

Leonardo Henrique de Oliveira

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA CONTAMINADA  
COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO ADSORVENTES  
FUNCIONALIZADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis  
2015

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

Oliveira, Leonardo Henrique de

Tratamento de Água Produzida Contaminada com Óleo Diesel Utilizando Adsorventes Funcionalizados / Leonardo Henrique de Oliveira; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientadora, Selene M.A. Guelli Ulson de Souza – Florianópolis, SC, 2015

225 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Óleo Diesel. 4. Fibra de Carbono. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. II. Guelli Ulson de Souza, Selene M.A. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título

Leonardo Henrique de Oliveira

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA CONTAMINADA  
COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO ADSORVENTES  
FUNCIONALIZADOS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 31 de Julho de 2015.

---

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.  
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**Orientador**

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**Coorientadora**

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Cintia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Miguel S. B. Caro, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, Dr.  
Universidade Federal do Paraná

---

Prof. Laércio Ender, Dr.  
Universidade Regional de Blumenau



“De tudo ficaram três coisas: a certeza que de sempre estava começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo, fazer da queda um passo de dança, do medo, uma escada, do sonho, uma ponte, da procura, um encontro”

Fernando Pessoa



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores, Professor Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Professora Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, pela oportunidade, orientação e confiança.

Ao Professor Dr. Miguel Soriano Balparda Caro, pela atenção e ajuda na Central de Análises do Departamento de Química/UFSC.

À Professora Dra. Elenara Lemos Senna, pela atenção e ajuda no Laboratório de Farmacotécnica no Departamento de Ciências Farmacêuticas/UFSC.

Aos bolsistas de iniciação científica, Diego Colombo Pelegrin e Julio Anchietto Scherer Filho, pela ajuda e disposição.

Aos colegas de grupo LABSIN/ LABMASSA, em especial Fabiola, Josilma, Diego Todescato, Diego Mayer e Danielle Mass, que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo, à PETROBRAS e ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH-09/MECPETRO, pela bolsa e recursos financeiros concedidos para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade concedida.

Aos meus pais, Adair e Aurora, aos meus irmãos, Carlos, Helena, Márcia, Sandra e Adriana, pelos incentivos e conselhos.

Especialmente à minha esposa Letícia, por toda paciência, participação e carinho.

À UFSC e aos professores do curso, pelo ensino diferenciado e de qualidade.





“Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes”

(Albert Einstein)



## RESUMO

A remoção de óleo de água produzida é um dos grandes desafios atuais na exploração de petróleo, especialmente em plataformas *offshore*. O elevado custo de operação aliado ao grande volume de água utilizado requer, neste setor, que sejam utilizados processos com elevada eficiência na separação óleo/água. O exíguo espaço dos navios e plataformas de perfuração e exploração de petróleo é importante na definição da técnica a ser utilizada. Neste contexto, a adsorção tem se adequado a essas características. Neste trabalho, foi investigada a eficiência de remoção de óleo diesel da água de emulsões sintéticas óleo/água pelos adsorventes crisotila, carvão ativado e fibra de carbono com e sem modificações superficiais. Os experimentos foram realizados visando a caracterização dos adsorventes através da espectroscopia no infravermelho (IV), área superficial (método BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As soluções óleo-água foram analisadas quanto à formação das emulsões e determinação do tamanho de gotas de óleo (análise do tamanho de partículas) e estabilidade da emulsão. Foram determinados os parâmetros cinéticos pelos modelos conhecidos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e termodinâmicos (isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin) no processo de adsorção em batelada. Na determinação dos parâmetros cinéticos, foi verificada a influência da temperatura, concentração inicial de óleo, assim como modificações superficiais nos adsorventes. Outros parâmetros investigados foram o pH e a salinidade. Em posse desses dados, utilizou-se o modelo de força motriz linear para simular o processo de transferência de massa em batelada. Os resultados mostraram que os adsorventes crisotila (C), carvão ativado (CA) e fibra de carbono (FC) removeram óleo rapidamente e com eficiências de 12%, 90% e 90%, respectivamente. Já os adsorventes modificados crisotila calcinada (CC), carvão ativado calcinado (CAC) e fibra de carbono oxidada FCO tiveram seus percentuais de remoção modificados para 18%, 93% e 84%, respectivamente. Além disso, experimentos de coluna em leito fixo confirmaram a aplicabilidade do carvão ativado no tratamento de águas oleosas, com a determinação da sua curva de ruptura. O óleo diesel foi removido nos primeiros minutos, indicando que o processo de adsorção, principalmente com carvão ativado e fibra de carbono, é bastante promissor para ser aplicado no tratamento de água produzida contaminada com emulsões de óleo.

**Palavras-chave:** Água produzida. Crisotila. Carvão ativado. Fibra de carbono. Óleo diesel. Adsorção.

## ABSTRACT

The oil removal from produced water is one of the main challenges in oil exploration, especially in offshore platforms. The limited space for boats and drilling rigs and oil exploration, the high cost of operation, combined with a large volume of water used, requires the use of high efficiency processes for oil / water separation in this sector. In this context, the adsorption has these suitable characteristics. In this work, we investigated the diesel oil removal efficiency of water synthetic oil / water emulsions by adsorbing chrysotile, activated carbon and carbon fiber with and without surface modifications. The experiments were conducted to the characterization of adsorbents by infrared spectroscopy IV, surface area (BET method), Scanning Electron Microscopy SEM. The oil-water solutions were analyzed for the formation of emulsions and determination of oil droplet size (analysis of the particle size) and emulsion stability. The determination of kinetic parameters was obtained using the known models of pseudo-first-order, pseudo-second-order and thermodynamic parameters (Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms) in the adsorption process in batch. In the determination of kinetic parameters, the influence of temperature, initial concentration of oil, as well as surface modifications to adsorbents was evaluated. Given these data, we used the linear driving force model to simulate the mass transfer in batch. Other parameters investigated were the pH and the salinity. The results showed that the chrysotile (C), activated carbon (AC) and carbon fiber (CF) adsorbents removed oil quickly with efficiency 12%, 90% and 90%, respectively. On the other hand, the calcined modified adsorbents: chrysotile (CC), activated charcoal calcined (CAC) and oxidized carbon fiber have modified their removal FCO percentage to 18%, 93% and 84%, respectively. Additionally, fixed bed column experiments confirmed the applicability of activated carbon in treating oily water, with the determination of its breakthrough curve. The diesel oil has been removed in the first minutes, indicating that the adsorption process, especially with activated carbon and carbon fiber, is quite promising for application in the treatment of produced water contaminated with oil emulsions. .

