et al.</i> (2006)	Calcita e mica
Keleşoğlu <i>et al.</i> (2012)	Sílica, alumina e calcita
Mohamed <i>et al.</i> (2008)	CA granular e ciclodextrinas poliméricas
<i>Óleos e Graxas</i>	
Niasar <i>et al.</i> (2016)	Carvão ativado derivado de coque de petróleo
Grem <i>et al.</i> (2013)	Microesferas de quitosana

Fonte: Autora (2018).

2.5.2 Regeneração do adsorvente

O processo de adsorção é limitado pela capacidade do adsorvente e quando esta se esgota, o adsorvente deve ser removido do reator e substituído por um novo material ou deve ser regenerado (WORCH, 2012).

Como a remoção física do adsorvente apresenta custos relacionados ao transporte, energia e perda do material adsorvente, a regeneração se torna uma etapa importante da adsorção, pois possibilita que o processo se torne mais econômico (HE *et al.*, 2017). Além disso, a regeneração permite a recuperação de solutos, e considerando a recuperação dos ANs, tem-se benefícios econômicos devido aos seus usos industriais, pois esses compostos possibilitam o retardamento de chamas em tecidos, catalisam a vulcanização da borracha e apresentam características emulsificantes (NIASAR *et al.*, 2019).

Atualmente, as pesquisas envolvendo a regeneração de adsorventes estão voltadas para: (i) regeneração térmica, na qual o material é incinerado para volatilizar e/ou carbonizar os compostos adsorvidos (RADHIKA *et al.*, 2018); (ii) regeneração química, na qual a dessorção de compostos ocorre por meio de reagentes específicos (NIASAR *et al.*, 2019); (iii) aplicação de ozônio, onde são gerados radicais hidroxilas que destroem seletivamente os compostos orgânicos (HE *et al.*, 2017); (iv) aplicação de ultrassom, no qual ondas de ultrassom criam uma cavitação que reduz a energia de ativação difusional superficial, possibilitando a dessorção de compostos (SUN *et al.*, 2018), entre outros.

Considerando a regeneração de adsorventes saturados com ANs, Niasar *et al.* (2019) testaram a regeneração em coluna preenchida com carvão produzido a partir de coque de petróleo para a remoção de ANs por meio de solvente. O eluente utilizado foi o metanol com pequena quantidade de NaOH aquoso e a regeneração foi realizada em 4 ciclos de adsorção e dessorção, não sendo observada perda significativa na adsorção no final quarto ciclo.

2.6 MOTIVAÇÃO PARA PESQUISA

O setor petrolífero no Brasil vem crescendo nos últimos anos, e com isso são crescentes as buscas por novas tecnologias para o tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias desse setor. Dessa forma, o tratamento de AP através da adsorção pode representar um processo muito eficiente, além de ser econômico quando é possível regenerar o adsorvente.

Assim, o presente estudo apresenta grande relevância perante o aprimoramento dos avanços já realizados no tratamento de AP, garantindo o enquadramento desse efluente nas legislações vigentes e futuras.

3 MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os materiais e equipamentos utilizados e os procedimentos empregados para desenvolver os experimentos laboratoriais. A partir desses experimentos, foi possível obter os dados que possibilitaram compreender o processo de adsorção e dessorção em processo batelada, de um AN modelo presente em uma matriz sintética de AP e de O&G presentes em uma matriz água real de AP.

Os ensaios foram conduzidos em duplicata no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos de Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 ADSORVENTES

Os adsorventes utilizados foram selecionados a partir de duas categorias relacionadas aos custos de aquisição, uma vez que as resinas poliméricas e as zeólitas adsorventes apresentam alto custo de aquisição e os resíduos adsorventes apresentam baixo custo de aquisição:

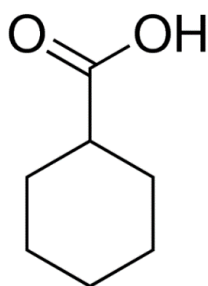
- 5 resinas poliméricas (poliestireno e divinilbenzeno): resina Dowex™ L 493, manufaturada pela Sigma Aldrich; resinas macroporosas Macronet™ MN 102, Macronet™ MN 202 e Macronet™ MN 502, manufaturadas pela Purolite® Ltda;
- 4 zeólitas: CuY₁ e CuY₂ produzidas por Cerutti (2007), MS 514 e MS 522, manufaturadas pela Grace Davison;
- 5 resíduos: lama fina de alto forno (LFA), lama fina de aciaria (LA) e carepa de laminação à quente (CLQ), obtidos em uma empresa siderúrgica, lodo pirolisado (LP), obtido em uma empresa têxtil e xisto retornado *in natura* (XRN), obtido em uma empresa de xisto.

Antes de serem utilizados, os adsorventes passaram por diversos ciclos de lavagem com água destilada até que não fossem mais observadas alterações em sua coloração. Posteriormente, eles foram deixados imersos por 24 h em água destilada e em seguida, foram secos em estufa a 105 °C por 24 h e armazenados em um recipiente fechado.

3.2 ADSORBATO

O ácido ciclohexanocarboxílico ($C_7H_{12}O_2$) foi selecionado como modelo de AN. Esse composto apresenta peso molecular de $128,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ponto de fusão entre $29\text{-}31 \text{ }^\circ\text{C}$, ponto de ebulição entre $232\text{-}233 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade $1,033 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e solubilidade de $0,201 \text{ g}$ em 100 g de água a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (SIGMA-ALDRICH, 2019). A Figura 2 apresenta a estrutura química do ácido utilizado no preparo da matriz sintética de AP.

Figura 2 – Ácido ciclohexanocarboxílico.



Fonte: Sigma-Aldrich (2019).

3.3 REAGENTES

A matriz sintética de AP foi preparada usando o ácido ciclohexanocarboxílico como modelo de AN ($> 98\%$, Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (NaCl , $> 99\%$, Anidrol) e hidróxido de sódio (NaOH , $> 99\%$, Neon). O ajuste do pH foi realizado, quando necessário, por meio de soluções de 1 M e 3 M de ácido clorídrico (HCl , 37% , Química Moderna) e $0,5 \text{ M}$ e 2 M de hidróxido de sódio (NaOH , $> 99\%$, Neon). Para o processo de extração do AN modelo da matriz sintética de AP foi utilizado n-heptano (C_7H_{16} , $> 99\%$, Dinâmica) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , $> 99\%$, Alphatec). Para o processo de dessorção, foi utilizado água destilada, metanol (CH_3OH , $> 99\%$, Dinâmica) e hidróxido de sódio (NaOH , $> 99\%$, Neon). Na matriz real, foi utilizado ácido acético (CH_3COOH , $> 99\%$, Vetec) para o ajuste do pH, além de querosene (mistura de hidrocarbonetos, $> 99\%$, da ilha), álcool (CH_3OH , $46,2\%$, da ilha) e acetona ($\text{CH}_3\text{H}_6\text{O}$, $> 99\%$, Dinâmica) na lavagem das vidrarias utilizadas nos ensaios com essa matriz.

3.4 MATRIZ SINTÉTICA E REAL DE ÁGUA PRODUZIDA

A matriz sintética de AP foi preparada com água destilada, contendo concentrações de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido ciclohexanocarboxílico, $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl e $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH.

A matriz real de AP foi coletada em uma plataforma marítima de produção de Petróleo e, para a preservação de suas propriedades físico-químicas, ela foi enviada misturada ao petróleo. Antes de ser utilizada nos ensaios, a AP real foi filtrada em filtros de microfibras de vidro grade GF/A (47 mm de diâmetro), com auxílio de uma bomba a vácuo (Tecnal, TE-058).

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.5.1 Determinação de ácidos naftênicos no FTIR

Para determinação de AN, as amostras foram filtradas em papel qualitativo e deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente. Após esse período, caso necessário, 50 mL de amostra foram pipetadas em erlenmeyers de 125 mL, sendo o pH da solução ajustado para 2 com auxílio das soluções HCl e NaOH.

O volume da amostra foi colocado em um funil de separação e 3 mL de n-heptano foram adicionados no funil. A amostra foi agitada vigorosamente por 15 s e então o funil foi aberto para a retirada a pressão, sendo esse processo de abertura do funil para a retirada da pressão realizado por 3 vezes. A amostra no funil foi deixada em repouso até a separação entre a fase orgânica e a aquosa por 1 min. Em seguida, a fase aquosa foi transferida para o erlenmeyer de 125 mL e a fase orgânica foi transferida para um frasco de 15 mL com tampa.

A fase aquosa foi colocada novamente no funil e realizou-se novamente a etapa anterior. Esse processo se repetiu por 3 vezes e a fase orgânica foi armazenada sempre no mesmo frasco. A fase orgânica foi filtrada em filtro analítico contendo 10 g de Na_2SO_4 anidro e o líquido filtrado foi transferido para um balão de 10 mL. O frasco da amostra e o filtro foram lavados com n-heptano e o volume de 10 mL do balão foi completado. As amostras extraídas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Agilent Technologies Cary 600), com 12 *scans* na faixa de 1600 a 1800 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em uma cápsula selada com janela de KBr com espaçamento de 1 mm. O equipamento

foi zerado com solvente puro, antes da leitura das amostras. A leitura da absorvância foi realizada na faixa de 1800 a 1600 cm^{-1} , sendo a absorvância máxima do AN modelo observada em 1708 cm^{-1} . Uma curva de calibração foi elaborada, para determinação da concentração de AN presente nas amostras, com soluções diluídas de AN (50 a 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em solução salina que passaram pelo mesmo processo de extração acima descrito.

3.5.2 Determinação de teor de óleos e graxas - Horiba

A determinação dos O&G presentes na matriz real de AP foi realizada por meio do equipamento HORIBA (OCMA-350), que identifica as ligações carbono-hidrogênio da amostra extraídas por solvente S-316, específico para extrair compostos oleosos. Esse equipamento oferece uma faixa de leitura de 0 a 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo a análise realizada através de infravermelho não dispersivo (NDIR).

Para a realização dessa análise, todas as vidrarias utilizadas durante a extração passaram por um procedimento de lavagem, a fim de remover o excesso de material orgânico, sendo estas lavadas com querosene, água e sabão, álcool e acetona. Após esta etapa de lavagem as vidrarias foram secas com ar comprimido e rinsadas com o solvente S-316.

Para a extração, foram utilizados 50 mL de solvente S-316, separados em parcelas de 20, 15 e 15 mL, e 40 mL de amostra da matriz real de AP. A amostra da matriz real, após a etapa de adsorção, foi filtrada em papel qualitativo, e teve seu pH ajustado para 2, com auxílio das soluções HCl e NaOH antes de ser extraída com o solvente S-316. O funil de separação contendo a amostra e o solvente foi agitado por 2 min e foi deixado em repouso por 5 min, fazendo-se então, a drenagem da fase orgânica. Esse processo foi repetido por 3 vezes. A fase orgânica passou por um funil analítico com filtro contendo 10 g de Na_2SO_4 anidro umedecido com o solvente S-316 e esse volume foi armazenado em um balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, as amostras foram adicionadas em uma célula específica e analisadas através do equipamento HORIBA. A calibração ocorre automaticamente após a leitura do padrão inicial (amostra de óleo pesado). O equipamento foi zerado com solvente puro, antes da leitura das amostras. A partir da leitura apresentada no visor do equipamento, o TOG foi calculado a partir da Equação (1).

$$C_{\text{solução}} = \frac{\text{leitura} \cdot V_{\text{balão}} \cdot R_{\text{diluição}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

onde $C_{\text{solução}}$ é a concentração de O&G presentes na amostra de AP real analisada ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V_{amostra} o volume da amostra de AP real (mL); $V_{\text{balão}}$ o volume do balão volumétrico utilizado (mL) e $R_{\text{diluição}}$ a razão de diluição utilizada.

3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Diferentes estratégias foram adotadas nos experimentos utilizando a matriz sintética e real de AP. Foram realizadas investigações para a matriz sintética: (i) seleção dos adsorventes; (ii) seleção de pH e temperatura; (iii) isothermas de adsorção nas melhores condições experimentais; (iv) cinéticas de adsorção nas melhores condições experimentais; (v) seleção do eluente e da temperatura na etapa de dessorção e; (vi) cinética de dessorção e (vii) ciclos de adsorção e dessorção. Já para a AP real, os experimentos foram realizados: (i) seleção do pH; (ii) isothermas de adsorção; (iii) cinéticas de adsorção; (iv) seleção do eluente; (v) cinética de dessorção e (iv) ciclos de adsorção e dessorção.

3.6.1 Adsorção

Os ensaios de adsorção utilizando a AP sintética e a AP real envolveram diferentes etapas, sendo elas apresentadas na Tabela 5. Além disso, essa tabela também apresenta as condições iniciais envolvidas em cada etapa da adsorção, como concentração de AN, concentração NaCl, dose do adsorvente, pH, temperatura, agitação orbital e tempo de contato.

Tabela 5 – Etapas e principais condições iniciais utilizadas nos testes de adsorção.

Etapas	AP sintética	AP real
Seleção dos adsorventes	[AN] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ ; [NaCl] ₀ = 100 g·L ⁻¹ ; 4 g·L ⁻¹ de adsorvente; pH 4 e 8; 50 °C; 150 rpm; 24 h	-
Otimização do pH e da temperatura	[AN] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ ; [NaCl] ₀ = 100 g·L ⁻¹ ; 4 g·L ⁻¹ de adsorvente; pH 3,2 a 8,8; 25 a 75 °C, 150 rpm; 24 h	4 g·L ⁻¹ de adsorvente, pH 4, 5 e natural; 25 °C, 150 rpm; 24 h
Concentração de sal	[AN] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ ; [NaCl] ₀ = 50, 100 e 200 g·L ⁻¹ ; 4 g·L ⁻¹ de adsorvente; pH 4 e 8; 50 °C; 150 rpm; 24 h	-
Isotermas	[AN] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ ; [NaCl] ₀ = 100 g·L ⁻¹ ; 0,05 a 40 g·L ⁻¹ de adsorvente; pH 4 e 5; 50 °C; 150 rpm; 24 h	0,05 a 8 g·L ⁻¹ de adsorvente; pH 5; 25 °C; 150 rpm; 24 h
Cinética	[AN] ₀ = 80, 200 e 500 mg·L ⁻¹ ; [NaCl] ₀ = 100 g·L ⁻¹ ; 4 g·L ⁻¹ de adsorvente; pH 4 e 5; 50 °C; 150 rpm; 12 h (0; 0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9 e 12 h)	4 g·L ⁻¹ de adsorvente, pH 5; 25 °C, 150 rpm; 15 h (0; 0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9; 12 e 15 h)

Fonte: Autora (2019).

A quantidade adsorvida após o equilíbrio é fornecida pela Equação (2).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no estado de equilíbrio (mg·g⁻¹), C_o é a concentração inicial de adsorbato (mg·L⁻¹), C_e é a concentração de adsorbato após o equilíbrio (mg·L⁻¹), V é o volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

3.6.1.1 Seleção dos adsorventes

Na seleção dos adsorventes, foram testados os 14 adsorventes descritos anteriormente, visando à seleção dos mais promissores na remoção de AN. Para isso, 50 mL da matriz sintética foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL. O pH da matriz foi ajustado para o valor de interesse e então os frascos foram colocados em agitador orbital (New Lab, NL 343-01). Após a solução atingir a temperatura estabelecida foi adicionado o adsorvente e, após o período de contato, foi realizado o procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, como descrito no item 3.5.1 e a capacidade de adsorção foi calculada a partir da Equação (2).

3.6.1.2 Avaliação dos parâmetros iniciais

Para a água sintética, o pH e a temperatura foram otimizados por meio de um planejamento central rotacional (DCCR), ²². Os ensaios foram realizados com os 2 adsorventes que apresentaram as melhores capacidades de remoção obtidas na etapa anterior. As faixas de pH e temperatura testadas foram escolhidas através de dados de operação encontrados na literatura (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009; WESCHENFELDER *et al.*, 2019). O planejamento contou com 3 Pontos Centrais (PCs), totalizando 11 experimentos (Tabela 8). O planejamento foi elaborado e analisado no *software* Statistica[®] 10.0 (Statsoft Inc, Tulsa, OK, USA), com um nível de significância de 95%, seguindo a ordem randômica. Os experimentos foram conduzidos conforme descrito no item 3.6.1.1, seguido pelo procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, apresentado no item 3.5.1.

Além disso, para água sintética foram realizados ensaios para avaliar o efeito da concentração de sal na remoção do AN modelo. Estes ensaios foram realizados com 50 mL de AP sintética, variando a concentração inicial de sal. Essas soluções, com o pH ajustado para o valor de interesse, foram colocadas em contato com o adsorvente que apresentou as maiores capacidades de remoção de AN na etapa de seleção, sob determinada agitação e temperatura. Após o tempo de contato estabelecido, as análises das amostras foram conduzidas conforme descrito no item 3.6.1.1, seguido pelo procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, apresentado no item 3.5.1.

Para AP real, apenas a influência do pH inicial na remoção de O&G foi avaliada. Para isso, 50 mL de amostra foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL e o pH foi ajustado para o pH de interesse com ácido acético e com ácido clorídrico. Essas soluções foram colocadas em contato com o adsorvente que apresentou as maiores capacidades de remoção na etapa de seleção de pH e temperatura, sob determinada agitação e temperatura. Após o período de contato estabelecido, as amostras foram filtradas e seguido o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, apresentado no item 3.5.2.

3.6.1.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção para a matriz sintética de AP foram elaboradas com os 2 melhores adsorventes selecionados na primeira etapa e nas melhores condições experimentais obtidas na segunda etapa. Para cada isoterma, o volume foi mantido fixo e apenas a dose do adsorvente foi variada; porém para se evitar usar uma massa de adsorvente muito pequena, foram utilizados 3 volumes distintos de solução (250, 100 e 50 mL) de água sintética. O pH das soluções foi ajustado para o valor de interesse e a dose de adsorvente em cada volume foi de $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ até $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ até $16,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e de $20,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ até $40,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. As amostras ficaram sob agitação e em temperatura controlada. Após o tempo de contato estabelecido, foi seguido o procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, descrito no item 3.5.1.

Para os testes de equilíbrio com a matriz real de AP, foi utilizado o adsorvente que apresentou as maiores capacidades de remoção na etapa de seleção de pH e temperatura nos ensaios envolvendo a água sintética. Para os ensaios, foram pipetados 200 mL da matriz real de AP em erlenmeyers de 500 mL e o pH das amostras foram ajustados para o valor de interesse, com auxílio de ácido acético. Os erlenmeyers foram colocados no agitador orbital, sob determinada agitação e temperatura. Após o tempo de contato estabelecido, as amostras foram filtradas e foi realizado o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, descrito no item 3.5.2.

3.6.1.4 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos para a matriz sintética de AP foram realizados com os 2 adsorventes que apresentaram as melhores capacidades de remoção obtidas na etapa 3.6.1.1. Diferentes procedimentos experimentais foram adotados, variando a concentração inicial de AN e o pH. Para isso, foram pipetados 50 mL da matriz sintética em erlenmeyers de 125 mL; o pH da solução foi ajustado para o valor de interesse e os erlenmeyers foram colocados sob agitação orbital, sob determinada temperatura. As amostras foram retiradas ao longo do tempo e em seguida foi seguido o procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, descrito no item 3.5.1.

Os ensaios cinéticos para a matriz real de AP foram realizados com 50 mL da solução pipetados em erlenmeyers de 125 mL. O pH da solução foi ajustado para o valor de interesse com auxílio do ácido acético. Os erlenmeyers foram colocados no agitador orbital e as amostras foram retiradas ao longo do tempo, sendo seguido o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, descrito no item 3.5.2.

3.6.2 Dessorção

A dessorção também contou com diferentes etapas, tanto para os adsorventes saturados na matriz sintética como para o adsorvente saturado na matriz real, sendo essas etapas apresentadas na Tabela 6. Nessa tabela também são apresentadas as condições iniciais relacionadas às etapas de saturação do adsorvente, de seleção do eluente, de avaliação da temperatura, e de cinética.

Tabela 6 – Etapas e principais condições iniciais utilizadas nos testes de dessorção.

Etapas	AP sintética	AP real
Saturação do adsorvente	$[AN]_0 = 80, 200 \text{ e } 500 \cdot \text{mg L}^{-1}$; $[NaCl]_0 = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente; pH 4; $50 \text{ }^\circ\text{C}$; 120 rpm; 24 h	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente; pH 5; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 120 rpm; 24 h
Seleção do eluente	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado ($[AN]_0 = 500 \cdot \text{mg L}^{-1}$); 0 a 1 M NaOH; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 150 rpm; 4 h	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado; 0 a 1 M NaOH; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 150 rpm; 24 h
Otimização da temperatura	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado ($[AN]_0 = 500 \cdot \text{mg L}^{-1}$); 1 M NaOH; 25, 50 e $75 \text{ }^\circ\text{C}$; 150 rpm; 4 h	-
Cinética	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado ($[AN]_0 = 80, 200 \text{ e } 500 \cdot \text{mg L}^{-1}$); 1 M NaOH; $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 150 rpm; 4 h (0; 0,125; 0,25; 0,5; 1, 2 e 4 h)	$4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado; 0,6 M NaOH; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; 150 rpm; 4 h (0; 0,5; 1; 2 e 4 h)

Fonte: Autora (2019).

A quantidade dessorvida de adsorbato do adsorvente foi calculada a partir da seguinte Equação (3):

$$R(\%) = \frac{(q_a - q_d)}{q_a} \cdot 100 \quad (3)$$

onde R é a regeneração do adsorvente (%), q_a é a quantidade de adsorbato no adsorvente no início da regeneração ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), e q_d é a quantidade de adsorbato no final de regeneração ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.6.2.1 Saturação da resina

A saturação da resina na matriz sintética se deu com o adsorvente que apresentou os melhores resultados nas etapas anteriores. A mistura de solução de AP sintética e de adsorvente

foi mantida sob agitação mecânica. Após o período de contato, a matriz foi filtrada e o adsorvente foi seco em estufa (Dubnoff) a 40 °C por 24 h. A fase líquida foi analisada seguindo o procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, descrito no item 3.5.1, e a capacidade de adsorção foi calculada a partir da Equação (2).

Já, a saturação do adsorvente previamente selecionado na matriz de AP real se deu com o pH ajustado com ácido acético. A mistura de solução de AP real e de adsorvente foi mantida sob agitação mecânica. Após o período de contato, a matriz foi filtrada e adsorvente foi seco em uma estufa a 40 °C por 24 h. A matriz de AP real foi analisada seguindo o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, descrito no item 3.5.2, sendo a capacidade de adsorção também calculada a partir da Equação (2).

3.6.2.2 Seleção do eluente e concentração de NaOH

Para os ensaios de dessorção, o adsorvente saturado foi colocado em contato com água e metanol puro contendo diferentes concentrações de base. O NaOH foi pesado diretamente nos erlenmeyers de 125 mL e dissolvido em 50 mL da solução. Após o período de contato entre o eluente e o adsorvente, as amostras foram filtradas e o metanol das amostras foi evaporado em uma chapa de aquecimento (Dist) a 100 °C em capela de exaustão. Após a evaporação do metanol, a base e o AN residual foram solubilizados em 50 mL de água destilada para possibilitar a análise de AN. Essas amostras foram extraídas e analisadas seguindo o procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, descrito no item 3.5.1, e a dessorção foi calculada a partir da Equação (3).

Para o melhor eluente, foram realizados testes de dessorção em diferentes temperaturas, onde o adsorvente saturado na AP sintética foi colocado em contato com 50 mL de solução eluente de água e NaOH. Após o tempo de contato estabelecido, todas essas amostras foram analisadas a seguindo o procedimento descrito no item 3.5.1.

Para o adsorvente saturado na matriz real de AP também foi avaliado o efeito do solvente (metanol e água) na dessorção. Para isso, o adsorvente foi colocado em erlenmeyers de 125 mL contendo água destilada ou metanol e diferentes concentrações de base. O NaOH foi pesado diretamente nos erlenmeyers de 125 mL e dissolvido em 50 mL da solução. Após o período de contato, as amostras foram filtradas em filtro analítico e o metanol das amostras foi

evaporado em uma chapa de aquecimento a 100 °C em capela de exaustão. Após a evaporação do metanol, a base e O&G residuais foram solubilizados em 50 mL de água destilada para possibilitar a análise de O&G. Essas amostras foram extraídas e analisadas seguindo o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, descrito no item 3.5.2.

Além desses ensaios de dessorção para o adsorvente saturado na AP real, foram também realizados testes para avaliar a influência da mistura de metanol em água (12,5 até 87,5%) no processo de dessorção, contendo uma concentração de NaOH fixa. Após o período de contato, as amostras foram filtradas em papel qualitativo e o líquido resultante foi evaporado conforme procedimento anterior. Após a evaporação, foram adicionados 50 mL de água destilada aos erlenmeyers e em seguida, foi realizada a análise conforme o procedimento descrito no item 3.5.2.

3.6.2.3 Cinética de dessorção

A cinética de dessorção da matriz sintética foi avaliada para o melhor eluente escolhido na etapa anterior. Assim, o adsorvente saturado com diferentes concentrações de AN foi colocado em contato com 50 mL do eluente de água e NaOH. As amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, sendo extraídas e analisadas seguindo o procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, descrito no item 3.5.1.

Os ensaios avaliando a cinética de dessorção da matriz real de AP foram realizados com o melhor eluente e a melhor concentração de NaOH. O adsorvente foi adicionado a 50 mL da solução básica com metanol, previamente preparada em erlenmeyers de 125 mL. Os experimentos foram conduzidos ao longo do tempo, durante o qual as amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo. Após o tempo estabelecido, as amostras foram filtradas e o metanol foi evaporado. Em seguida, foram adicionados 50 mL de água destilada aos erlenmeyers e realizada a análise, conforme o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, descrito no item 3.5.2.

3.6.3 Ciclos de adsorção e dessorção

Para a matriz o adsorvente selecionado, foram realizados 3 ciclos de adsorção seguidos de dessorção. Para a adsorção, foram utilizados 50 mL de solução sintética de AP ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH 4, pipetados em erlenmeyers de 125 mL, e uma dose de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do adsorvente. Essa solução com o adsorvente foi mantida sob agitação de 150 rpm, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após a saturação do adsorvente, o líquido foi filtrado em filtro semi-analítico e o adsorvente foi lavado com água destilada e seco por 24 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e as amostras foram analisadas seguindo o procedimento descrito no item 3.5.1. Para a dessorção, foi utilizado o eluente selecionado na etapa anterior e a mesma concentração do adsorvente utilizada na adsorção, sendo a solução mantida sob agitação de 150 rpm, a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), por 4 h. As amostras foram analisadas a partir do procedimento para a determinação da concentração de AN em FTIR, descrito no item 3.5.1.

Para a matriz real de AP foram realizados 5 ciclos de adsorção seguidos de dessorção. Para a saturação do adsorvente previamente selecionado, foram utilizados 200 mL de solução de AP real, em pH 5, ajustado com ácido acético e $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente. Essa solução foi mantida em contato por 24 h, a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), sob agitação de 150 rpm. Após a saturação da resina, o líquido foi filtrado em filtro semi-analítico, e analisado conforme o procedimento descrito no item 3.5.2. O adsorvente foi lavado com água destilada e seco por 24 h a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a dessorção, foi utilizado o eluente selecionado na etapa anterior e a mesma concentração do adsorvente utilizada na adsorção. A amostra e o eluente foram mantidos em contato por 4 h, a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) e sob agitação de 150 rpm. As amostras de adsorção e dessorção foram analisadas conforme o procedimento para a determinação da concentração de O&G no Horiba, descrito no item 3.5.2.

3.7 AJUSTE DOS MODELOS DE EQUÍLIBRIO E DE CINÉTICA DO PROCESSO

Os parâmetros dos modelos de equilíbrio e cinéticos foram obtidos através do ajuste dos dados experimentais aos respectivos modelos no software Matlab R2016a. Para o ajuste foi utilizado o algoritmo denominado de “trust-region-reflective optimization algorithm” descrito

por Coleman e Li (1996) e a função de mínimos quadrados foi a função objetivo a ser minimizada.

3.7.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção descreve o fenômeno que ocorre quando o equilíbrio de adsorção é estabelecido em temperatura e pH constante. Ela é analisada através de ajuste dos dados de equilíbrio a equações matemáticas, sendo possível obter informações úteis para o projeto operacional e a avaliação da viabilidade prática do sistema (FOO; HAMEED, 2010).

3.7.1.1 Isoterma de Langmuir

É o modelo mais simples e descreve a adsorção em monocamada em uma superfície homogênea, ou seja, uniforme. Segundo essa teoria, as moléculas adsorvem em um número fixo de sítios ativos bem definidos e com a mesma energia de adsorção, de modo que cada local pode conter apenas uma molécula adsorvida, que não se move para outro sítio ativo. Dessa forma, as moléculas adsorvidas não interagem entre si e o sistema apresenta um equilíbrio dinâmico, sendo a taxa de adsorção e dessorção iguais (LANGMUIR, 1916). O modelo de isoterma de Langmuir é definido pela Equação (4).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_s C_e}{1 + K_s C_e} \quad (4)$$

onde q_{\max} é a constante empírica que representa a capacidade máxima de adsorção ($L \cdot mg^{-1}$) e K_s a constante empírica de afinidade que representa a interação do adsorbato com a superfície do adsorvente ($L \cdot g^{-1}$).

O fator de separação (R_L) apresenta algumas características da isoterma de Langmuir, sendo que para valores de $R_L > 1$, o processo é desfavorável; para valores de $0 < R_L < 1$, o processo é favorável e para valores de $R_L = 1$, o processo é irreversível (BAYRAK, 2006). Esse fator é ser expresso pela Equação (5).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_s C_o} \quad (5)$$

3.7.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich busca descrever a adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, adsorção em multicamadas e adsorção reversível. Dessa forma, a redução dos locais de adsorção disponíveis provoca uma diminuição exponencial da energia de adsorção. As ligações heterogêneas dependem das características físicas e químicas dos locais de adsorção ou do número de moléculas já adsorvidas (FREUNDLICH, 1906). Assim, quando há um número maior de moléculas ligadas a um local, tem-se a redução da probabilidade de outra molécula se ligar a esse local, pois é necessária uma energia de ligação exponencialmente maior (RAGANATI *et al.*, 2018). O modelo é representado pela Equação (6).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

onde K_f o fator de capacidade de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$), $1/n$ o parâmetro de heterogeneidade da superfície.

3.7.1.3 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller

O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é um modelo que descreve a adsorção em multicamadas, sendo formulado a partir da equação de Langmuir. Esse modelo considera que a superfície de adsorção apresenta sítios vazios e sítios com diferentes camadas de moléculas e a adsorção e a dessorção ocorrem no topo dessas camadas (BRUNAUER *et al.*, 1938). O modelo é representado pela Equação (7).

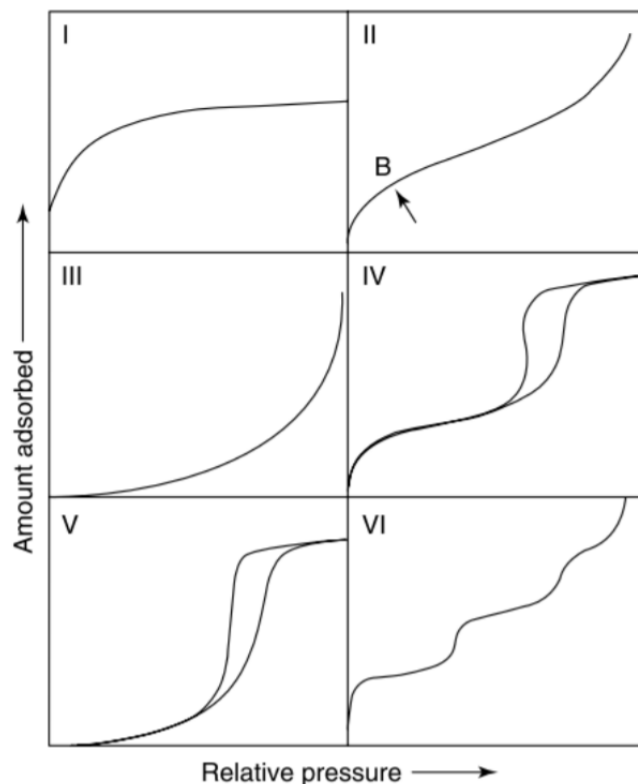
$$q_e = \frac{q_{\max} K_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s}]} \quad (7)$$

onde K_{BET} a constante de equilíbrio multicamada ($L \cdot g^{-1}$) e C_s a concentração de saturação do adsorbato ($mg \cdot L^{-1}$).

3.7.1.3.1 Classificação BET

As isotermas foram classificadas por Brunauer, Emmet e Teller (BET) conforme a Figura 3. O tipo de isoterma I representa adsorção monocamada, que pode ser descrita pelo modelo de Langmuir, representando a adsorção em materiais microporosos com baixa área superficial. Os tipos de isotermas II e III ocorrem em adsorventes não porosos ou macroporos com grande área superficial, ambas representam a adsorção multicamadas, sendo a isoterma III relacionada a fortes interações entre as moléculas adsorvidas. Já, as isotermas dos tipos IV e V são encontradas em materiais porosos, sendo que a isoterma do tipo IV sugere que são formadas duas camadas de adsorbato na superfície ou poro do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Figura 3 – Classificação das isotermas BET.



Fonte: IUPAC (1985).

3.7.1.4 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller e Langmuir

Esse modelo considera a combinação da isoterma de BET com a isoterma de Langmuir, sendo a equação formada pela soma das duas isotermas (Equação (8)). Segundo esse modelo há uma progressão contínua na adsorção, que passa de monocamada a multicamada (JUANG; SHIAU, 1999).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_s C_e}{1 + K_s C_e} + \frac{q_{\max} K_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s}]} \quad (8)$$

3.7.1.5 Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller e Freundlich

Já esse modelo considera a combinação da isoterma BET com a isoterma de Freundlich, sendo a equação também formada pela soma das duas isotermas (Equação (9)). Esse modelo também leva em conta que cada modelo poderia descrever uma certa faixa de concentração (ZHANG *et al.*, 2019).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} + \frac{q_{\max} K_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (K_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s}]} \quad (9)$$

3.7.2 Cinética de adsorção

A partir da cinética de adsorção, que está relacionada ao fenômeno de transferência de massa, são obtidos dados sobre a taxa na qual o adsorbato adsorve no adsorvente e o tempo de equilíbrio, e com isso, é possível determinar o mecanismo de adsorção e as etapas potenciais. A adsorção é composta por 3 etapas, a (i) transferência de massa externa do adsorbato presente na solução até a superfície externa do adsorvente; a (ii) difusão interna do adsorbato para os locais de adsorção e a (iii) adsorção na superfície interna do adsorvente (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

3.7.2.1 Modelo de difusão interna

Weber e Morris desenvolveram um modelo de difusão intra-partícula no qual supõe-se que a adsorção seja controlada por 3 etapas. A primeira etapa corresponde a rápida difusão externa e adsorção superficial, a segunda corresponde a difusão intra-partícula, na qual ocorre a adsorção gradual e a última etapa corresponde ao equilíbrio, na qual ocorre a redução da difusão intra-partícula devido à baixa concentração de adsorbato na solução e a menor quantidade de sítios disponíveis para a adsorção (CHEN *et al.*, 2003). Esse modelo é apresentado na Equação (10).