**Keywords:** Produced water. Chrysotile. Activated carbon. Carbon fiber. Diesel oil. Adsorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Volume de água produzida nas plataformas onshore e offshore....	38
Figura 2. Óleo na água produzida. ....	40
Figura 3. Representação de um campo magnético aplicado a um próton..	59
Figura 4. Os mecanismos de desestabilização de emulsões. ....	63
Figura 5. Veios de crisotila .....	72
Figura 6. Camadas de $Mg(OH)_2$ e $SiO_2$ da Crisotila .....	73
Figura 7. Grupos químicos presentes nos carvões ativados .....	80
Figura 8. Microestrutura da fibra de carbono de PAN .....	82
Figura 9. Estabilização do material precursor na obtenção das fibras de carbono.....	83
Figura 10. Estrutura da fibra de carbono obtida de PAN .....	85
Figura 11. Fibra de carbono comercial.....	85
Figura 12. Curva de ruptura da adsorção em coluna de leito fixo.....	98
Figura 13. Preparo das emulsões óleo diesel/água.....	105
Figura 14. Emulsão óleo diesel/água.....	105
Figura 15. Amostras utilizadas nas cinéticas de adsorção.....	109
Figura 16. Esquema de funcionamento de coluna de adsorção em leito fixo .....	112
Figura 17. Espectro no infravermelho (IV) da crisotila.....	113
Figura 18. Espectro no infravermelho (IV) da Crisotila Calcinação – CC .....	115
Figura 19. Espectro de infravermelho (IV) do carvão ativado .....	115
Figura 20. Espectro de infravermelho (IV) do Carvão Ativado Calcinado – CAC .....	116
Figura 21. Espectro de infravermelho (IV) da fibra de carbono .....	117
Figura 22. Espectro de infravermelho (IV) da Fibra de Carbono Oxidada – FCO .....	119
Figura 23. Micrografias da crisotila obtidas por MEV.....	122
Figura 24. Micrografias do carvão ativado obtidas por MEV.....	123
Figura 25. Micrografias da fibra de carbono obtidas por MEV .....	124
Figura 26. Absorções máximas de hidrocarbonetos do óleo diesel.....	126
Figura 27. Curva de calibração de amostra de óleo diesel em clorofórmio.....	127
Figura 28. DTG de amostras de óleo diesel $40 \times 10^{-6}$ L em água .....	130
Figura 29. DTG de amostras de óleo diesel $200 \times 10^{-6}$ L em água .....	130
Figura 30. DTG de amostras de óleo diesel $400 \times 10^{-6}$ L em água .....	131
Figura 31. DTG de amostras de óleo diesel $600 \times 10^{-6}$ L em água .....	131
Figura 32. Aspecto da emulsão após o preparo com agitação mecânica.....	132

Figura 33. Aspecto da emulsão após 3 h em repouso .....	133
Figura 34. Aspecto da emulsão após 5 h em repouso .....	133
Figura 35. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila (25 °C, 144,01 mg/L com 0,03 g de crisotila). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração ...	135
Figura 36. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 144,01 mg/L com 0,03 g de crisotila) para a) modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem .....	136
Figura 37. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila (35 °C, 144,20 mg/L com 0,03 g de crisotila). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração ...	137
Figura 38. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (35 °C, 144,20 mg/L com 0,03 g de crisotila) para a) modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem .....	138
Figura 39. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com Crisotila Calcinada – CC (25 °C, 143,0 mg/L com 0,03 g de crisotila). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração.....	139
Figura 40. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com Crisotila Calcinada – CC em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 143,0 mg/L com 0,03 g de crisotila) para a) modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem.....	140
Figura 41. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado (25 °C, 84,01 mg/L com 0,1 g de carvão). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração ...	142
Figura 42. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 84,01 mg/L com 0,1 g de carvão) para a) modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem .....	145
Figura 43. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado (35 °C, 82,22 mg/L com 0,1 g de carvão). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração ...	146
Figura 44. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (35 °C, 82,22 mg/L com 0,1 g de carvão) para a) modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem .....	147



Figura 45. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado (25 °C, 121,54 mg/L com 0,1 g de carvão). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração....	149
Figura 46. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 121,54 mg/L com 0,1 g de carvão) para a) modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem.....	150
Figura 47. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão Ativado calcinado – CAC (25 °C, 84,57 mg/L com 0,1 g de carvão). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração.....	152
Figura 48. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão Ativado calcinado – CAC em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 121,54 mg/L com 0,1 g de carvão) para modelo de pseudo-primeira-ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem ..	153
Figura 49. Amostras de emulsão água-óleo. a) inicial sem adsorvente e b) após o contato com 0,03 g de fibra de carbono durante 1 h.....	156
Figura 50. Amostras de emulsão água-óleo. a) inicial sem adsorvente e b) após o contato com 0,03 g de fibra de carbono durante 1 h.....	157
Figura 51. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono (25 °C, 143,55 mg/L com 0,03 g de fibra). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração....	157
Figura 52. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de Carbono em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 143,55 mg/L com 0,03 g de fibra) para a) modelo de pseudo-primeira ordem b) modelo de pseudo-segunda-ordem.....	159
Figura 53. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono (35 °C, 146,46 mg/L com 0,03 g de fibra). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração....	161
Figura 54. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de Carbono em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (35 °C, 146,46 mg/L com 0,03 g de fibra) para a) modelo de pseudo-primeira ordem b) modelo de pseudo-segunda ordem .....	162
Figura 55. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono (25 °C, 307,24 mg/L com 0,03 g de fibra). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração....	164
Figura 56. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de Carbono em função da capacidade de adsorção no tempo qt	