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (10)$$

onde q_t é a quantidade adsorvida no tempo ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_d a taxa de difusão intra-partícula em qualquer estágio ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$) e c o coeficiente de espessura da camada limite ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

3.7.2.2 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) considera que a adsorção ocorre em sítios específicos, as moléculas adsorvidas não interagem entre si e que a cobertura superficial não influencia a energia de adsorção. Ainda, considera que a adsorção ocorre em monocamada, sendo a concentração de adsorbato constante (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Esse modelo é governado por uma equação de primeira ordem, apresentada na Equação (11).

$$q_t = q_e - q_e e^{-k_1 t} \quad (11)$$

onde k_1 é a constante de adsorção de PPO (h^{-1}) e t o tempo (h).

3.7.2.3 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) segue as mesmas premissas apresentadas no modelo de PPO, sendo a adsorção descrita por equação de segunda ordem, apresentada na Equação (12).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (12)$$

onde k_2 é a constante de adsorção de PSO ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), t o tempo (h), q_e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t a quantidade adsorvida no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.7.2.4 Modelo de Elovich

A equação de Elovich considera a adsorção em sítios localizados, onde o adsorbato adsorve quimicamente por meio de um mecanismo de segunda ordem (BOUBERKA *et al.*, 2009; LARGITTE; PASQUIER, 2016), e esse modelo é apresentado na Equação (13).

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) - \frac{1}{b} \ln(t) \quad (13)$$

onde a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial e b ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a constante de dessorção.

3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.8.1 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} dos dois melhores adsorventes foi avaliado por meio da metodologia descrita por Babić *et al.* (1999). Para isso, 50 mL de soluções de 0,1 M de NaCl foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL. O pH inicial dessas soluções foi ajustado para valores entre 1 e 11 com soluções de NaOH e HCl e, por fim, foi adicionado 0,1 g de adsorbente. As amostras foram

colocadas sob agitação (150 rpm) a temperatura ambiente por 24 h, após esse período, foram medidos os pHs finais das amostras. A partir do gráfico entre o pH inicial *versus* pH final, foi possível determinar o pH_{PCZ} , que é o ponto de intersecção do gráfico.

3.8.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A caracterização morfológica do adsorvente previamente selecionado bruto, saturado ($[\text{AN}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e regenerado foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e microscopia de emissão de campo (FEG). Os equipamentos Hitachi TM 3030 (MEV-EDS) e JEOL JSM-6701F (MEV-FEG) foram utilizados para a obtenção de imagens microscópicas de alta resolução com ampliação de $50\times$ (MEV), $1000\times$ e $5000\times$ (MEV-FEG), com uma voltagem de aceleração de 5 kV. O equipamento Hitachi TM 3030 (MEV-EDS) forneceu também a composição química com uma voltagem de aceleração de 15 kV. Para esses testes, os adsorventes foram fixados em um suporte com fita de carbono e revestidas com uma camada fina de ouro. As análises foram realizadas no CERMAT/EMC/UFSC (MEV-EDS) e no LCME/UFSC (MEV-FEG).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

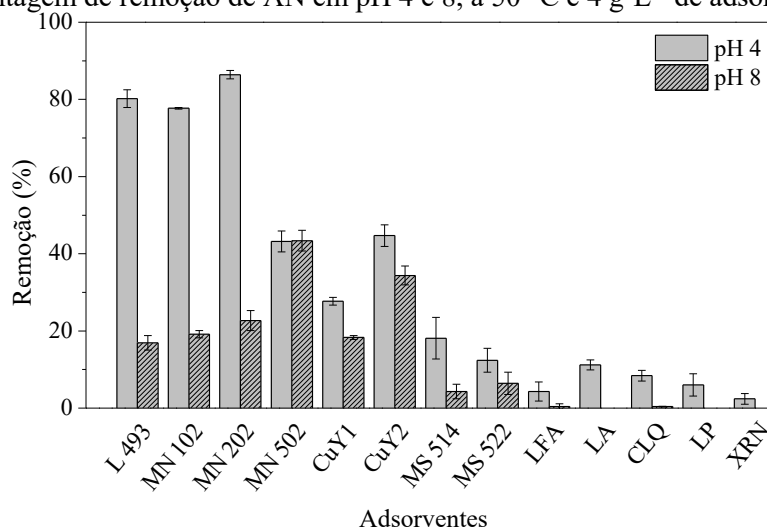
Este capítulo apresenta os resultados obtidos no presente trabalho, sendo o mesmo dividido em duas seções. A primeira seção apresenta os resultados para a adsorção, dessorção e consecutivos ciclos de adsorção e dessorção do AN modelo presente em uma matriz sintética de AP. A segunda seção apresenta os resultados obtidos para a adsorção, dessorção e consecutivos ciclos de adsorção e dessorção de O&G presentes em uma matriz real de AP.

4.1 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÁCIDO NAFTÊNICO PRESENTE EM MATRIZ SINTÉTICA DE ÁGUA PRODUZIDA

4.1.1 Seleção dos adsorventes

Para a seleção dos adsorventes, o pH foi considerado um parâmetro relevante, pois o AN em estudo apresenta pKa de 4,9 (PERRIN *et al.*, 1981), de modo que para $\text{pH} < 4,9$, o AN apresentam menor afinidade com a água, e em $\text{pH} > 4,9$, o AN é mais solúvel na fase aquosa (QUINLAN; TAM, 2015). Assim, foram testados os pH 4, abaixo do pKa, e 8, valor aproximadamente o pH da AP real (GAMAL EL-DIN *et al.*, 2011, FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009). As capacidades de remoção para os diferentes adsorventes podem ser conferidas na Figura 4.

Figura 4 – Porcentagem de remoção de AN em pH 4 e 8, a 50 °C e 4 g·L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

Na Figura 4 é possível observar que as maiores remoções de AN ocorreram em pH 4, para todos os adsorventes testados, sendo que as remoções nesse pH podem ser associadas a interações hidrofóbicas entre a forma molecular do AN e a superfície do adsorvente. As remoções de AN decrescem na seguinte ordem: MN 202 > L 493 > MN 102 > CuY₂ > MN 502 > CuY₁ > MS 514 > MS 522 > LA > CLQ > LP > LFA > XRN. Esse comportamento pode ser associado as características dos adsorventes, que são apresentadas em ordem decrescente de remoção na Tabela 7.

Tabela 7 – Características físicas dos adsorventes testados.

Adsorvente	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)	Forma iônica	Referência
MN 202	825	750	Inerte	Purolite (2015)
L 493	1100	46	Inerte	Dowex (s.d.)
MN 102	700	750	Troca aniônica	Purolite (2015)
CuY ₂	685	15	Troca catiônica	Cerutti (2007)
MN502	700	750	Troca catiônica	Purolite (2015)
CuY ₁	685	15	Troca catiônica	Cerutti (2007)
MS 514	800	4	Troca catiônica	Grace (2010)
MS 522	800	5	Troca catiônica	Grace (2010)
LA	5,6	-	-	Santos (2013)
CLQ	3,24	34	-	Costa (2017)
LP	135	76,9	-	Silva (2016)
LFA	5,6	-	-	Santos (2013)
XRN	6,5	9,19	-	Dias (2015)

Fonte: Autora (2019).

Conforme ilustrado na Figura 4 e na Tabela 7, os adsorventes inertes e de troca aniônica apresentaram maior sensibilidade às alterações de pH, enquanto os adsorventes de troca de catiônica são menos sensíveis às alterações de pH na faixa estudada.

As resinas inertes MN 202 e L 493 apresentaram as maiores capacidades de remoção de AN em pH 4, que pode ser atribuído a elevada área superficial desses adsorventes (1100 e 825 m²·g⁻¹, respectivamente). Gaikar e Maiti (1996), reportaram resultados similares

comparando resinas aniônicas e zeólitas, onde as resinas apresentaram maior adsorção de ANs em relação as zeólitas. A resina MN 502 apresentou boa capacidade de remoção em pHs mais elevados, porém de forma geral ela não foi tão eficiente, se comparada às resinas inertes. Os resíduos apresentaram uma remoção máxima de 15%, provavelmente devido à reduzida área superficial desses adsorventes.

4.1.2 Efeito do pH e da temperatura sobre a adsorção

Como as resinas L 493 e MN 202 apresentaram as maiores capacidades de adsorção do AN modelo em pH 4, ambas foram utilizadas nos ensaios de otimização de pH e temperatura. Essa otimização foi realizada através de um planejamento DCCR e a Tabela 8 apresenta as porcentagens de remoção de AN obtidos nesse planejamento.

Tabela 8 – Matriz DCCR com os valores das variáveis reais e codificadas e a remoção de AN de AP sintética.

	Variáveis		Remoção (%)	
	pH	Temperatura	L 493	Mn 202
1	4,0 (-1)	32 (-1)	80,6	89,1
2	4,0 (-1)	68 (+1)	68,0	84,7
3	8,0 (+1)	32 (-1)	24,4	31,5
4	8,0 (+1)	68 (+1)	15,3	34,2
5	3,2 (-1,4)	50 (0)	85,2	90,6
6	8,8 (+1,4)	50 (0)	21,0	27,5
7	6,0 (0)	25 (-1,4)	29,5	37,0
8	6,0 (0)	75 (+1,4)	22,6	44,4
9	6,0 (0)	50 (0)	21,4	28,6
10	6,0 (0)	50 (0)	29,5	28,9
11	6,0 (0)	50 (0)	29,6	21,2

Fonte: Autora (2019).

Os valores de remoção apresentados na Tabela 8 foram usados para calcular os efeitos lineares, quadráticos e as interações das variáveis independentes. A análise de variância

(ANOVA) utilizada para a obtenção da significância estatística (interação bidirecional, p-valor < 0,05) dos resultados de remoção encontrados, sendo essa análise apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Efeito linear, quadrático e efeitos de interação entre a temperatura (T) e o pH do DCCR para a remoção do AN, ao nível de significância de 95%.

Variáveis		SQ*	GL**	MQ***	F _{cal.}	p-valor
L 493	T	124,391	1	124,391	3,1100	0,138097
	T ²	13,032	1	13,032	0,3258	0,592828
	pH	4988,991	1	4988,991	124,7333	0,000100
	pH²	1292,397	1	1292,397	32,3121	0,002348
	T e pH	3,021	1	3,021	0,0755	0,794449
	Resíduos	199,986	5	39,997	-	-
	Total	6654,426	10	-	-	-
MN 202	T	9,155	1	9,155	0,16936	0,697729
	T²	540,699	1	540,699	10,00198	0,025022
	pH	4871,631	1	4871,631	90,11654	0,000219
	pH²	2030,177	1	2030,177	37,55467	0,001679
	T e pH	12,824	1	12,824	0,23723	0,646816
	Resíduos	270,296	5	54,059	-	-
	Total	7316,101	10	-	-	-

* Soma dos quadrados.

** Graus de liberdade.

*** Média dos quadrados.

Fonte: Autora (2019).

Os valores marcados em negrito na Tabela 9 representam os valores significativos para o processo de adsorção do AN modelo. Com isso, apenas os efeitos lineares e quadráticos do pH foram significativos para resina L 493. Já para a resina MN 202, os efeitos lineares e quadráticos do pH e os efeitos quadráticos da temperatura foram significativos. A qualidade do ajuste foi obtida através do coeficiente de determinação (R^2), que apresentou valores de 0,970 e 0,963 para as resinas L 493 e MN 202, respectivamente, indicando um bom ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais. As equações para a remoção de AN obtidas para o ajuste

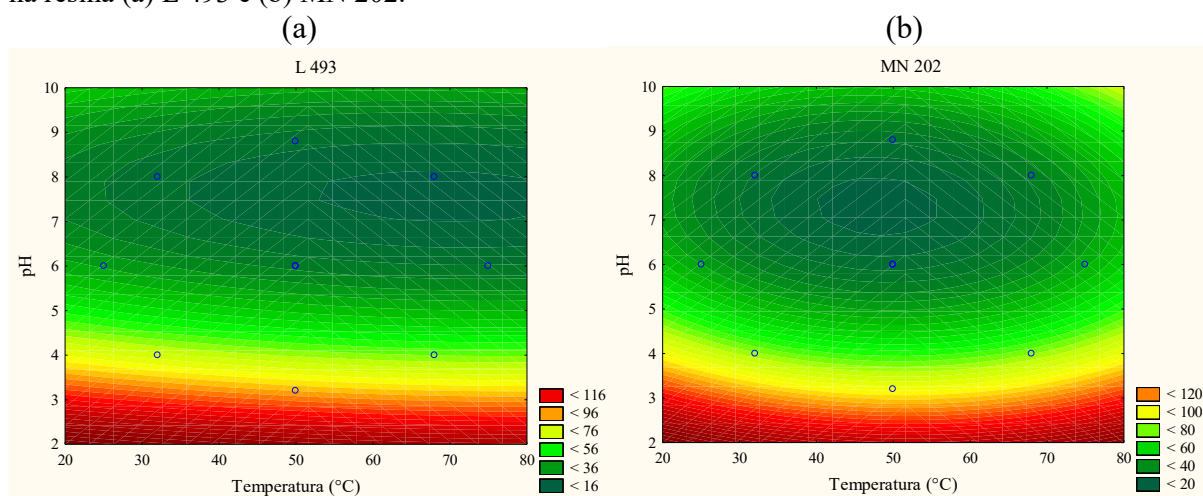
são apresentadas na Tabela 10, onde x representa a temperatura e y o pH, enquanto as superfícies de resposta são ilustradas na Figura 5.

Tabela 10 – Modelo quadrático obtido para a remoção de AN para a resina L 493 e MN 202.

Adsorvente	Equação
L 493	$R(\%) = 270,128 - 0,847T + 0,005T^2 - 59,705pH + 3,829pH^2 + 0,02TpH$
MN 202	$R(\%) = 362,594 - 3,336T + 0,031T^2 - 72,476pH + 4,799pH^2 + 0,050TpH$

Fonte: Autora (2019).

Figura 5 – Influência do pH e da temperatura sobre a eficiência do processo de adsorção do AN modelo na resina (a) L 493 e (b) MN 202.



Fonte: Autora (2019).

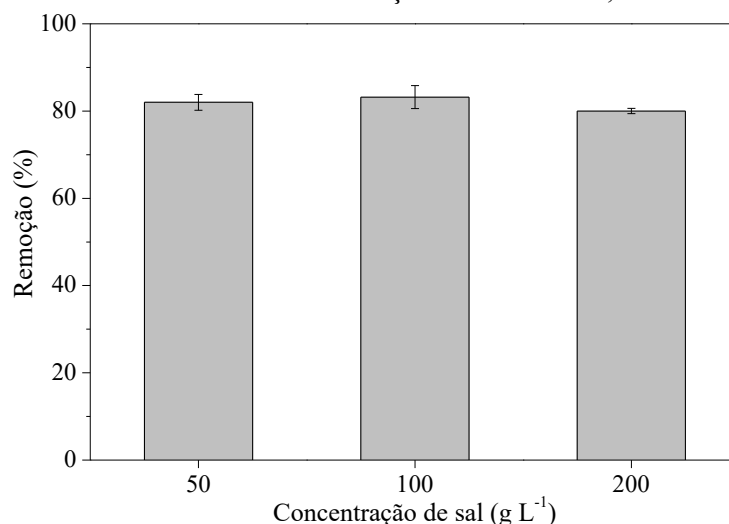
As melhores remoções foram obtidas em valores de pH ácidos para as duas resinas, sendo essa a variável que mais apresentou influência sobre o processo, esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores realizados para outros ácidos naftênicos (MARTINEZ-IGLESIAS *et al.*, 2015; NIASAR *et al.*, 2019).

4.1.3 Efeito da concentração de sal sobre a adsorção

A presença de sais influencia a solubilidade de compostos orgânicos em solução e esse fenômeno é conhecido como ‘*salting-out effect*’ (XIE *et al.*, 1997). Assim, avaliou-se o efeito de diferentes concentrações iniciais de sal (50, 100 e 200 g·L⁻¹) no processo de adsorção do AN utilizando a resina MN 202. A partir dos resultados apresentados na Figura 6, é possível

observar os eletrólitos Na^+ e Cl^- não influenciaram o processo de adsorção na faixa de concentração de sal estudada, provavelmente devido ao tamanho reduzido da molécula do ácido ciclohexanocarboxílico.

Figura 6 – Remoção de AN com diferentes concentrações iniciais de sal, a 50 °C e 4 g·L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

4.1.4 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio foram obtidos para a resina MN 202 e L 493 em pH 4 e, para avaliar a sensibilidade do processo ao pH, dados de equilíbrio para uma solução menos ácida, em pH 5, também foram determinados.