a (25 °C, 307,24 mg/L) com 0,03 g de fibra) para a) modelo de pseudo-primeira ordem b) modelo de pseudo-segunda ordem.....	165
Figura 57. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de Carbono oxidada – FCO (25 °C, 143,16 mg/L com 0,03 g de fibra). a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração.....	167
Figura 58. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de Carbono em função da capacidade de adsorção no tempo qt a (25 °C, 143,16 mg/L com 0,03 g de fibra) para a) modelo de pseudo-primeira ordem b) modelo de pseudo-segunda ordem.....	168
Figura 59. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para o carvão ativado.....	171
Figura 60. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o carvão ativado.....	171
Figura 61. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para o carvão ativado.....	172
Figura 62. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para o carvão ativado calcinado – CAC.....	174
Figura 63. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o carvão ativado calcinado – CAC.....	174
Figura 64. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para o carvão ativado calcinado – CAC.....	175
Figura 65. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para a fibra de carbono.....	177
Figura 66. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para a fibra de carbono.....	177
Figura 67. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para a fibra de carbono.....	178
Figura 68. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para a fibra de carbono oxidada – FCO.....	180
Figura 69. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para a fibra de carbono oxidada – FCO.....	180
Figura 70. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para a fibra de carbono oxidada – FCO.....	181
Figura 71. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 84,01$ mg/L e 25 °C para o carvão ativado.....	183

Figura 72. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 125,87$ mg/L e $25$ °C para o carvão ativado.....	183
Figura 73. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 82,22$ mg/L e $35$ °C para o carvão ativado.....	184
Figura 74. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 84,01$ mg/L e $25$ °C para o carvão ativado.....	184
Figura 75. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 125,87$ mg/L e $25$ °C para o carvão ativado.....	185
Figura 76. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 82,22$ mg/L e $35$ °C para o carvão ativado.....	185
Figura 77. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 84,57$ mg/L e $25$ °C para o carvão ativado calcinado – CAC.....	186
Figura 78. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 84,57$ mg/L e $25$ °C para o carvão ativado calcinado – CAC.....	186
Figura 79. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 143,55$ mg/L e $25$ °C para a fibra de carbono.....	187
Figura 80. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 307,25$ mg/L e $25$ °C para a fibra de carbono.....	187
Figura 81. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 146,46$ mg/L e $35$ °C para a fibra de carbono.....	188
Figura 82. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 143,55$ mg/L e $25$ °C para a fibra de carbono.....	188
Figura 83. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 307,25$ mg/L e $25$ °C para a fibra de carbono.....	189
Figura 84. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 146,46$ mg/L e $35$ °C para a fibra de carbono.....	189

Figura 85. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Freundlich com $C_0 = 143,0$ mg/L e $25$ °C para a fibra de carbono oxidada – FCO .....	190
Figura 86. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com $C_0 = 143,0$ mg/L e $25$ °C para a fibra de carbono oxidada – FCO .....	190
Figura 87. Efeito da salinidade na remoção de óleo pelos adsorventes fibra de carbono - FC e carvão ativado – CA.....	196
Figura 88. Efeito da variação de pH na remoção de óleo pelos adsorventes fibra de carbono - FC e carvão ativado – CA.....	197
Figura 89. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo diesel S-50 na emulsão óleo/água sem adição de adsorvente .....	200
Figura 90. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo diesel S-50 na emulsão óleo/água com adição de adsorvente (carvão ativado) após 30 minutos.....	201
Figura 91. Curva de ruptura da adsorção de óleo diesel com carvão ativado.....	204
Figura 92. Aspecto da coluna de adsorção em leito fixo antes e após a saturação com óleo.....	205
Figura 93. Aspecto da emulsão oleosa após a saturação do leito fixo .....	205

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo.....	40
Tabela 2. Hidrocarbonetos parafínicos e propriedades físicas .....	41
Tabela 3. Hidrocarbonetos parafínicos encontrados no petróleo .....	42
Tabela 4. Algumas estruturas de hidrocarbonetos naftênicos encontrados no petróleo.....	42
Tabela 5. Algumas estruturas de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo .....	43
Tabela 6. Algumas estruturas dos compostos sulfurados encontrados no petróleo.....	45
Tabela 7. Limites médios mensais e máximos diários para o descarte de óleos e graxas .....	49
Tabela 8. As frações da destilação do petróleo e aplicações comerciais. ....	55
Tabela 9. Composição em (% de volume) de hidrocarbonetos no óleo diesel. ....	56
Tabela 10. Propriedades físico-químicas do óleo diesel S-50 .....	58
Tabela 11. Exemplos de números de spin (I) para determinados núcleos ..	60
Tabela 12. Métodos de emulsionamento e as energias inseridas, tipo de processo, e a formação de gotícula $G = \text{gravidade}$ , $T = \text{turbulência}$ , $C = \text{Cisalhamento}$ .....	63
Tabela 13. Características do amianto crisotila.....	70
Tabela 14. Propriedades químicas e físicas da fibra crisotila.....	73
Tabela 15. Propriedades das fibras de crisotila e os usos como produtos industriais .....	74
Tabela 16. Características de carvão ativado .....	76
Tabela 17. Propriedades físicas da fibra de carbono (PAN).....	78
Tabela 18. Regiões de absorção no IV de algumas ligações químicas.....	85
Tabela 19. Propriedades texturais* dos adsorventes .....	87
Tabela 20. Valores obtidos da curva de calibração .....	120
Tabela 21. Ensaios realizados para análise da precisão através da determinação com coeficiente de Variação (CV, %). .....	126
Tabela 22. Recuperações alcançadas para concentrações avaliadas com a metodologia aplicada.....	127
Tabela 23. Limites de Detecção e Quantificação para análise do Teor de Óleos e Graxas. ....	128
Tabela 24. Parâmetros cinéticos para crisotila 144,01 mg/L a 25 °C.....	129
Tabela 25. Parâmetros cinéticos para crisotila a 35 °C e 144,20 mg/L.....	136
Tabela 26. Parâmetros cinéticos para crisotila calcinada a 25 °C e	

143,0 mg/L.....	138
Tabela 27. Parâmetros cinéticos (pseudo-segunda ordem) para crisotila (C) e crisotila calcinada (CC).....	141
Tabela 28. Parâmetros cinéticos para carvão ativado a 25 °C e $C_0 = 84,01$ mg/L.....	141
Tabela 29. Parâmetros cinéticos para carvão ativado a 35 °C e $C_0 = 82,22$ mg/L.....	145
Tabela 30. Parâmetros cinéticos para carvão ativado a 25 °C e $C_0 = 121,54$ mg/L.....	148
Tabela 31. Parâmetros cinéticos para carvão ativado calcinado a 25 °C e $C_0 = 84,57$ mg/L.....	151
Tabela 32. Parâmetros cinéticos (pseudo-segunda ordem) para carvão ativado e carvão ativado calcinado (CAC).....	154
Tabela 33. Parâmetros cinéticos para fibra de carbono a 25 °C e 143,55 mg/L.....	155
Tabela 34. Parâmetros cinéticos para carvão ativado calcinado a 25 °C e $C_0 = 84,57$ mg/L.....	159
Tabela 35. Parâmetros cinéticos para fibra de carbono 25 °C e 251,96 mg/L.....	163
Tabela 36. Parâmetros cinéticos para fibra de carbono oxidada- FCO a 25 °C e 143,16 mg/L.....	166
Tabela 37. Parâmetros cinéticos (pseudo-segunda ordem) para fibra de carbono – FC e fibra de carbono oxidada- FCO.....	168
Tabela 38. Dados experimentais de isoterma de adsorção com carvão ativado na temperatura de 25°C e $C_0 = 78$ mg/L.....	169
Tabela 39. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para o carvão ativado a 25 °C e $C_0 = 78,0$ mg/L para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	170
Tabela 40. Dados experimentais de isotermas de adsorção para o carvão ativado calcinado – CAC a 25° C e $C_0 = 78,0$ mg/L.....	172
Tabela 41. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para o carvão ativado calcinado – CAC a 25 °C e $C_0 = 78,0$ mg/L para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	173
Tabela 42. Dados experimentais de isotermas de adsorção para a fibra de carbono a 25 °C e 0,03 g de fibra.....	175
Tabela 43. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para a fibra de carbono a 25 °C e 0,03 g para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.....	176

Tabela 44. Dados experimentais de isotermas de adsorção para a fibra de carbono Oxidada – FCO a 25 °C e 0,03 g de FCO.....	178
Tabela 45. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para a fibra de carbono Oxidada – FCO a 25 °C e 0,03 g para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin .....	179
Tabela 46. Parâmetro de isotermas de adsorção para diferentes adsorventes na remoção de óleos .....	181
Tabela 47. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para o carvão ativado utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir .....	191
Tabela 48. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para o carvão ativado utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich .....	191
Tabela 49. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para o carvão ativado calcinado – CAC utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir .....	192
Tabela 50. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para o carvão ativado calcinado – CAC utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich .....	192
Tabela 51. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para a fibra de carbono utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir .....	192
Tabela 52. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para a fibra de carbono utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich.....	193
Tabela 53. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para a fibra de carbono oxidada - FCO utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir.....	193
Tabela 54. Valores de $k_p \times a_p$ obtidos através das simulações para a fibra de carbono oxidada – FCO utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich .....	193
Tabela 55. Testes-F para variância residual. ....	195
Tabela 56. Percentuais de Adsorção de Dessorção de óleo diesel com carvão ativado .....	199
Tabela 57. Percentuais de Adsorção de Dessorção de óleo diesel com fibra de carbono.....	199
Tabela 58. Dados experimentais de adsorção de óleo diesel em coluna de leito fixo .....	203





## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno
CDCl <sub>3</sub>	clorofórmio deuterado
GPa	gigapascal
KHz	kilohertz
lb	libra
MHz	megahertz
MPa	megapascal
μm	micrometros
mg	miligramas
mL	mililitro
mm	milímetros
nm	nanômetros
ppm	parte por milhão
kcal	quilocalorias
RMN	ressonância magnética nuclear
rpm	rotações por minuto
TMS	tetrametilssilano
LD	Limite de Detecção (mg/L)
LQ	Limite de Quantificação (mg/L)



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	angstrom
$\delta$	deslocamento químico
$^{\circ}\text{C}$	grau Celsius
K	Kelvin
$\Omega$	ohm
$s$	desvio padrão (adimensional ou L/mg)
$CV$	coeficiente de variação (%)
RSD	estimativa do desvio padrão relativo (%)
$S$	média dos coeficientes angulares (L/mg)
$q_e$	quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg/g)
$q_t$	quantidade de soluto adsorvida no tempo $t$ (mg/g)
$k_1$	constante de velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem (L/h)
$k_2$	constante de velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem (g/mg.h)
$C_e$	concentração de adsorbato na solução no equilíbrio (mg/L)
$K_L$	quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (L/mg)
$q_m$	capacidade máxima de adsorção ou a capacidade de cobertura do adsorbato em uma monocamada (mg/g)
$K_f$	constante de equilíbrio de Freundlich que indica a capacidade adsortiva (L/mg)
$n$	constante de Freundlich indicativa da afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente (adimensional)
$B$	constante relacionada à $b$ , $R$ e $T$ ( $\text{mol}^{-1}$ )
$b$	calor de adsorção (J)
$R$	constante universal dos gases (8,314462 J/K.mol)
$A_t$	constante de equilíbrio de ligação (L/mg)
T	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ou K)
V	volume da solução oleosa (L)
W	massa de carvão ativado ou fibra de carbono utilizado (g)
$C_b$	concentração de óleo na fase líquida (mg/L)
$\langle q \rangle$	concentração média de óleo na fase sólida (mg/g)