Os dados obtidos experimentalmente foram inicialmente ajustados de acordo com os modelos das isotermas de Langmuir (Equação (4)), de Freundlich (Equação (6)), e de BET (Equação (7)); entretanto como esses modelos não apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais, os modelos Langmuir-BET e Freundlich-BET também foram testados. As isotermas Langmuir-BET e Freundlich-BET correspondem à soma da isoterma de BET a isoterma de Langmuir ou de Freundlich e assim cada parte da isoterma descreve uma faixa de dados. Esses modelos foram aplicados, uma vez que foi observado que os dados experimentais apresentaram um comportamento similar ao da isoterma do Tipo II da IUPAC (1985) para todos os dados experimentais, sendo esse comportamento típico de adsorção monocamada seguida de adsorção multicamada.

As isotermas de adsorção do AN na resina MN 202 em pH 4 e 5 foram melhor descritas pelo modelo Freundlich-BET, enquanto a isoterma da resina L 493 em pH 4 foi melhor descrita pelo modelo Langmuir-BET, de acordo com os R^2 em negrito obtidos no ajuste, apresentados na Tabela 11.

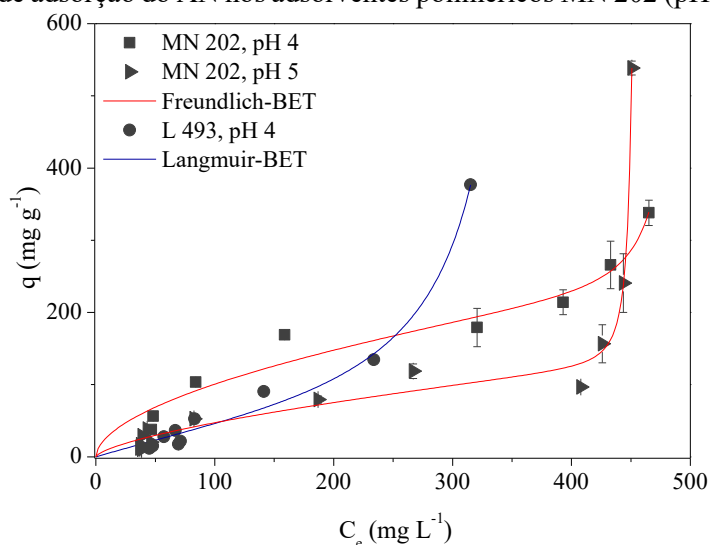
Tabela 11 – Coeficiente de determinação obtido através do ajuste dos dados experimentais das resinas L493 (pH 4) e MN 202 (pH 4 e 5) aos modelos de isotermas.

Modelos	R^2		
	pH 4		pH 5
	MN 202	L 493	MN 202
Langmuir	0,931	0,653	0,274
Freundlich	0,931	0,948	0,640
BET	0,942	0,988	0,936
Langmuir - BET	0,947	0,989	0,941
Freundlich - BET	0,959	0,988	0,989

Fonte: Autora (2019).

Em uma concentração baixa de resina, tem-se a formação de multicamadas, possivelmente devido a menor quantidade de sítios ativos e a maior força motriz das moléculas de AN. Para altas concentrações de resina, tem-se uma quantidade maior de sítios ativos disponíveis e uma menor força motriz que, para a resina MN 202, resulta em uma adsorção descrita pela isoterma de Freundlich-BET e, para a resina L 493, resulta em uma adsorção descrita pela isoterma de Langmuir-BET.

Figura 7 – Isotermas de adsorção do AN nos adsorventes poliméricos MN 202 (pH 4 e 5) e L 493 (pH 5).



Fonte: Autora (2019).

Na isoterma de Freundlich, as moléculas adsorvem em sítios ativos com diferentes energias de ativação e assim, o valor de n representa a heterogeneidade da superfície adsorvente, e para um valor de $n = 1$, a adsorção é homogênea e as espécies adsorvidas não têm interações entre si; se $1/n < 1$, a adsorção é favorável, com a geração de novos sítios ativos, e se $1/n > 1$, a adsorção é desfavorável, com ligações mais fracas e redução da capacidade de adsorção (RAUF *et al.*, 2008). Neste estudo, o valor de n se encontra entre 0 e 1 para a resina MN 202 (0,548 em pH 4 e 0,668 em pH 5), assim, o processo de adsorção dos AN é considerado como favorável.

Na isoterma Langmuir, tem-se sítios ativos homogêneos, que adsorvem apenas uma molécula, sendo formada uma camada sobre a superfície do adsorvente, e como o valor de R_L encontrado foi de 0,4, ou seja, está entre 0 e 1, a adsorção de AN na resina L 493 também pode ser considerada como um processo favorável (VASILIU *et al.*, 2011). Os valores estimados para os parâmetros obtidos no ajuste dos dados experimentais aos modelos de Freundlich-BET e Langmuir-BET são apresentados na Tabela 12.

A resina MN 202 em pH 4 apresentou o maior valor de q_{max} , que corresponde à capacidade de adsorção no ponto de inflexão antes da segunda etapa da adsorção. O valor de K_f funciona como um indicador da capacidade de adsorção e o valor encontrado para a resina MN 202 em pH 4 é superior ao obtido em pH 5, que está de acordo com o comportamento

observado. Já o valor de K_{BET} corresponde à capacidade multicamada, sendo essa mais significativa para a resina L 493 do que para a resina MN 202.

Tabela 12 – Parâmetros do modelo Langmuir-BET e Freundlich-BET obtidos para as resinas poliméricas L 493 e MN 202.

Parâmetros	pH 4		pH 5
	MN 202	L 493	MN 202
q_{max}	119,659	57,030	52,527
K_{BET}	0,007	2,049	0,002
C_s	508,158	370,780	458,195
K_s	-	0,003	-
K_f	8,063	-	2,174
n	1,826	-	1,497

Fonte: Autora (2019).

4.1.5 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos para a adsorção do AN modelo foram realizados primeiramente em pH 4 para os adsorventes MN 202 e L 493. Em seguida, foram testadas diferentes concentrações de AN presentes na solução sintética de AP (80 e 200 mg·L⁻¹). Por último, foi testada a adsorção em pH 5 para a resina MN 202. Os dados cinéticos foram ajustados para as equações de PPO (Equação (10)), PSO (Equação (11)) e Elovich (Equação (12)) segundo os R² em negrito obtidos no ajuste, que são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Coeficiente de determinação obtidos através do ajuste dos dados experimentais das resinas L 493 (pH 4) e MN 202 (pH 4 e 5) aos modelos cinéticos.

Adsorvente	pH	AN (mg·L ⁻¹)	PPO	PSO	Elovich
L 493	4	500	0,992	0,998	0,603
	4	500	0,985	0,993	0,830
MN 202	4	200	0,992	0,995	0,809
	4	80	0,991	0,992	0,856
	5	500	0,987	0,996	0,855

Fonte: Autora (2019).

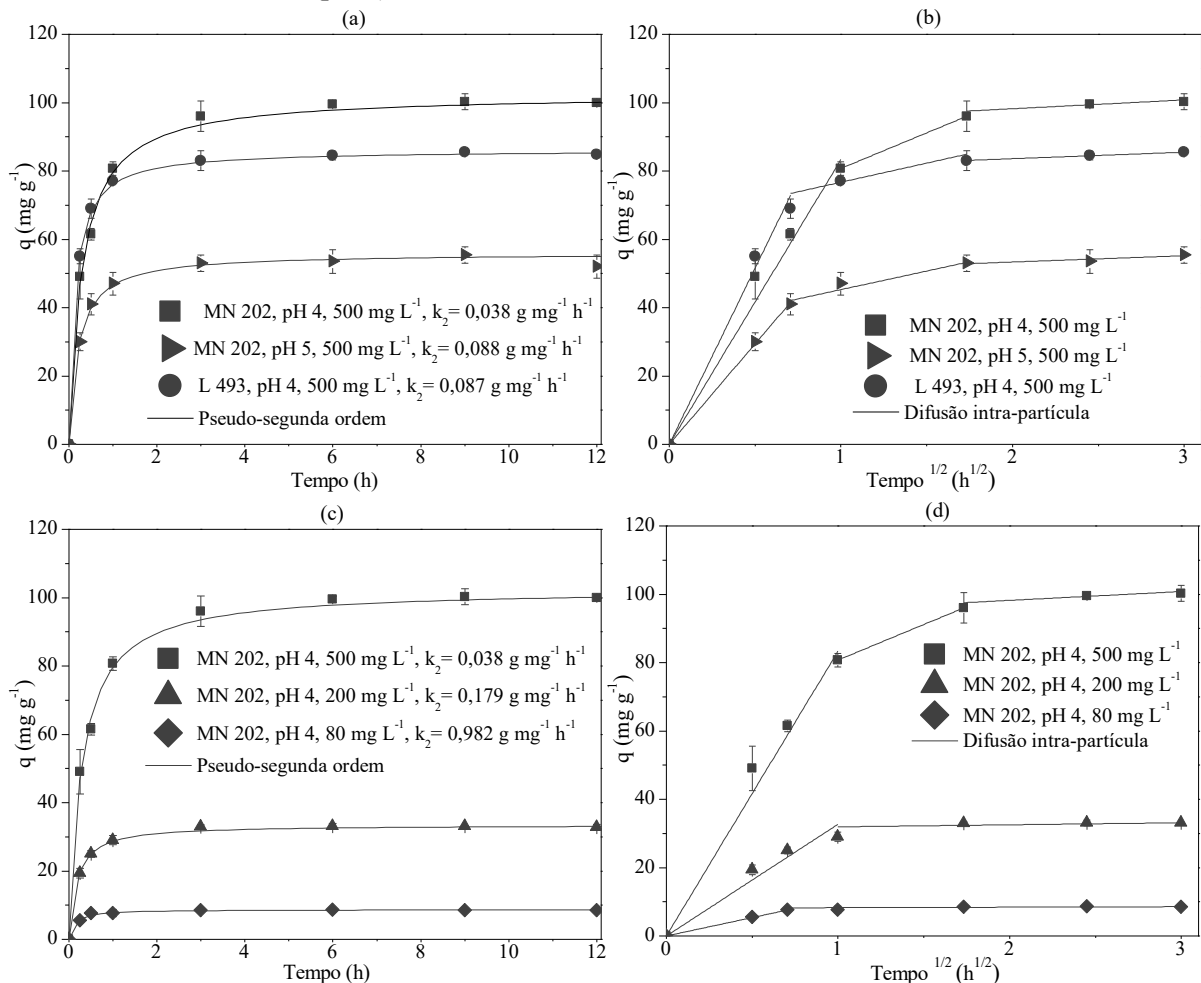
Comparando os valores de R^2 apresentados na Tabela 13, é possível perceber que o modelo de PSO apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Niasar *et al.* (2016) encontraram resultados similares para o ácido 2-naftoico, indicando que o processo de quimissorção provavelmente controla o processo.

O equilíbrio da adsorção foi atingido em aproximadamente 6 h para os dois adsorventes em pH 4 (Figura 8 a), sendo que a adsorção para a resina polimérica MN 202 foi superior à da resina L 493, conforme pode ser observado na Figura 8. Além disso, a remoção de AN com a resina MN 202 é maior em pH 4 do que em pH 5 (Figura 8 b), possivelmente devido ao fato do AN modelo não estar completamente protonado em pH 5, sendo o equilíbrio atingido em 3 h nesse pH. Considerando a concentração inicial, esta apresentou um efeito significativo no processo de adsorção, que pode ser associada a difusão das moléculas de AN para dentro dos poros.

Assim, influência da difusão intra-partícula também foi estudada, a fim de se ter uma ideia maior acerca do processo de difusão, e os diferentes estágios dessa difusão são apresentados na Figura 8. Como todos os segmentos de reta do ajuste passaram na origem, pode-se dizer que a difusão intra-partícula é o principal mecanismo controlador do processo de adsorção.

Os ajustes das cinéticas das resinas MN 202 (em pH 4 e 5 com uma concentração inicial de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e L 493 (pH 4 com uma concentração inicial de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentaram 3 estágios lineares, enquanto o ajuste das cinéticas das resinas MN 202 (pH 4 com uma concentração inicial de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentaram 2 estágios lineares. O primeiro estágio está relacionado à transferência do adsorbato até a superfície do adsorvente, o segundo está relacionado com a difusão do adsorbato no interior dos poros e o último estágio é relacionado ao equilíbrio, no qual a difusão é reduzida (CHEN *et al.*, 2003).

Figura 8 – Ajuste dos dados cinéticos pelos modelos (a) PSO e (b) difusão intra-partícula para a resina L 493 (pH4) e MN 202 (pH 4 e pH 5); (c) PSO e (d) difusão intra-partícula para diferentes concentrações de AN na resina MN 202 (pH 4).



Fonte: Autora (2019).

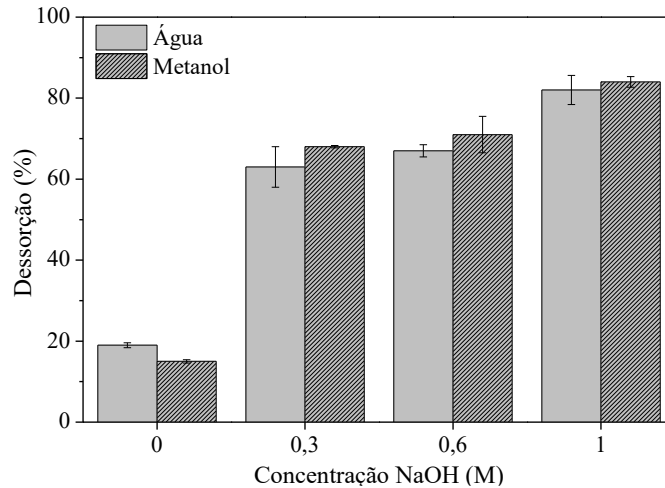
4.1.6 Dessorção: Seleção do eluente e da temperatura

O processo de dessorção geralmente requer ativação por meio de um eluente e/ou alta temperatura, assim, primeiramente foi avaliada a influência dos eluentes na dessorção e com o melhor eluente, foi avaliada a influência da temperatura no processo.

Os testes de eluição da resina MN 202 mostraram que as soluções básicas de água e de metanol apresentaram boa capacidade de dessorção, sendo a solução com NaOH de 1 M (pH ~13,5) responsável pelas taxas de dessorção próximas a 80%. Esses resultados, apresentados na Figura 9, sugerem que a resina troca os compostos de ANs adsorvidos pelo hidróxido na solução e quanto mais forte é a base utilizada, mais eficaz é o processo de regeneração

(VÍCTOR-ORTEGA *et al.*, 2017). A solução aquosa de NaOH 1 M foi escolhida para os testes subsequentes, pois, além do metanol ser potencialmente tóxico aos organismos vivos no meio ambiente (IPCS, 1997), este não apresentou remoção significativa que justificou os custos para a sua utilização.

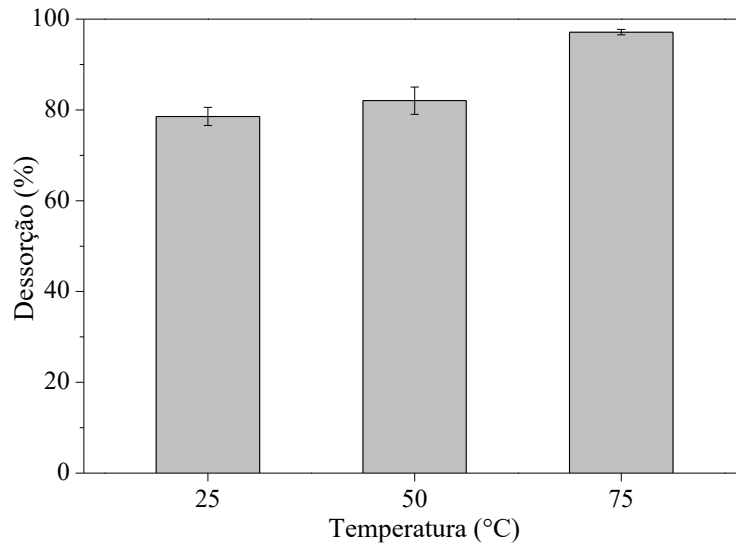
Figura 9 – Eficiência de dessorção de AN na resina MN 202 com diferentes soluções básicas de água e metanol, a 25 °C e 4 g·L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

A temperatura influenciou levemente o processo de dessorção, conforme pode ser observado na Figura 10, sendo que a dessorção de AN cresce de 79% a 25 °C para 82% a 50 °C e 97% a 75 °C. Com esses resultados, sugere-se que, como na adsorção, a temperatura tem um efeito quadrático sobre o processo de dessorção.

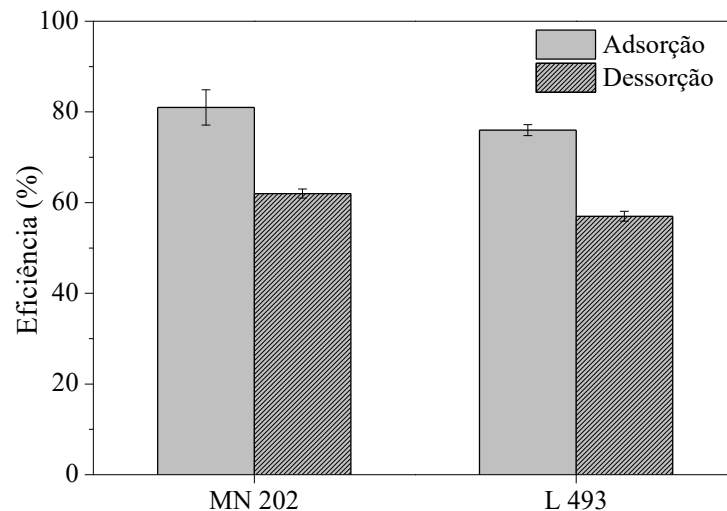
Figura 10 – Efeito da temperatura na dessorção do AN da resina MN 202 utilizando como eluente uma solução aquosa básica de 1 M NaOH.