$D_{h,j}$	coeficiente de difusividade homogênea dentro da partícula das $j$ espécies ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$r$	distância em relação ao plano de simetria (cm)
$k_{p,j}$	coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies $j$ (cm/s),
$a_p$	área específica da partícula ( $1/\text{cm}$ )
$\tau_{d,j}$	constante de tempo para difusão das espécies na partícula (s)
$q_j$	concentração de equilíbrio na fase sólida (mg/g)
$R$	metade da espessura das placas finas (cm)
$R^2$	coeficientes de correlação (adimensional)
$S_{BET}$	área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$V_p$	volume de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$d_p$	diâmetro de poros (nm)
$C_0$	concentração inicial de óleo diesel (mg/L)
$S_R^2$	variância ( $\text{mg}/\text{L})^2$
$A_0$	Absorbância inicial (adimensional)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>33</b>
1.1.	CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO.....	33
1.2.	OBJETIVOS.....	35
1.2.1.	Objetivo geral.....	35
1.2.2.	Objetivos específicos.....	35
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>37</b>
2.1.	PETRÓLEO.....	37
2.1.1.	Água produzida.....	38
2.2.	METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE ÓLEOS E GRAXAS.....	50
2.3.	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	51
2.3.1.	Seletividade.....	52
2.3.2.	Linearidade.....	52
2.3.3.	Precisão.....	53
2.3.4.	Sensibilidade.....	53
2.3.5.	Limite de detecção e quantificação.....	53
2.3.6.	Exatidão.....	54
2.4.	ÓLEO DIESEL.....	54
2.5.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLAR - RMN.....	59
2.6.	EMULSÃO OLEOSA.....	61
2.6.1.	Determinação da distribuição do tamanho de partículas de óleo.....	64
2.6.2.	Estabilidade da emulsão oleosa.....	64
2.7.	TRATAMENTOS EXISTENTES.....	64
2.7.1.	Tratamento físico.....	66
2.7.1.1.	Adsorção e Adsorventes.....	67
2.7.1.1.1.	Crisotila.....	71
2.7.1.1.2.	Carvão ativado.....	71
2.7.1.1.3.	Fibra de carbono.....	81
2.8.	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	87
2.8.1.	Infravermelho.....	87
2.8.2.	Área Superficial (BET –Brunauer-Emmett-Teller).....	87
2.8.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	88
2.9.	EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	88
2.10.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	91
2.10.1.	Isoterma de Langmuir.....	91
2.10.2.	Isoterma de Freundlich.....	92

2.10.3.	Isoterma de Temkin.....	92
2.11.	REGENERAÇÃO (DESSORÇÃO) E DESSORVENTES	93
2.12.	MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	94
2.13.	MODELAGEM MATEMÁTICA DO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	97
2.14.	COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	97
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>101</b>
3.1.	ÓLEO DIESEL E REAGENTES .....	101
3.2.	ADSORVENTES .....	101
3.2.1.	Crisotila .....	101
3.2.2.	Carvão ativado .....	101
3.2.3.	Fibra de Carbono .....	101
3.3.	PREPARO DOS ADSORVENTES .....	101
3.3.1.	Crisotila .....	102
3.3.2.	Carvão ativado .....	102
3.3.3.	Fibra de carbono .....	102
3.4.	MODIFICAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	102
3.4.1.	Calcinação .....	102
3.4.2.	Oxidação .....	102
3.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	103
3.5.1.	Infravermelho .....	103
3.5.2.	Área Superficial - BET .....	103
3.5.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	103
3.6.	CURVA DE CALIBRAÇÃO .....	103
3.7.	PREPARO DAS EMULSÕES .....	104
3.7.1.	Determinação da distribuição do tamanho das partículas.	105
3.7.2.	Estabilidade da emulsão oleosa .....	106
3.8.	ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS .....	106
3.8.1.	Validação da metodologia de análise do teor de óleos e graxas .....	107
3.8.1.1.	Seletividade .....	107
3.8.1.2.	Curva de calibração e Linearidade .....	107
3.8.1.3.	Precisão .....	107
3.8.1.4.	Sensibilidade .....	107
3.8.1.5.	Exatidão .....	108
3.8.1.6.	Limites de detecção e quantificação .....	108
3.9.	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO .....	108
3.9.1.	Efeito da salinidade .....	109
3.9.2.	Efeito do pH .....	109

3.10.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	110
3.11.	DESORÇÃO.....	110
3.12.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE 1H.....	111
3.13.	SIMULAÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	111
3.14.	COLUNA DE ADSORÇÃO.....	111
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>113</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	113
4.1.1.	Infravermelho.....	113
4.1.1.1.	Crisotila.....	113
4.1.1.2.	Crisotila calcinada - CC.....	114
4.1.1.3.	Carvão ativado.....	115
4.1.1.4.	Carvão ativado calcinado - CAC.....	116
4.1.1.5.	Fibra de carbono.....	117
4.1.1.6.	Fibra de carbono oxidada - FCO.....	118
4.1.2.	Análise textural pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	120
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....	121
4.2.	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	125
4.2.1.	Seletividade.....	125
4.2.2.	Curva de calibração e Linearidade.....	126
4.2.3.	Precisão.....	127
4.2.4.	Sensibilidade.....	128
4.2.5.	Exatidão.....	128
4.2.6.	Limites de detecção e quantificação.....	129
4.3.	DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	129
4.4.	ESTABILIDADE DA EMULSÃO OLEOSA.....	132
4.5.	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	134
4.5.1.	Crisotila.....	134
4.5.2.	Avaliação crisotila calcinada - CC.....	139
4.5.3.	Carvão ativado.....	142
4.5.4.	Carvão ativado calcinado - CAC.....	151
4.5.5.	Fibra de Carbono.....	155
4.5.6.	Fibra de carbono oxidada - FCO.....	166
4.6.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	169
4.6.1.	Carvão ativado.....	169

4.6.2.	Carvão ativado calcinado - CAC .....	173
4.6.3.	Fibra de Carbono .....	176
4.6.4.	Fibra de carbono oxidada - FCO .....	179
4.7.	MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	182
4.7.1.	Carvão ativado .....	182
4.7.2.	Carvão ativado calcinado - CAC .....	186
4.7.3.	Fibra de Carbono .....	187
4.7.4.	Fibra de carbono oxidada - FCO .....	189
4.8.	EFEITO DA SALINIDADE .....	195
4.9.	EFEITO DO pH.....	197
4.10.	DESSORÇÃO .....	198
4.11.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN 1H.....	200
4.12.	EXPERIMENTO EM COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	202
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>207</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>211</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>223</b>



# 1 INTRODUÇÃO

A distribuição de água doce no mundo tem se agravado a cada década que passa devido ao aumento do consumo industrial frente à agricultura e ao uso doméstico. Em termos mundiais, o uso industrial já é bem maior que o doméstico. Além disso, após os processos, ocorre a geração de efluentes, água contaminada que, muitas vezes, são descartadas nos mesmos mananciais de fornecimento. O uso doméstico contribui através do desperdício e mau uso de água potável. Esses fatores associados são responsáveis pelos problemas de disponibilidade dos recursos hídricos (LIBÂNIO, 2010).

A preocupação não se deve ater apenas às águas doces. Devido a problemas de escassez, países europeus e do oriente médio estão utilizando a água do mar para uso doméstico após passar pelo processo de dessalinização.

Os motivos acima destacados resultam em preocupação por parte da população e autoridades em geral no diz respeito ao abastecimento de água. Os setores agrícola e industrial da economia também têm dado maior importância para o tratamento adequado do efluente gerado prévio ao descarte, bem como para o reuso dessa água em outros processos dentro da própria indústria ou até para irrigação.

A indústria do petróleo utiliza muita água e gera muitos efluentes. O Brasil aumentará ainda mais suas reservas com a reserva do pré-sal e, por consequência, aumentará o consumo de água e descarte de efluentes. Os benefícios advindos de produtos derivados de petróleo na sociedade atual são bem conhecidos, mas vinculado ao desenvolvimento existem consequências negativas como a poluição, que precisa ser minimizada.

## 1.1. CONTRIBUIÇÃO DO TRABALHO

O processo de exploração do petróleo gera um efluente conhecido pelo termo técnico de água produzida. Esse efluente é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos que devido à toxicidade, está diretamente ligado às questões ambientais que são cada vez mais importantes.

Na atualidade, muitos pesquisadores estão trabalhando para tentar resolver o problema, visando à redução máxima dos contaminantes presentes e possibilitando a devolução da água para o mar, o reuso para

certas atividades e reciclo. Evidentemente para que ocorram essas alternativas, saber os limites dos poluentes químicos estabelecidos pelas legislações é fundamental.

Para respeitar todas as questões acima mencionadas, os tratamentos aplicados são físico-químicos, químicos e biológicos. As plataformas em alto mar têm espaço reduzido para instalação de determinadas tecnologias. Por isso, o que tem se almejado é a otimização de tecnologias físico-químicas que sejam compactas ou tratamentos químicos. Além disso, o que se sugere é a combinação de tecnologias para se atingir os objetivos. Uma das maiores dificuldades encontradas pelos tratamentos usuais, e talvez a principal no momento, é a remoção não só das películas formadas pelo óleo, como também de gotas de óleo de tamanho reduzido. Uma dessas possibilidades é a utilização de processo de adsorção.

Os processos adsorptivos removem uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Além disso, essa técnica, que já é bem conhecida da literatura, demonstra bons indicativos para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos e partículas de óleo menores. Outras vantagens são o pouco espaço para a utilização desse processo, normalmente em colunas e a possibilidade de combinação com outros tratamentos.

Uma boa variedade de materiais naturais e sintéticos é usada para este fim. Mas a pesquisa de novos materiais é crescente devido à busca por materiais de baixo custo, fácil disponibilidade, condições adequadas de logística de transporte, destino ecológico após o uso, maior eficiência, elevada capacidade de dessorção e possibilidade para aplicação em colunas de adsorção.

Por todos os motivos acima apresentados, este trabalho visa à aplicação de materiais inovadores, como fibra de carbono, crisotila e outro já conhecido, o carvão ativado, modificados superficialmente ou não, para a remoção de óleo diesel, servindo como possibilidade para retirada também de diversos poluentes petrolíferos encontrados na água produzida ou de outros derivados do petróleo, como a gasolina e óleos lubrificantes.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Objetivo geral

Análise da eficiência de remoção de óleo de emulsões óleo/água utilizando os adsorventes crisotila, carvão ativado, fibra de carbono e funcionalização dos mesmos por diferentes tratamentos físico-químicos.

O óleo diesel S-50 foi escolhido para o preparo do efluente sintético, pois apresenta uma grande quantidade de hidrocarbonetos do petróleo, possui menos compostos voláteis do que a gasolina e uma boa viscosidade para formação da emulsão utilizando agitação mecânica.

### 1.2.2. Objetivos específicos

- 1) Estudo dos adsorventes, estruturas químicas, tratamentos possíveis para a alteração de grupos funcionais nas superfícies dos adsorventes, o que se chamou de funcionalização;
- 2) Caracterização dos materiais adsorventes antes e após a funcionalização;
- 3) Avaliação das características das emulsões obtidas (determinação de tamanho de partícula e estabilidade);
- 4) Estudo das cinéticas de adsorção para os diferentes adsorventes. Determinação do tempo de equilíbrio e determinação da taxa de remoção dos compostos presentes no óleo diesel S-50. Verificação de ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos conhecidos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem;
- 5) Determinação da influência da variação de parâmetros experimentais nas cinéticas de adsorção, como concentração inicial de óleo diesel, temperatura, pH, salinidade, entre outros.
- 6) Obtenção das isotermas de adsorção e verificação de ajustes dos dados experimentais aos modelos de isotermas conhecidos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Determinação das capacidades máximas de adsorção;

- 7) Estudos de viabilidade de dessorção;
- 8) Modelagem e simulação do fenômeno de transferência de massa utilizando a formulação força motriz linear (LDF da sigla em inglês) utilizando os dados cinéticos e termodinâmicos;
- 9) Experimentos em coluna de adsorção em leito fixo.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma das principais fontes de energia, tanto no contexto mundial como no nacional. No mundo, as fontes de energia são advindas, principalmente, de recursos não renováveis, como o carvão mineral, o gás natural, a energia nuclear e o petróleo. No Brasil, mesmo com uma maior possibilidade do uso de recursos naturais para o uso como fontes de energia renováveis, o petróleo tem um papel preponderante.

A maior importância do petróleo tem relação com o uso energético, mas o espaço na economia também é conquistado pelos inúmeros produtos fabricados com compostos derivados. Esses produtos são parafinas, tintas, componentes eletrônicos, vários produtos químicos, cordas para instrumentos musicais, fios de nylon, resinas e solventes, fertilizantes e defensores agrícolas. Tais produtos são muito consumidos por apresentarem muitos benefícios à sociedade atual.