Fonte: Autora (2019).

Os dados de dessorção do AN na resina L 493 foram obtidos utilizando como eluente a solução aquosa básica de 1 M de NaOH e a 25 °C. Os resultados da dessorção são mostrados na Figura 11 e pode-se notar que a resina L 493 apresentou menor capacidade de adsorção e dessorção em comparação com a resina MN 202. Assim, a resina MN 202 foi considerado o adsorvente mais adequado para remover o AN presente na matriz de AP sintética.

Figura 11 – Comparação entre adsorção e dessorção da resina MN 202 e L 493 utilizando como eluente uma solução aquosa básica de 1 M NaOH.

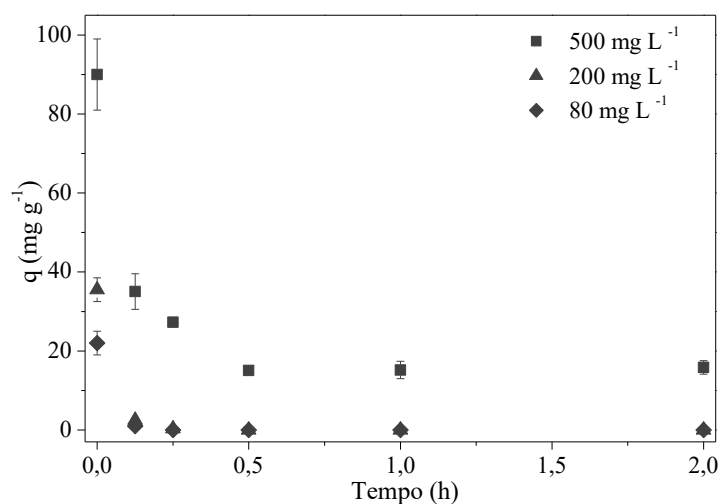


Fonte: Autora (2019).

4.1.7 Cinética de dessorção

A cinética de dessorção foi realizada para a resina MN 202, saturada com diferentes concentrações iniciais de AN (500, 200 e 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com uma solução aquosa básica de 1 M NaOH. Observa-se na Figura 12 que, para a concentração de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o equilíbrio foi alcançado em 1 h e para as concentrações de 200 e 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi alcançado em apenas 15 min de contato da resina com o eluente.

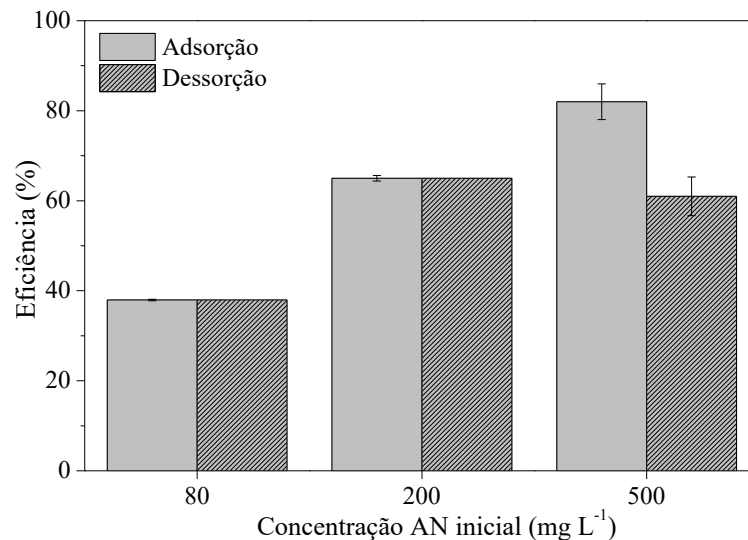
Figura 12 – Cinética de dessorção para a resina saturada com diferentes concentrações de AN utilizando como eluente uma solução aquosa básica de 1 M NaOH, a 25 °C e 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

A adsorção e dessorção nas três diferentes concentrações são apresentadas na Figura 13. Para o adsorvente polimérico saturado com 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foi possível obter uma eficiência de dessorção de 80% do AN após 4 h de contato, enquanto para o adsorvente polimérico saturado com 200 e 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AN, foi possível obter uma eficiência de dessorção de 100% do AN, para o mesmo tempo de contato.

Figura 13 – Adsorção (após 24 h de contato) e dessorção (após 4 h de contato) para diferentes concentrações iniciais de AN.

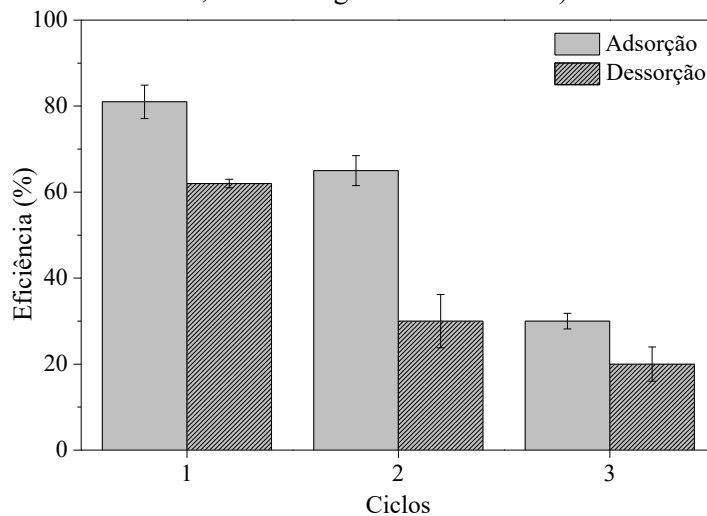


Fonte: Autora (2019).

4.1.8 Ciclos de adsorção e dessorção

O reuso do adsorvente é importante no estudo da viabilidade da aplicação prática do adsorvente, assim, o reuso da resina MN 202 foi realizado durante 3 ciclos de adsorção seguidos de dessorção. Os resultados são ilustrados na Figura 14, sendo que é possível perceber que a quantidade de AN adsorvida no primeiro, segundo e terceiro ciclo decresceu cerca de 20%. Esse decréscimo pode ser devido à adsorção irreversível, que reduziu a quantidade de sítios ativos entre um ciclo e outro.

Figura 14 – Ciclos de adsorção ($[AN]_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4 e 4 g L^{-1} de adsorvente) e dessorção (solução aquosa básica de 1 M NaOH , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4 g L^{-1} de adsorvente) utilizando a resina MN 202.

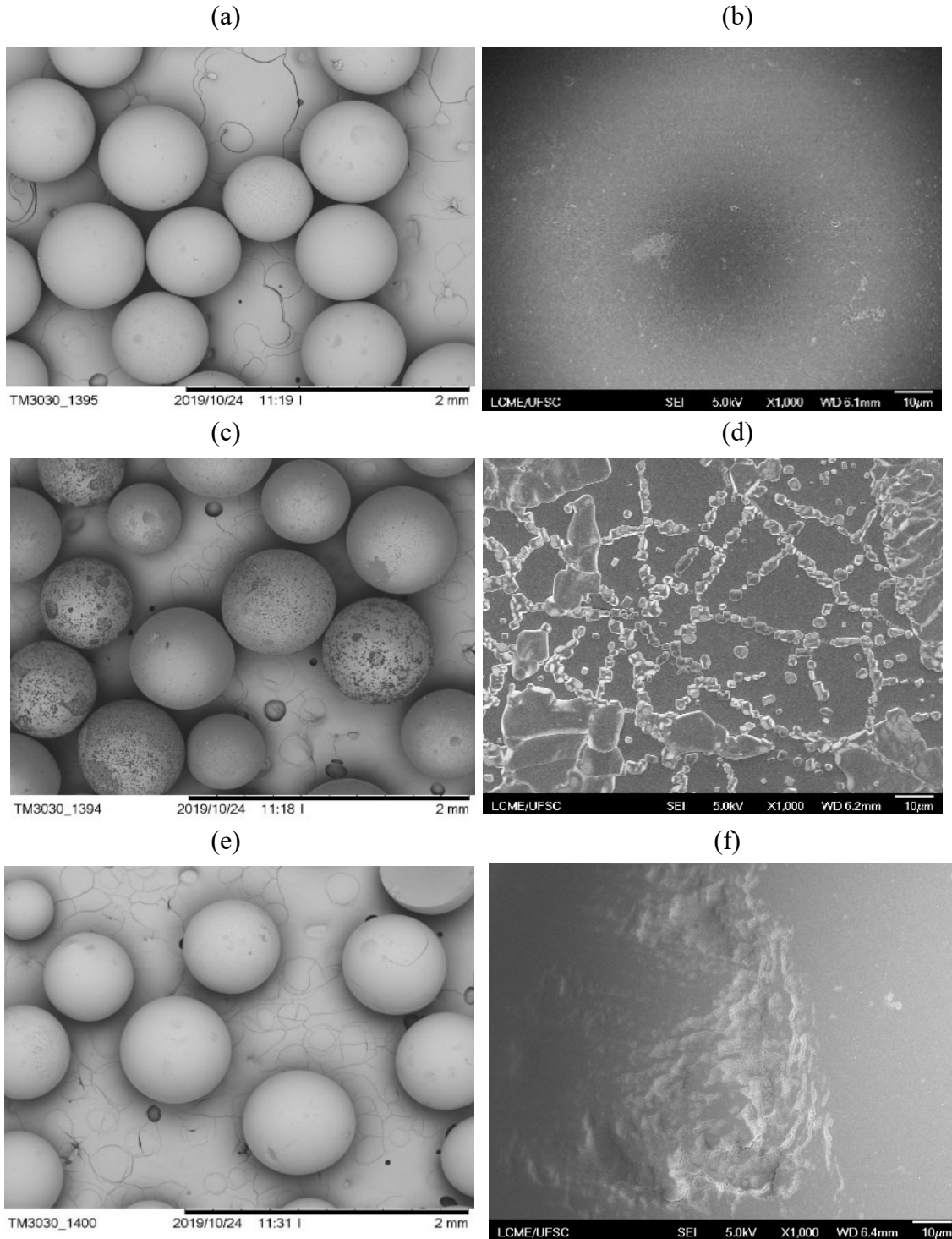


Fonte: Autora (2019).

4.1.9 Caracterização do adsorvente bruto e saturado

A morfologia da resina MN 202 foi realizada para investigar o decréscimo da capacidade da adsorção da resina. Na Figura 15, é possível visualizar alguns danos (fendas e trincas) na resina após o primeiro ciclo de adsorção e dessorção, esses danos podem ser associados à agitação durante a adsorção e dessorção, atrito entre as resinas, e ação do eluente (DENG *et al.*, 2019), mas esses danos, se observada uma escala menor, não foram tão significativos. Além disso, foram identificados cristais na superfície da resina, que podem ser associados a sais de NaCl, conforme análise química de EDS (Tabela 12).

Figura 15 – Imagens micrográficas de (a) MEV da resina MN 202 bruta com 50× de aproximação e (b) MEV-FEG da resina MN 202 bruta com 1000× de aproximação; (c) MEV da resina MN 202 saturada com 50× de aproximação e (d) MEV-FEG da resina MN 202 saturada com 1000× de aproximação; (e) MEV da resina MN 202 regenerada com 50× de aproximação e (f) MEV-FEG da resina MN 202 regenerada com 1000× de aproximação.



As análises de EDS visaram identificar e quantificar as porcentagens mássicas dos elementos presentes na resina bruta, saturada e regenerada. Conforme os resultados apresentados na Tabela 14, é possível observar que na resina saturada foram identificados sódio (Na^+) e cloro (Cl^-) que não estavam presentes na resina bruta. Estes compostos podem ter sua origem na troca dos íons negativos (OH^-) e positivos (H^+) da superfície pelos íons presentes na solução (Cl^- e Na^+) e/ou na adesão de cristais de sais de NaCl na superfície da resina. Na resina regenerada, o Cl^- é totalmente desorvido, permanecendo apenas Na^+ .

Tabela 14 – Resultados das análises de EDS para os elementos presentes na resina MN 202 bruta, saturada e regenerada utilizada na adsorção e desorção de AN.

Elementos	Porcentagem mássica (%)		
	Bruta	Saturada	Regenerada
Carbono	75,82	73,30	74,50
Oxigênio	24,18	15,38	24,24
Sódio	-	5,49	1,26
Cloro	-	5,38	-

4.1.10 Discussão

Para a remoção do AN modelo, foram utilizados adsorventes comerciais de alto custo comercial, como resinas e zeólitas, e adsorventes produzidos a partir de resíduos industriais, que podem apresentar baixo custo comercial. A partir dos resultados obtidos, foi possível perceber que uma combinação de características como diâmetro dos poros, área superficial e forma iônica foram importantes para o processo de adsorção. Portanto, os adsorventes com forma inerte (L 493 e MN 202) apresentaram as melhores capacidades de remoção de AN, porém os resultados para a resina aniônica (MN 102, resina aniônica de base fraca) foram apenas um pouco menores que as resinas na forma inerte, sugerindo que as resinas inertes atuaram através da troca aniônica, onde o AN provavelmente interagiu com a parte OH^- .

Os adsorventes catiônicos apresentaram menores capacidades de adsorção, e a resina MN 502 (resina catiônica ácida forte) apresentou uma capacidade de adsorção semelhante nos pH 8 e 4, e esse comportamento pode ser atribuído à ionização dessa resina, que não depende de o pH da solução, assim, em pH 8, o H^+ da resina provavelmente interagiu com a forma

aniônica da molécula de AN, resultando na maior porcentagem de remoção nesse pH em comparação com os demais adsorventes. Em pH 4, o H^+ provavelmente interagiu com a forma molecular do AN e essa interação provavelmente é menos significativa que a interação com o OH^- presente em outros adsorventes.

As zeólitas apresentam baixo diâmetro de poros, que provavelmente dificultou a difusão das moléculas de AN. Os resíduos mostraram uma área de superfície baixa e um diâmetro de poro pequeno, resultando em eficiências de remoção de AN muito baixas. Assim, pode-se afirmar que as moléculas de AN adsorvem principalmente em meso e macroporos.

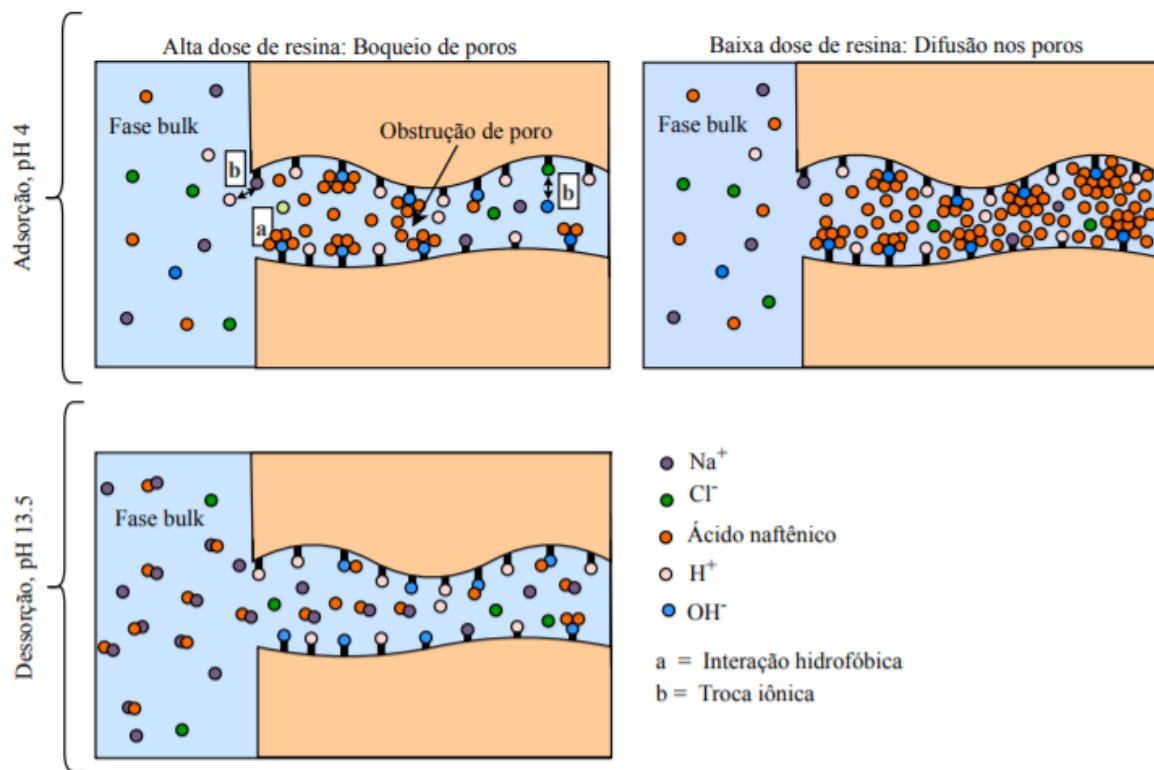
Com base nos resultados anteriores, um mecanismo para o processo de adsorção e dessorção foi proposto e é ilustrado na Figura 16. O pH_{PZC} da resina MN 202 e L 493 encontrado foi de 4 para as duas resinas, assim, para pHs > 4 , a superfície do adsorvente se encontra carregada negativamente. Portanto, a maior remoção em pH 4 pode ser atribuída à carga inerte da superfície do adsorvente e à protonação do AN, que resulta em interações hidrofóbicas entre a forma molecular do AN e a superfície da resina. Já, em pH 5 e 8, ocorre repulsão eletrostática entre a carga negativa das superfícies das resinas MN 202 e L 493 e a forma aniônica da molécula de AN, resultando em menor capacidade de adsorção.

O estudo de equilíbrio sugere que a adsorção ocorre em multicamadas para concentrações menores de adsorvente e prossegue para a adsorção em monocamada para concentrações maiores de adsorvente. Esse comportamento pode ser atribuído ao bloqueio dos poros de ambas as resinas, pois quanto maior a dose de resina, ou seja, quanto maior quantidade de sítios ativos disponíveis, maior é a quantidade de ANs adsorvida nos locais ativos próximos à superfície externa das resinas. Assim, supõem-se que moléculas de ANs se aglomeraram nessa camada e obstruem os poros, bloqueando a difusão de outras moléculas de AN para o interior dos poros. Quando a dose da resina foi menor (menos locais ativos disponíveis), as moléculas de ANs difundiram profundamente nos poros, até que os poros estivessem completamente ocupados, resultando em uma adsorção multicamadas. Resultados semelhantes de bloqueio de poros foram encontrados para a adsorção de íons de cádmio em quitosana porosa (RORRER *et al.*, 1993), adsorção de fenol em resinas macrorreticulares (JUANG; SHIAU, 1999) e adsorção de cromo hexavalente em torta de óleo de mostarda (REDDY *et al.*, 2017).

No processo de dessorção, o pH do eluente é muito básico ($\sim 13,5$), portanto, as moléculas adsorvidas provavelmente formaram sais de sódio de AN, que são mais solúveis na

solução aquosa do que os ANs não protonados (NIASAR *et al.*, 2016). No entanto, para a dessorção da resina MN 202, saturada em pH 4 e na concentração inicial de AN de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, algumas moléculas de AN permaneceram na resina, provavelmente devido à profunda difusão dessas moléculas nos poros, que resultou em uma adsorção irreversível. Já, para a dessorção da resina MN 202 saturada na concentração inicial de AN de 80 e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em pH 4, nenhuma molécula de AN permaneceu na resina, provavelmente devido à adsorção dessas moléculas na superfície externa da resina, que resultou em uma adsorção reversível.

Figura 16 – Diagrama esquemático da adsorção e dessorção de AN na resina MN 202.



Fonte: Autora (2019).

4.1.11 Conclusões parciais

Nesta primeira etapa da pesquisa, o comportamento e o mecanismo de adsorção e dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico presente em uma matriz sintética de AP foram examinados. Os resultados mostram que o AN, escolhido como representante dos COSs, apresentou boa adsorção em adsorventes inertes com grande área superficial, sendo que os

adsorventes MN 202 e L 493 apresentaram valores de remoção entre 80 e 85%. O pH apresentou grande influência na adsorção do AN para as duas resinas, enquanto a temperatura não apresentou influência significativa no processo. Além disso, a concentração de sal não influenciou a adsorção de AN na resina MN 202.

A isoterma de Freundlich-BET apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais de equilíbrio da resina MN 202 e os modelos de BET, Langmuir-BET e Freundlich-BET apresentaram o melhor ajuste para a resina L 493. O modelo de PSO foi o que melhor descreveu os dados cinéticos, indicando que possivelmente ocorre uma adsorção química, e a difusão intra-partícula é o principal mecanismo controlador do processo, sendo o equilíbrio da adsorção foi atingido em até 6 h.

Além disso, a regeneração apresentou melhores resultados para maiores concentrações de NaOH e assim foi utilizada uma solução aquosa básica de 1 M NaOH para a regeneração da resina MN 202. A temperatura auxiliou o processo de dessorção e a resina L 493 apresentou menor capacidade de adsorção e dessorção do AN em comparação com a resina MN 202, portanto a resina MN 202 foi considerada o adsorvente mais adequado para o tratamento de AN, dentre os adsorventes testados neste trabalho.

O equilíbrio da regeneração foi alcançado em até 1 h, sendo observado que, em concentrações maiores, possivelmente tem-se uma adsorção irreversível devido a maior difusão das moléculas de AN para dentro dos poros. Nos ciclos de adsorção e dessorção, a adsorção diminuiu entre os 3 ciclos testados, possivelmente devido à adsorção irreversível, que diminuiu a quantidade de sítios ativos entre um ciclo e outro. As análises da superfície dos adsorventes mostraram que a resina MN 202 realizou a troca iônica de alguns íons e/ou cristais de sais de NaCl precipitaram na superfície da resina. O mecanismo para remoção de AN mostra que interações hidrofóbicas, trocas iônicas e repulsão eletrostática são as principais interações do processo.

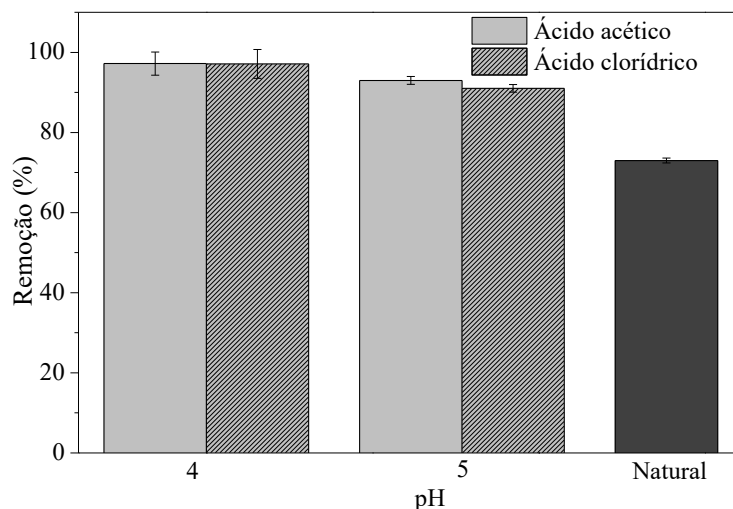
4.2 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS PRESENTES EM MATRIZ REAL DE ÁGUA PRODUZIDA

4.2.1 Efeito do pH na adsorção

O estudo do pH na adsorção é importante, uma vez que ele influencia a protonação dos compostos orgânicos presentes na AP e na carga superficial do adsorvente, além de em termos de processo, contribuir para a corrosão, que se torna mais significativa em soluções mais ácidas. Nesse sentido, buscou-se encontrar as melhores condições operacionais para a adsorção, sem intensificar os efeitos da corrosão. Com isso, para o ajuste do pH, foram testados o ácido acético, que é um ácido fraco com dissociação parcial na fase aquosa ($pK_a = 4,76$ (PERRIN *et al.*, 1981)) e o ácido clorídrico, que é um ácido forte com dissociação completa na fase aquosa ($pK_a = -7$ (SHRIVER; ATKINS, 2008)).

A avaliação do pH inicial da matriz real de AP para a remoção de O&G pela resina MN 202 indicou que pHs mais ácidos são mais favoráveis ao processo de adsorção, conforme pode ser visualizado na Figura 17. As remoções em pH natural (~ 8) a remoção ficaram em torno de 75%, enquanto pH 4 e 5 elas foram superiores a 90%, sendo essa tendência de maior remoção em pHs ácidos similar ao encontrado para o AN presente na matriz sintética de AP. Além disso, não houve grande diferença na remoção de O&G entre a utilização do ácido acético ou do ácido clorídrico. Dessa forma, o pH 5 e o ácido acético foram escolhidos para a realização dos testes subsequentes. Niasar *et al.* (2016) obtiveram resultados semelhantes para a remoção do COT da água afetada pelo processo de areias oleosas, sendo as maiores remoções encontradas em pH ácidos.

Figura 17 – Remoção de TOG em função do pH inicial (4, 5, natural (~8)), a 25 °C e com 4 g L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

A resina MN 202 apresenta uma superfície hidrofóbica, que está relacionada a sua composição (poliestireno e divinilbenzeno), assim, a adsorção de O&G pode ser atribuída a interações hidrofóbicas entre esses compostos e a superfície do adsorvente. Considerando o pH, este pode influenciar na adsorção de compostos orgânicos na matriz polimérica, pois pode afetar o perfil de carga dos adsorbatos e a carga da superficial da resina (WANG *et al.*, 2018). Com isso, como o pHPZC da resina MN 202 apresenta um valor de 4, a superfície da resina se encontra carregada negativamente nas condições de pH testadas (4, 5 e natural).

Já, os compostos relacionados aos O&G podem estar em forma de íons, moléculas ou em uma mistura de ambos conforme o pH da solução. Desse modo, a maior adsorção em pHs ácidos pode ser relacionada a maior protonação das moléculas orgânicas, que resultou em maiores interações hidrofóbicas entre essas moléculas e a superfície do adsorvente. Na solução básica, a adsorção é menor, provavelmente devido às interações hidrofóbicas mais fracas e à maior repulsão eletrostática entre a forma iônica das moléculas orgânicas e a superfície do adsorvente. Wang *et al.* (2017) relataram resultados semelhantes para a remoção de fenol e ácido benzoico em resinas polares reticuladas, onde as formas moleculares desses compostos orgânicos apresentaram maiores capacidades de adsorção em relação as suas formas iônicas, sendo essas maiores capacidades obtidas em pHs ácidos e pH neutro.

4.2.2 Isotermas de adsorção

O equilíbrio da adsorção de O&G na resina MN 202 foi estudado em um sistema batelada e o impacto das concentrações de adsorvente na adsorção é apresentado na Figura 18. A partir dos resultados obtidos é possível perceber que em concentrações mais altas de adsorvente (4 e 8 mg·L⁻¹) as remoções de O&G foram acima de 90%. As isotermas de Langmuir (Equação (4)), de Freundlich (Equação (6)) e de BET (Equação (7)) foram testados para o ajuste dos dados experimentais e os valores dos R² obtidos nos ajustes são apresentados na Tabela 15.

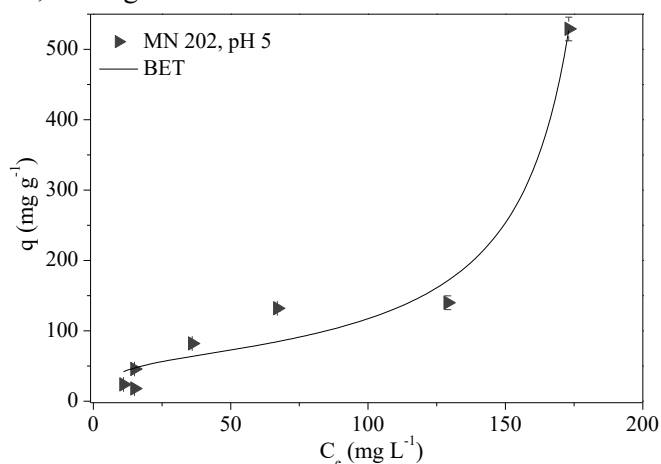
Tabela 15 – Coeficientes de determinação obtido para o ajuste das isotermas aos dos dados experimentais.

Modelos	Langmuir	Freundlich	BET
R ²	0,622	0,686	0,978

Fonte: Autora (2019).

A isoterma de BET apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais (R² em negrito), sendo o ajuste apresentado na Figura 18. O modelo de BET é uma extensão do modelo de Langmuir e, segundo esse modelo, os compostos adsorvem em uma ordem aleatória, formando várias camadas dos compostos adsorvidos (HOSSAIN *et al.*, 2019). Esse comportamento é similar ao encontrado para a adsorção do AN na resina MN 202, assim pode-se considerar que esse ácido como um representante dos O&G presentes na AP real.

Figura 18 – Dados de equilíbrio da adsorção de O&G na resina MN 202 e ajuste pelo modelo de BET, em pH 5, a 25 °C e com 0,05 a 8 g L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

A Tabela 16 apresenta os parâmetros do modelo BET, em que o valor de q_{max} corresponde aos O&G adsorvidos em sítios ativos presentes na superfície do adsorvente que possuem a mesma energia de adsorção, formado a monocamada relacionada ao modelo de Langmuir, enquanto K_s corresponde a constante de equilíbrio de monocamada e K_{BET} corresponde a constante de equilíbrio de multicamadas (SCHEUFELE *et al.*, 2016). Portanto, para valores abaixo de 58,541 mg·g⁻¹, a adsorção monocamada é dominante e, para valores acima desse, a adsorção multicamadas é dominante no processo. Além disso, $K_s > K_{BET}$, sugerindo que a adsorção em monocamada é mais significativa que a adsorção em multicamadas.

Tabela 16 – Parâmetros obtidos no ajuste dos dados experimentais obtidos para a resina MN 202 ao modelo de BET.

Parâmetros	q_{max}	K_s	K_{BET}
Valores	58,541	0,181	0,005

Fonte: Autora (2019).

4.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de O&G na resina MN 202 foi realizada com a finalidade de avaliar o mecanismo de remoção desses compostos e o tempo de contato necessário para o equilíbrio. Para isso, foi utilizada a matriz real de AP em pH 5, ajustado com ácido acético. A Tabela 17 apresenta os valores de R² obtidos no ajuste dos dados experimentais aos modelos PPO, PSO e Elovich. A partir desses valores é possível observar que a cinética de adsorção foi melhor ajustada pelo modelo PSO (R² em negrito), modelo que indica uma adsorção química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (WANG *et al.*, 2019) e resultados similares foram encontrados em outros trabalhos envolvendo a resina MN 202 (YANG *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2012). Já o equilíbrio do processo foi atingido em 12 h, conforme pode ser visualizado na Figura 19, esse tempo maior em comparação com o tempo de equilíbrio necessário para o AN modelo (6 h).

Tabela 17 – Coeficientes de determinação obtidos nos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos para a resina MN 202.

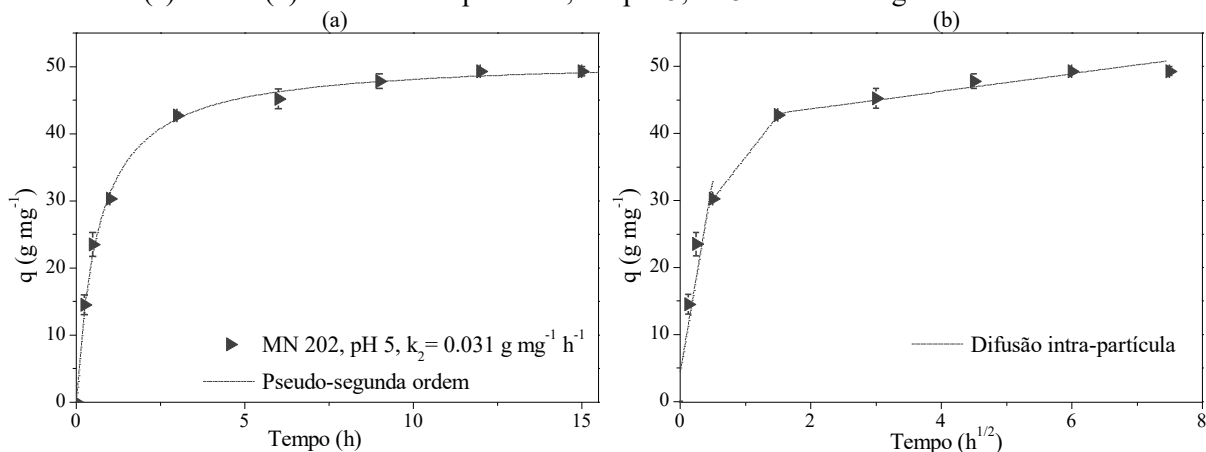
Modelo	PFO	PSO	Elovich
R ²	0,983	0,999	0,974

Fonte: Autora (2019).

As etapas da adsorção foram estudadas através da difusão intra-partícula, a fim de se verificar a difusão dos O&G nos poros. Na primeira etapa, ocorre a difusão de O&G presentes na solução para a superfície externa adsorvente. Na segunda etapa, ocorre a difusão desses compostos para dentro dos poros da resina. Já, na terceira etapa, ocorre o equilíbrio, onde a difusão intra-partícula diminui, provavelmente devido à redução da concentração de O&G na solução (CHEN *et al.*, 2003).

Na primeira etapa, a linha reta não passa pela origem, indicando que a difusão intra-partícula não é o principal mecanismo controlador da taxa de adsorção, sendo essa interceptação relacionada a contribuição da difusão externa e assim quanto maior seu valor, mais significativa é a transferência de massa externa (FU *et al.*, 2015). A Figura 19 mostra o ajuste dos dados experimentais aos modelos de PSO e à difusão intra-partícula.

Figura 19 – Cinética de adsorção de O&G na resina MN 202 e ajuste dos dados experimentais aos modelos de (a) PSO e (b) difusão intra-partícula, em pH 5, a 25 °C e com 4 g L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

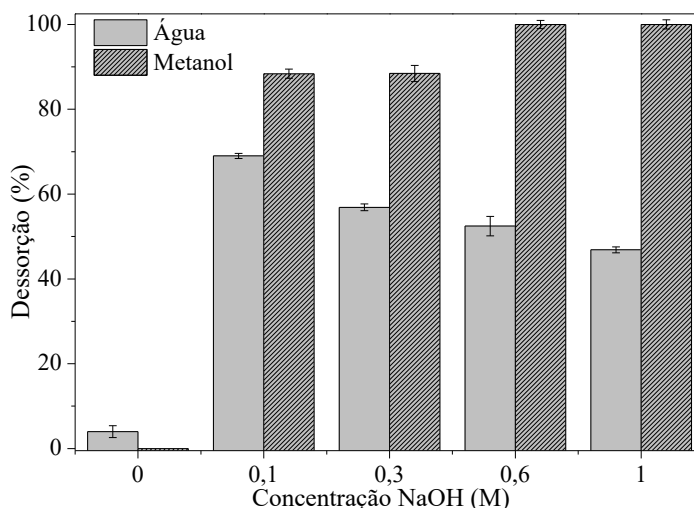
Através dos experimentos de cinética e equilíbrio, é observar que os O&G penetram profundamente nos poros da resina e tem-se interações iguais entre a superfície do adsorvente e os O&G. A adsorção monocamada pode estar associada à adsorção química, provavelmente

devido às fortes interações entre os O&G e a superfície do adsorvente, enquanto a adsorção multicamadas pode ser atribuída à adsorção física (ZHANG *et al.*, 2019).