Para a formação do petróleo, ou melhor, dos hidrocarbonetos que constituem o petróleo, é necessária a deposição de matéria orgânica (restos de animais, vegetais, etc.), formando uma grande camada de sedimentos. Para se atingir essa transformação química são necessários muito tempo, cerca de 40 milhões de anos, e outras condições, como a presença de microrganismos, altas temperaturas e pressões. Por outro lado, a teoria abiótica sobre a formação do petróleo diz que o petróleo é formado a partir de hidrocarbonetos estáveis encontrados nas profundezas da terra, a teoria abiótica.

O petróleo é encontrado na natureza impregnado em rochas sedimentares e como essas são permeáveis, permitem o escoamento, ou seja, o óleo se desloca para o interior da crosta terrestre. Mas quando o óleo é retido em rochas impermeáveis, são formadas as jazidas, sendo possível de ser encontrado e explorado em terra “*onshore*” e no mar “*offshore*”.

Para exploração do óleo são realizados estudos para localização com satélites, avaliações sísmicas dos locais e são feitas perfurações para verificação de profundidade.

Os hidrocarbonetos são responsáveis por 90% da constituição do petróleo.

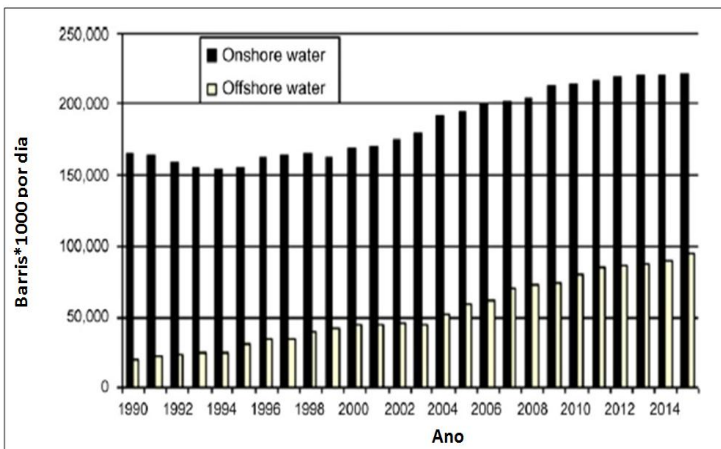
### 2.1.1. Água produzida

O processo de exploração *offshore* de petróleo, no Brasil, teve seu início no ano de 1966 com a construção da primeira plataforma de perfuração de petróleo, a PETROBRAS I. A retirada era feita à profundidade de operação de até 30 metros, mas foi entre 1967 e 1968 que maiores alcances no mar foram atingidos (GAUTO, 2011).

Os processos de exploração e produção de petróleo *onshore* e *offshore* geram petróleo, gás natural e uma grande quantidade de água, conhecida tecnicamente como água produzida, água de processo ou água de produção. A água produzida é resultante da mistura da água salina com os hidrocarbonetos do óleo. O volume de água produzida se aproxima de 80%, alcançando em certos casos até 90% do volume total da mistura de água e petróleo. O aumento na produção de água tem relação com o tempo de exploração do campo petrolífero ou maturação do campo. A água pode estar presente no reservatório que deu origem ao petróleo ou injetada durante a obtenção de petróleo (água de formação). A presença em maior ou menor quantidade depende da geologia local.

A Figura 1 apresenta um indicativo do volume de água produzida até 2015 tanto para plataformas em terra ou *onshore* como também em plataformas no mar ou *offshore*.

Figura 1. Volume de água produzida nas plataformas *onshore* e *offshore*.



Fonte: AHMADUN et al. (2009).

O processo de obtenção do petróleo ocorre com a perfuração dos poços e, caso se o óleo não venha à superfície de forma espontânea, artificios devem ser utilizados. A injeção de água ou gás é um recurso usual, ou seja, a água é injetada para auxiliar na retirada do petróleo. A injeção mantém a pressão dos reservatórios durante os processos e contribui para o volume total resultante (ALKHUDHIRI, DARWISH e HILAL, 2013).

O petróleo deve passar pelo dessalgador antes de entrar na torre de destilação nas refinarias. Os objetivos são a remoção de sais, sedimentos e água. Portanto, a água é gerada em grande quantidade e necessita de um tratamento adequado antes do seu descarte ou até mesmo a sua reutilização (NEFF, 2002; HOSSEINI et al., 2012).

A água produzida tem uma composição química variada e complexa. As condições geológicas, a idade e a posição do campo produtor influenciam na composição.

De acordo com Yang e Nel (2006), o óleo total é um dos constituintes da água produzida e está subdividido da seguinte maneira:

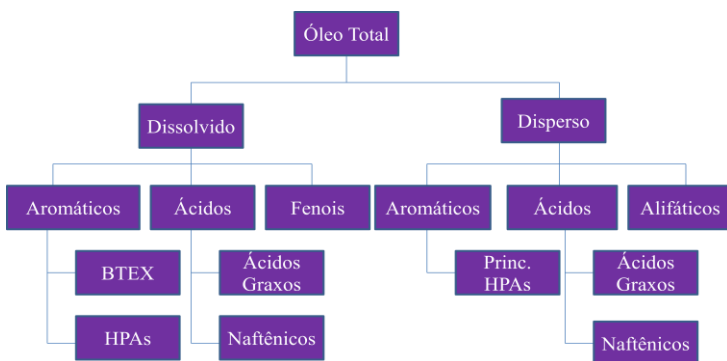
- Óleo disperso: é o óleo encontrado na água produzida na forma de pequenas gotas. Essas gotas são da ordem de submicrômetros a centenas de micrômetros. O óleo disperso pode conter hidrocarbonetos poliaromáticos, conhecidos pela sigla (HPAs), hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados de cadeia longa (alcanos, alcenos e alcinos);
- Óleo dissolvido: é o óleo encontrado na água produzida na forma dissolvida. O óleo dissolvido é constituído basicamente por hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) denominados de BTEX e naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno (NFD), hidrocarbonetos alifáticos de baixo peso molecular.

Além desses, os (hidrocarbonetos poliaromáticos) HPAs, que são parcialmente solúveis, podem estar presentes na forma dissolvida na água. Na maioria dos casos, os compostos fenólicos fazem parte da composição. Os ácidos orgânicos constituem óleo dissolvido, exceto quando as amostras de água produzida são acidificadas e, por este

motivo, muitos desses ácidos são convertidos de solúveis em água (dissolvido) para solúveis em óleo (disperso).