4.2.4 Dessorção por eluição

A regeneração da resina MN 202 foi inicialmente avaliada para diferentes concentrações de NaOH dissolvidas em água e metanol. A partir dos resultados apresentados na Figura 20 é possível observar que a dessorção de O&G presentes na resina MN 202 com a solução básica de água diminui com o aumento da concentração de NaOH, sendo observada uma dessorção máxima de 70% para uma concentração de 0,1 M. Já, para a solução básica de metanol, a dessorção aumenta com o aumento da concentração de NaOH, sendo alcançada uma regeneração de 100% para as concentrações de 0,6 e 1 M. Esse comportamento é diferente do observado nos testes de dessorção com a água sintética e isso pode ser devido ao fato da água real conter diversos compostos orgânicos e assim, um solvente orgânico como o metanol possibilitou a maior dessorção dessa mistura de compostos.

Figura 20 – Dessorção de O&G na resina MN 202 com diferentes soluções básicas de eluentes, a 25 °C e com 4 g L⁻¹ de adsorvente.

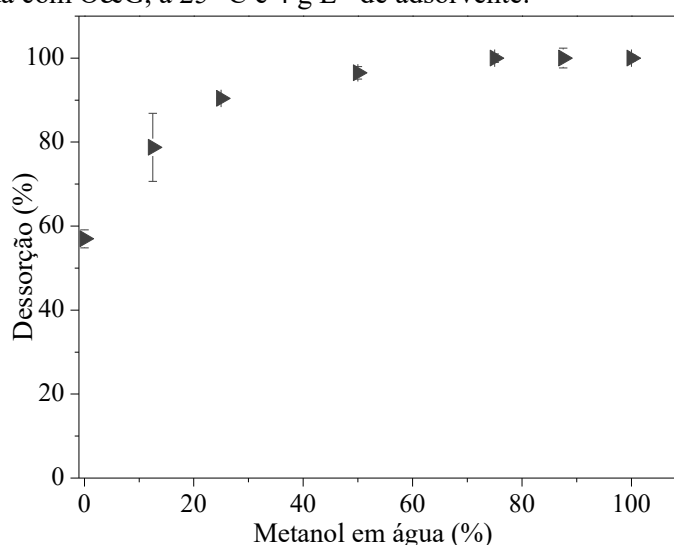


Fonte: Autora (2019).

Para melhor compreender o fenômeno relacionado à queda da dessorção quando elevada a basicidade da solução de água e ao aumento da dessorção quando elevada a basicidade da solução de metanol investigou-se a dessorção de O&G da resina MN 202 na mistura de

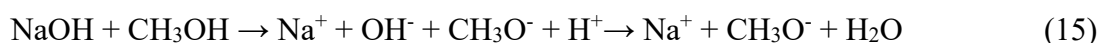
metanol e água em diferentes proporções e com 0,6 M NaOH. A Figura 21 ilustra que a adição de 25, 50, 75 e 87,5% de metanol à solução básica de água, proporcionou uma dessorção de O&G acima de 90%. Hackbarth *et al.* (2014), obtiveram para a resina MN 202, uma eficiência de dessorção de 73% para o benzeno e 63% para o tolueno, utilizando uma solução de 50% de metanol. Com isso, foi possível perceber que uma pequena concentração de metanol e de NaOH pode promover altos níveis de regeneração da resina.

Figura 21 – Influência da mistura de metanol em água com 0,6 M NaOH no processo de dessorção da resina MN 202 saturada com O&G, a 25 °C e 4 g L⁻¹ de adsorvente.



Fonte: Autora (2019).

A partir dos resultados obtidos anteriormente nos testes de dessorção, um possível mecanismo relacionado ao processo foi sugerido. O NaOH é solúvel em água, e quando dissociado, resulta em íons hidróxido (OH⁻) que atuam como espécie ativa (Equação (14)) no eluente. Além disso, o NaOH também é solúvel em metanol (CH₃OH), que resulta em íons de metóxido (CH₃O⁻) quando dissociado nesse eluente, e esses íons também atuam como espécie ativa. (Equação (15)).



Na Figura 20, podemos visualizar que uma pequena quantidade de espécies de OH⁻ promove um aumento da porcentagem de dessorção, no entanto, com o aumento da

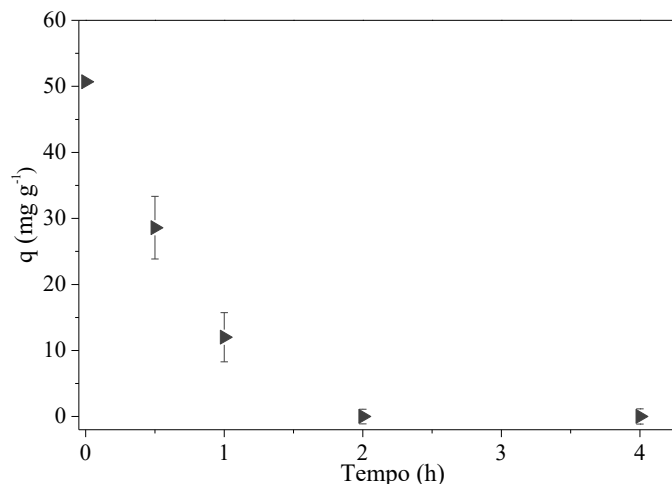
concentração de NaOH e, conseqüentemente nas espécies de OH^- , a porcentagem de dessorção diminui. Esse efeito pode ser atribuído às espécies OH^- adicionadas à solução, que provavelmente estabilizam a emulsão água e O&G adsorvidos, assim, quanto maior for a concentração de OH^- , mais estável se torna a emulsão, prejudicando a dessorção de O&G. Um comportamento semelhante foi encontrado na indústria de petróleo, onde a adição de NaOH forma emulsões estáveis de água em petróleo bruto, trazendo problemas para a recuperação de petróleo (LI *et al.*, 2004).

Além disso, foi possível observar que o aumento das espécies de CH_3O^- promoveu um aumento na dessorção, e como a geração das espécies de CH_3O^- está relacionada a quantidade de OH^- formada pela dissociação de NaOH, o aumento da concentração de NaOH em metanol aumentou a porcentagem de dessorção. Esse comportamento é semelhante à transesterificação com metanol e NaOH, na qual CH_3O^- também atua como espécie ativa na reação (VICENTE *et al.*, 2004). Na Figura 21, observa-se que a concentração de NaOH (0,6 M) foi mantida constante e o aumento da espécie CH_3O^- ocorreu através do aumento quantidade de metanol na mistura com a água. Esse aumento proporcionou maiores percentuais de dessorção, assim, é possível afirmar que o ânion metóxido desempenha um papel fundamental no processo de dessorção de O&G da resina MN 202.

4.2.5 Cinética de dessorção

A cinética dessorção de O&G da resina MN 202 foi avaliada usando uma solução básica (0,6 M NaOH) de metanol em um sistema batelada, sendo ela apresentada na Figura 22. Foi possível observar que a capacidade de dessorção aumenta rapidamente ao longo do tempo, atingindo cerca de 80% em 1 h e 100% em 2 h, implicando que a dessorção é um processo mais rápido que a adsorção. Contudo, a cinética dessorção de O&G se mostrou mais lenta que a cinética de dessorção de AN, que atingiu o equilíbrio em 1 h. Considerando os trabalhos na literatura, Hackbarth *et al.* (2014) também estudaram a cinética de dessorção do benzeno e tolueno na resina MN 202, sendo necessário 5 h e 10 h, respectivamente, para o alcance do equilíbrio de dessorção.

Figura 22 – Cinética de dessorção de O&G presentes na resina MN 202 com 0,6 M NaOH em metanol, a 25 °C e 4 g·L⁻¹ de adsorvente.



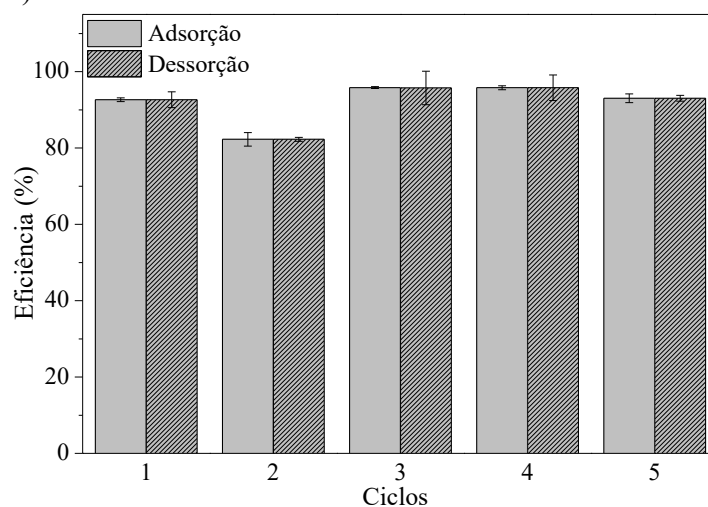
Fonte: Autora (2019).

4.2.6 Reuso da resina MN 202

Para as melhores condições de adsorção (pH 5, ajustado com ácido acético) e dessorção (0,6 M NaOH e 100% de metanol), que corresponderam as maiores remoções e regenerações, foram avaliados 5 ciclos de adsorção e dessorção. O comportamento da resina durante o reuso é mostrado na Figura 23. A resina apresentou uma boa estabilidade no sistema e após 5 ciclos de adsorção e a dessorção, não foi identificada redução na capacidade de adsorção, sugerindo que a resina MN 202 pode ser aplicada com grande sucesso em uma escala industrial.

A queda da adsorção no segundo ciclo pode ser associada a temperatura, uma vez que os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e na adsorção do AN modelo, a temperatura apresentou um efeito quadrático sobre o processo de adsorção, bem como alguns trabalhos na literatura mostram que temperaturas menores são desfavoráveis ao processo de adsorção na resina MN 202 (YANG *et al.*, 2012; LU *et al.*, 2014).

Figura 23 – Ciclos de adsorção (pH 5, a temperatura ambiente e com 4 g L^{-1} de adsorvente) seguidos de dessorção de O&G presentes na resina MN 202 ($0,6 \text{ M NaOH}$, a temperatura ambiente e com 4 g L^{-1} de adsorvente saturado).

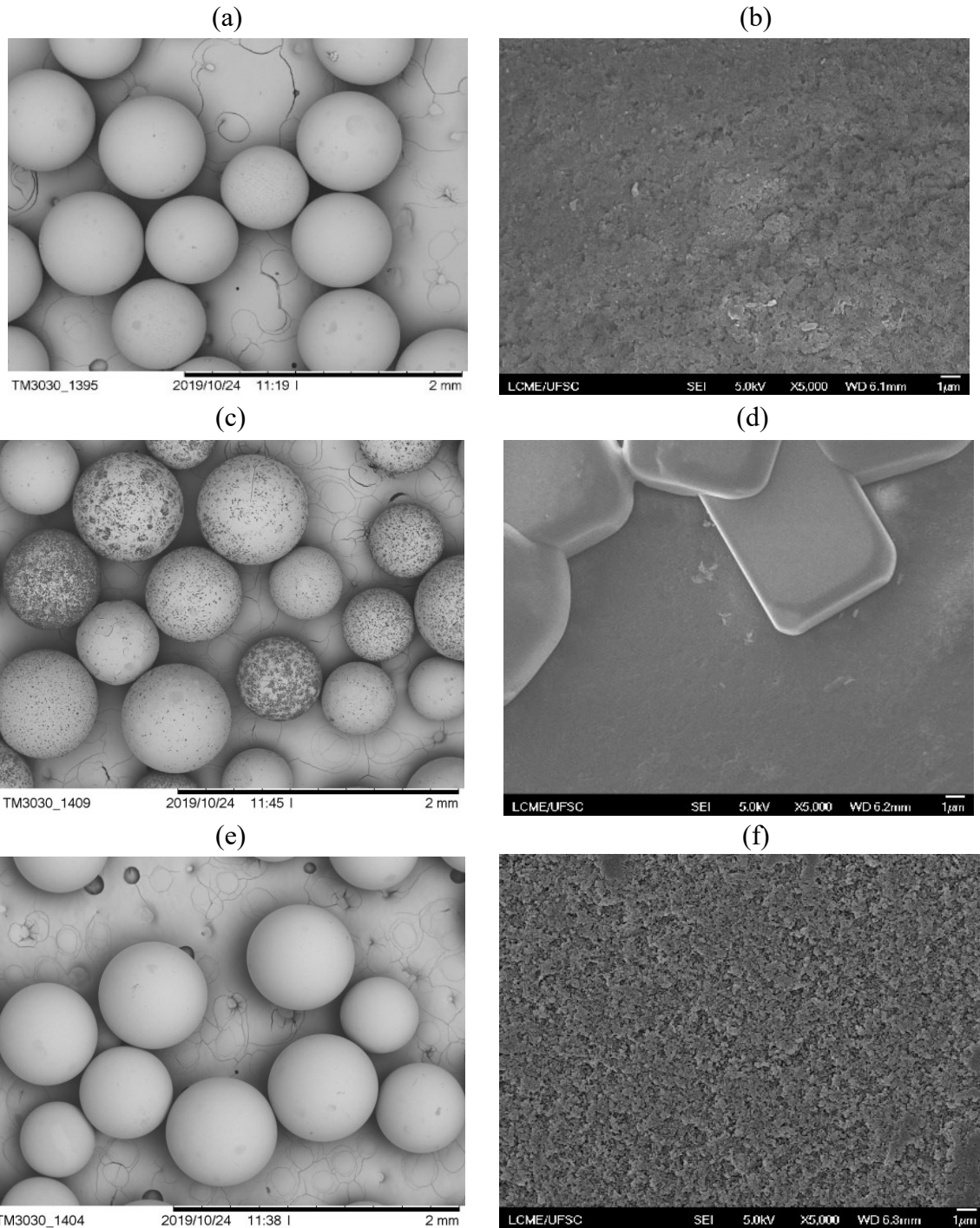


Fonte: Autora (2019).

4.2.7 Caracterização do adsorvente

As micrografias eletrônicas de varredura da resina MN 202 foram realizadas para investigar possíveis modificações na estrutura da resina entre o processo de adsorção e dessorção. Os resultados, apresentados na Figura 24, mostraram que a estrutura esférica e a superfície lisa (formada devido ao alto grau de reticulação (WANG *et al.*, 2017)) foram preservadas, indicando que o processo de adsorção e dessorção não causou danos a estrutura da resina polimérica. Esses resultados diferem dos encontrados para os ciclos de adsorção com a matriz sintética de AP, possivelmente devido aos diferentes eluentes utilizados em cada processo. Além disso, foi possível observar cristais na superfície da resina, que podem ser associados a sais de NaCl, que possivelmente precipitaram na superfície da resina.

Figura 24 – Imagens micrográficas de (a) MEV da resina MN 202 bruta com 50× de aproximação e (b) MEV-FEG da resina MN 202 bruta com 5000× de aproximação; (c) MEV da resina MN 202 saturada com 50× de aproximação e (d) MEV-FEG da resina MN 202 saturada com 5000× de aproximação; (e) MEV da resina MN 202 regenerada com 50× de aproximação e (f) MEV-FEG da resina MN 202 regenerada com 5000× de aproximação.



As porcentagens da composição elementar da resina bruta, saturada e regenerada determinadas pelas análises SEM-EDS, são apresentadas na Tabela 18. Mesmo a AP real conter diversos íons, apenas os elementos sódio e cloro foram detectados na resina saturada. Na resina regenerada, o Cl^- desapareceu e uma pequena porcentagem de Na^+ permaneceu na resina, provavelmente devido a troca iônica, onde o íon OH^- troca com o íon Cl^- e o íon H^+ troca com o íon Na^+ e/ou devido a precipitação de sais de NaCl na superfície da resina.

Tabela 18 – Resultados dos EDS para os elementos presentes na resina MN 202 bruta, saturada e regenerada utilizada no primeiro ciclo de adsorção e dessorção de O&G.

Elementos	Porcentagem mássica (%)		
	Bruta	Saturada	Regenerada
Carbono	75,82	70,74	74,46
Oxigênio	24,18	11,87	24,98
Sódio	-	8,03	0,56
Cloro	-	9,36	-

4.2.8 Conclusões parciais

Nesta segunda etapa da pesquisa, a adsorção, a dessorção e os ciclos de adsorção e dessorção de O&G na resina MN 202 foram avaliados. As principais conclusões obtidas neste estudo foram de que a resina é eficiente na remoção de O&G de uma matriz real de AP e a maior remoção ocorreu em pH ácido, provavelmente devido às interações hidrofóbicas entre a forma molecular dos compostos constituintes dos O&G e a superfície da resina MN 202. A isoterma BET apresentou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio, e a cinética de adsorção foi melhor ajustada ao modelo PSO e a transferência de massa externa apresenta influência sobre o processo de adsorção.

O estudo de regeneração demonstrou que a solução básica (NaOH 0,6 e 1 M) de metanol promoveu 100% de dessorção e soluções com uma mistura de metanol e água (acima de 25/75%, respectivamente) e NaOH (0,6 M), promoveram dessorções acima de 90%, sendo que o aumento da dessorção com o aumento da concentração de metanol pode ser atribuído ao aumento das espécies de CH_3O^- , formadas pela dissociação do metanol e base. As análises MEV mostraram que a resina MN 202 não sofreu alterações significativas na forma e também não

foram observados danos na resina após o primeiro ciclo de adsorção e dessorção. Além disso, o comportamento da adsorção de O&G é muito similar ao comportamento da adsorção do AN modelo, e assim o AN é um bom representante dos O&G presentes na AP real.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre os adsorventes testados para a remoção do modelo de COSs, o ácido ciclohexanocarboxílico, as resinas MN 202 e L 493 apresentaram as melhores remoções desse composto. Na otimização, o pH apresentou grande influência para a adsorção nas duas resinas, a temperatura foi levemente significativa e a concentração de sal não influenciou a eficiência do processo. Os testes de equilíbrio e de cinética mostraram que a concentração inicial de resina e de AN influenciaram o processo de adsorção e quanto mais profunda a difusão nos poros, mais irreversível é a adsorção, sendo essa difusão o principal mecanismo controlador do processo de adsorção, com o equilíbrio sendo alcançado em até 6 h. Na dessorção, a solução aquosa básica de 1 M NaOH e a temperatura influenciaram levemente a dessorção. A cinética de dessorção mostrou-se completa em até 1 h, e os ciclos de adsorção e dessorção mostraram um decréscimo entre um ciclo e outro, devido a possíveis danos na resina.

A resina MN 202 apresentou os melhores resultados na adsorção do AN e, focando na utilização dessa resina em uma aplicação industrial, essa resina foi testada na adsorção, dessorção e consecutivos ciclos de adsorção e dessorção de O&G presentes em uma matriz real de AP. Os melhores pHs da adsorção foram encontrados em condições ácidas. Os dados de equilíbrio e de cinética de adsorção mostraram que a concentração inicial de resina também influenciou o processo de adsorção, sendo a transferência de massa externa significativa, e o equilíbrio atingido em 12 h. Nos ensaios de dessorção, a mistura básica de NaOH em metanol forneceu os melhores resultados, possivelmente devido às espécies de CH_3O^- , e o equilíbrio da dessorção foi atingido em 2 h. Nos ciclos de adsorção e dessorção, foi possível constatar que a resina MN 202 se manteve estável após 5 ciclos.

Assim, através dos testes em batelada, foi possível perceber que a resina MN 202 foi o adsorvente que se mostrou mais adequado no tratamento de AP. Além disso, a resina MN 202 apresentou um comportamento similar nos testes de adsorção do AN modelo presente em uma matriz sintética de AP e na adsorção de O&G presentes em uma matriz de AP real.

Como perspectivas futuras, tem-se a intenção de testar a variação da temperatura para a obtenção dos dados termodinâmicos, a fim de se compreender melhor o processo de adsorção nas duas resinas. Além disso, objetiva-se testar outras formas de dessorção de AN presentes na matriz sintética, bem como tratar o efluente da dessorção e testar a resina MN 202 em coluna

de leito fixo em escala de bancada, e posteriormente em escala piloto, tanto para matriz sintética como para a matriz real de AP.

REFERÊNCIAS

AFZAL, A. *et al.* Effects of Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide on the Degradation of Model and Real Oil-Sands-Process-Affected-Water Naphthenic Acids. **Ozone: Science & Engineering**, v. 37, p. 45-54, 2015.

AFZAL, A. *et al.* Decomposition of cyclohexanoic acid by the UV/H₂O₂ process under various conditions. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 387-392, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural 2019. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/> >. Acesso em: 19 de outubro de 2019.

AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (EPA). **Method 1664, Revision A: n-hexane extractable material (HEM; oil and grease) and silica gel treated n-hexane extractable material (SGT – HEM; non-polar material) by extraction and gravimetry**, 1995.

AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (EPA). **Development Document for Effluent Limitations Guidelines and New Sources Performance Standards for the Offshore Subcategory of the Oil and Gas Extraction**. Washington: EPA, 1993. p. 297.

AHER, A. *et al.* Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 573-583, 2017.

AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1-10, 2017.

AL-GHOUTI, M. A. *et al.* Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222-239, 2019.

American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Baltimore: American Public Health Association, 2005.

AZAD, F. S.; ABEDI, J.; IRANMANESH, S. Removal of naphthenic acids using adsorption process and the effect of the addition of salt. **Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 48, p. 1649-1654, 2013.

BABIĆ, B. M. *et al.* Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, p. 477-481, 1999.

BAGHERI, M.; ROSHANDEL, R.; SHAYEGAN, J. Optimal selection of an integrated produced water treatment system in the upstream of oil industry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 67-81, 2018.

BALMASOVA, O. V.; RAMAZANOVA, A. G.; KOROLEV, V. V. Adsorption of naphthenic acid on magnetite at different temperatures. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 89, p. 487-490, 2015.

BAYRAK, Y. Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, p. 203–206, 2006.

BOUBERKA, Z. *et al.* Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium intercalated bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 378-385, 2009.

BROWN, L. D.; ULRICH, A. C. Oil sands naphthenic acids: a review of properties, measurement, and treatment. **Chemosphere**, v. 127, p. 276-290, 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAMPOS, N. F. *et al.* Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, p. 1405-1421, 2018.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas "Y" trocadas com cobre**. 2007. 184 f. (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 60, p. 585-600, 2005.

CLOTHIER, L. N.; GIEG, L. M. Anaerobic biodegradation of surrogate naphthenic acids. **Water Research**, v. 90, p. 156-166, 2016.

COLEMAN, T. F.; LI, Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds. **SIAM Journal on Optimization**, v. 6, p. 418-445, 1996.

COSTA, T. C. **Utilização de Resíduo Siderúrgico no Tratamento de Efluentes**. 2017. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

CRITTENDEN, J. C. *et al.* **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 1920 p.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências**. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Diário Oficial da União, nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73.

DENG, Z.; ORABY, E. A.; EKSTEEN, J. J. Cu adsorption behaviours onto chelating resins from glycine-cyanide solutions: Isotherms, kinetics and regeneration studies. **Separation and Purification Technology**, v. 235, In Press, 2019.

DERISZADEH, A.; HARDING, T. G.; HUSEIN, M. M. Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water. **Journal of Membrane Science**, v. 326, p. 161-167, 2009.

DIAS, M. **Biodegradação de compostos BTEX em reator com filme suportado em xisto retortado**. 2015. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DONG, F.; NEMATI, M. Anoxic biodegradation of a surrogate naphthenic acid coupled to reduction of nitrite. **Biochemical Engineering Journal**, v. 110, p. 84-94, 2016.

DOWEX. **Dowex Optipore L 493 and V 493**. Disponível em: <
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_004f/0901b8038004fadd.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-01731.pdf&fromPage=GetDoc>. Acesso em: 25 de março de 2019.

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

FANG, Z. *et al.* Degradation of naphthenic acid model compounds in aqueous solution by UV activated persulfate: Influencing factors, kinetics and reaction mechanisms. **Chemosphere**, v. 211, p. 271-277, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 1-11, 2010.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

FU, J. *et al.* Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 53-61, 2015.

GAIKAR, V. G.; MAITI, D. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. **Reactive and Functional Polymers**, v. 31, p. 155-164, 1996.

GAMAL EL-DIN, M. *et al.* Naphthenic acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 5119-5125, 2011.

GRACE. **Adsorbents for Process Applications**. Germany: W.R. GRACE & Co, 2010.

GREM, I. C. S. *et al.* Chitosan microspheres applied for removal of oil from produced water in the oil industry. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 705-711, 2013.

GRUBER, L. D. A. *et al.* Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1423-1433, 2012.

GUNAWAN, Y.; NEMATI, M.; DALAI, A. Biodegradation of a surrogate naphthenic acid under denitrifying conditions. **Water Research**, v. 51, p. 11-24, 2014.

HACKBARTH, F. V. *et al.* Benzene, toluene and o-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes. **Adsorption**, v. 20, p. 577-590, 2014.

HAN, X.; MACKINNON, M. D.; MARTIN, J. W. Estimating the in situ biodegradation of naphthenic acids in oil sands process waters by HPLC/HRMS. **Chemosphere**, v. 76, p. 63-70, 2009.

HE, X. *et al.* Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 101-109, 2017.

HOSSAIN, M. S. *et al.* Effective treatment of palm oil mill effluent using FeSO₄.7H₂O waste from titanium oxide industry: Coagulation adsorption isotherm and kinetics studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 89-98, 2019.

HUSEIN, M. M.; DERISZADEH, A.; HARDING, T. G. Experimental and modeling study of MEUF removal of naphthenic acids. **Desalination**, v. 273, p. 352-358, 2011.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

IPCS. **Environmental Health Criteria 196: Methanol**. Geneva. 1997

IRANMANESH, S. *et al.* Adsorption of naphthenic acids on high surface area activated carbons. **Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering**, v. 49, p. 913-922, 2014.

ISLAM, M. S. *et al.* Granular activated carbon for simultaneous adsorption and biodegradation of toxic oil sands process-affected water organic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 49-57, 2015.

IVANOVA, N. O. *et al.* Surface forces in unconventional oil processing. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 27, p. 63-73, 2017.

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

JOHNSON, R. J. *et al.* Biodegradation of alkyl branched aromatic alkanolic naphthenic acids by *Pseudomonas putida* KT2440. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 81, p. 3-8, 2013.

JUANG, R.-S.; SHIAU, J.-Y. Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 70, p. 171-183, 1999.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMOLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: the state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1-18, 2014.

KELEŞOĞLU, S. *et al.* Adsorption of Naphthenic Acids onto Mineral Surfaces Studied by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D). **Energy & Fuels**, v. 26, p. 5060-5068, 2012.

KIM, E.-S.; LIU, Y.; GAMAL EL-DIN, M. Evaluation of Membrane Fouling for In-Line Filtration of Oil Sands Process-Affected Water: The Effects of Pretreatment Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 2877-2884, 2012.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LI, M. *et al.* The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion. **Fuel**, v. 84, p. 183-187, 2004.

LU, Y. *et al.* Impact of molecular size on two antibiotics adsorption by porous resins. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 955-961, 2014.

MARTINEZ-IGLESIAS, A. *et al.* Adsorption of Model Naphthenic Acids in Water with Granular Activated Carbon. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, p. 881-894, 2015.

MOHAMED, M. H. *et al.* Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, p. 237-243, 2008.

NASCIMENTO, G. E. D. *et al.* Kinetic and Equilibrium Adsorption Studies for Removal of Naphthenic Acids Present in Model Mixture of Aviation Kerosene. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, p. 105-110, 2016.

NIASAR, H. S. *et al.* Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents. **Chemosphere**, v. 214, p. 511-518, 2019.

NIASAR, H. S. *et al.* Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW). **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 189-199, 2016.

NITZSCHE, R.; GRÖNGRÖFT, A.; KRAUME, M. Separation of lignin from beech wood hydrolysate using polymeric resins and zeolites – Determination and application of adsorption isotherms. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 491-502, 2019.

OETJEN, K. *et al.* Emerging analytical methods for the characterization and quantification of organic contaminants in flowback and produced water. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 15, p. 12-23, 2017.

OSPAR. **Reference Method of Analysis for the Determination of the Dispersed Oil Content in Produced Water**, Agreement 2005-15, Malahide, 2005. 21 p.

_____. **Recommendation 2006/4 Amending OSPAR Recommendation 2001/1 for the Management of Produced Water from Offshore Installations**. Estocolmo, 2006. 2 p.

PENG, H. *et al.* Application on to nanofiltration to water management options for oil sands operation. **Desalination**, v. 170, p. 137-150, 2004.

PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B.; SERJEANT, E. P. **pKa Prediction for organic acids and bases**. 1. ed. Dordrecht: Chapman & Hal, 1981.

PETROBRAS. **Sustentabilidade 2017**. Rio de Janeiro, 2017. p. 93

PINTOR, A. M. A. *et al.* Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 229-255, 2016.

POURREZAEI, P. *et al.* Removal of organic compounds and trace metals from oil sands process-affected water using zero valent iron enhanced by petroleum coke. **Journal of Environmental Management**, v. 139, p. 50-58, 2014.

POURREZAEI, P. *et al.* The impact of metallic coagulants on the removal of organic compounds from oil sands process-affected water. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 8452-8459, 2011.

PUROLITE. **Product Information: Purolite Product Guide**. 2015. 20 p.

QUINLAN, P. J.; TAM, K. C. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 696-714, 2015.

RADHIKA, R. *et al.* Adsorption performance of packed bed column for the removal of perchlorate using modified activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 350-362, 2018.

RAGANATI, F. *et al.* Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 134, p. 540-552, 2018.

RAUF, M. A. *et al.* Adsorption of dyes from aqueous solutions onto sand and their kinetic behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 238-243, 2008.

REDDY, T. V.; CHAUHAN, S.; CHAKRABORTY, S. Adsorption isotherm and kinetics analysis of hexavalent chromium and mercury on mustard oil cake. **Environmental Engineering Research**, v. 22, p. 95-107, 2017.

REZAEI GOMARI, K. A.; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A. A. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C₁₈ acids). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 470-9, 2006.

RORRER, G. L.; HSIEN, T. Y.; WAY, J. D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 32, p. 2170-2178, 1993.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SANTOS, S. V. D. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. 2013. 99 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**: 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHU, Z. *et al.* Application of a solar UV/chlorine advanced oxidation process to oil sands process-affected water remediation. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 9692-9701, 2014.

SIGMA-ALDRICH. **Cyclohexanecarboxylic acid**. 2019. Disponível em: <
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/101834?lang=pt®ion=BR> >.
Acesso em: 08 de março de 2019.

SILVA, J. P. *et al.* Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 57-63, 2013.

SILVA, R. T. S. D. **Processo de Degradação do Corante RR141 através da Formação de Biofilme em Suporte Nutricional**. 2016. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SUDMALIS, D. *et al.* Biological treatment of produced water coupled with recovery of neutral lipids. **Water Research**, v. 147, p. 33-42, 2018.

SUN, Z. *et al.* Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 44, p. 86-96, 2018.

TAKEUCHI, K. *et al.* Oil removing properties of exfoliated graphite in actual produced water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 226-231, 2017.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TORRES, L.; YADAV, O. P.; KHAN, E. A review on risk assessment techniques for hydraulic fracturing water and produced water management implemented in onshore unconventional oil and gas production. **Science of the Total Environment**, v. 539, p. 478-493, 2016.

VASILIU, S. *et al.* Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 376-387, 2011.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297–305, 2004.

VÍCTOR-ORTEGA, M. D.; OCHANDO-PULIDO, J. M.; MARTÍNEZ-FEREZ, A. Impacts of main parameters on the regeneration process efficiency of several ion exchange resins after final purification of olive mill effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 1-8, 2017.

VISWANATHAN, B. Petroleum. In: VISWANATHAN, B. **Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 29-57.

WANG, C. *et al.* Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 254-62, 2015.

WANG, C. *et al.* Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW). **Water Research**, v. 100, p. 476-485, 2016.

WANG, T. *et al.* Adsorption of 3-Aminoacetanilide from aqueous solution by chemically modified hyper-crosslinked resins: Adsorption equilibrium, thermodynamics and selectivity. **Colloids and Surfaces A**, v. 575, p. 346-351, 2019.

WANG, X.; MAO, X.; HUANG, J. Hierarchical porous hyper-cross-linked polymers modified with phenolic hydroxyl groups and their efficient adsorption of aniline from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A**, v. 558, p. 80-87, 2018.

WANG, X. *et al.* Tunable porosity and polarity of polar post-cross-linked resins and selective adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 231-238, 2017.

WESCHENFELDER, S. E. *et al.* Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 1-5, 2019.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: Walter de Gruyter, 2012.

YANG, C. *et al.* Characterization of naphthenic acids in crude oils and refined petroleum products. **Fuel**, v. 255, p. 1-10, 2019.

YANG, M. **Oil in produced water analysis and monitoring in the North Sea**. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2006, **Anais...** Texas: Society of Petroleum Engineers., 2006. p. 24-27.

YANG, W. *et al.* Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 112-118, 2012.

YU LIANG, Y. N., LULU LIAO, BINYUAN. Special Focus on Produced Water in Oil and Gas Fields: Origin, Management, and Reinjection Practice. In: WOOD, B. Y. D. **Formation Damage during Improved Oil Recovery**: Gulf Professional Publishing, 2018. p. 515-586.

YUE, S. *et al.* Biodegradation and detoxification of naphthenic acids in oil sands process affected waters. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 273-279, 2016.

ZEE MA, Y. Unconventional Resources from Exploration to Production. In: ZEE MA, Y.; HOLDITCH, S. A. **Unconventional Oil and Gas Resources Handbook: Evaluation and Development**. Oxford: Elsevier, 2016. p.3-52.

ZHANG, B.-L. *et al.* Mechanism study about the adsorption of Pb(II) and Cd(II) with iron-trimesic metal–organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, In Press, 2019.

ZHANG, L.; ZHANG, Y.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of recalcitrant naphthenic acids from raw and ozonated oil sands process-affected waters by a semi-passive biofiltration process. **Water Research**, v. 133, p. 310-318, 2018.

ZHANG, Y. *et al.* Application of UV-irradiated Fe(III)-nitrilotriacetic acid (UV-Fe(III)NTA) and UV-NTA-Fenton systems to degrade model and natural occurring naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 179, p. 359-366, 2017.

ZHANG, Y.; KLAMERTH, N.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of a model naphthenic acid by nitrilotriacetic acid – modified Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 340-347, 2016.