A Figura 2 apresenta a composição do óleo total presente na água produzida.

Figura 2. Óleo total presente na água produzida.



Fonte: YANG e NEL, (2006).

A água produzida, por ser originada no processo de retirada de petróleo, ou seja, se trata de um contato entre água e o petróleo, tem a parte oleosa com composição elementar semelhante ao petróleo, como se observa na Figura 2. A composição do óleo presente na água produzida pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo.

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,3

Fonte: SPEIGHT, 2001.



O petróleo que acaba se misturando com a água produzida, como é mostrado na Tabela 1, traz em sua composição grandes quantidades de carbono e hidrogênio. Esses átomos formam os diversos hidrocarbonetos, como se pode observar na Figura 2.

Tabela 2. Hidrocarbonetos parafínicos e propriedades físicas.

Nome	Fórmula	PF (°C)	PE (°C)	Estado Físico (CNTP)
Metano	CH <sub>4</sub>	-183	-162	GASOSO
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-172	-89	
n-Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-18	-42	
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-135	-0,5	
n-Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-130	36	LÍQUIDO
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-94	69	
n-Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-91	98	
n-Octano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	57	126	
n-Nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-54	151	
n-Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-30	174	
n-Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-26	196	
n-Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-10	216	
n-Tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-6	236	
n-Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	6	254	
n-Pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10	271	
n-Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18	287	
n-Heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	22	302	
n-Octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28	317	
n-Nonadecano	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	32	330	
n-Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	36	344	

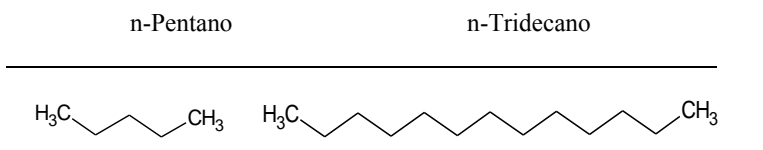
Fonte: FARAH, 2013.

A presença dos parafínicos no petróleo varia com o tipo de óleo cru e são encontrados em frações mais leves do óleo cru. A Tabela 2

apresenta exemplos hidrocarbonetos parafínicos e suas constantes físicas e a Tabela 3 a estrutura desses hidrocarbonetos.

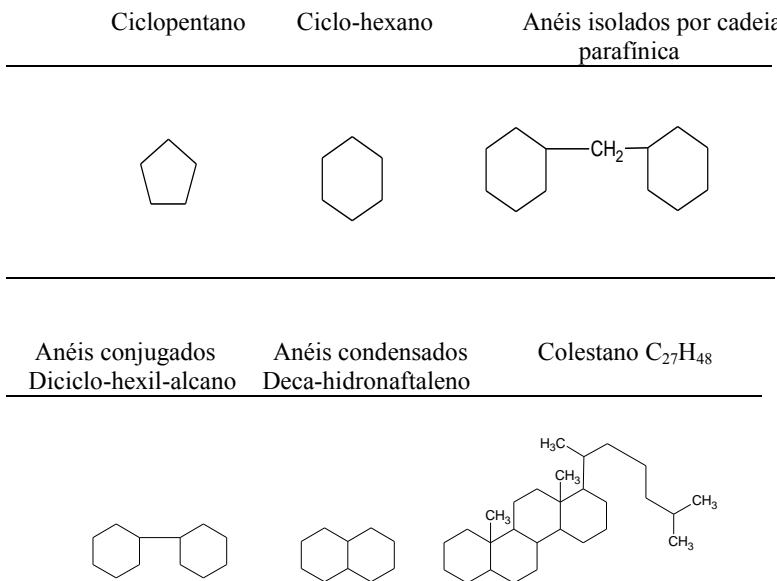
Os hidrocarbonetos com cadeias fechadas, cicloalcanos ou naftênicos, têm fórmula geral  $C_nH_{2n}$ . Os naftênicos são encontrados em frações leves e médias do óleo cru. Algumas das estruturas de naftênicos do petróleo se encontram na Tabela 4.

Tabela 3. Hidrocarbonetos parafínicos encontrados no petróleo.



Fonte: FARAH, 2013.

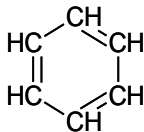
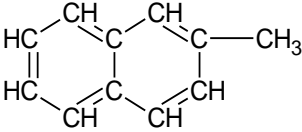
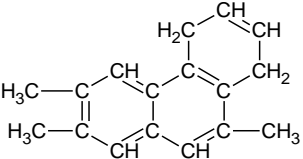
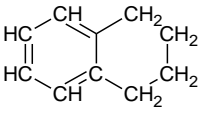
Tabela 4. Estruturas de hidrocarbonetos naftênicos encontrados no petróleo.



Fonte: FARAH, 2013.

Os hidrocarbonetos aromáticos são encontrados em frações mais pesadas do óleo. As suas estruturas contêm um ou mais anéis aromáticos e podem ter as suas estruturas ligadas a estruturas naftênicas e parafínicas. Os compostos poliaromáticos, como anéis isolados, conjugados ou condensados, são encontrados em frações mais pesadas de petróleo. Os aromáticos do petróleo podem ser observados na Tabela 5.

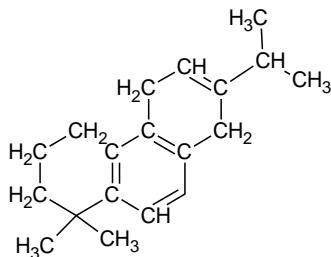
Tabela 5. Estruturas de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo.

Benzeno	Metilnaftaleno
	
Trimetilfenantreno	Tetra-hidronaftaleno
	

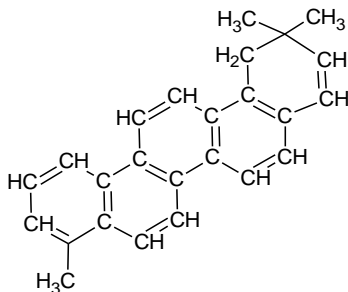
Fonte: (FARAH, 2013).

Tabela 5. Estruturas de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo (continuação).

Dimetil, propil, tetra-hidrofenantreno



Tetra- hidrotrimetilpiceno



Fonte: FARAH, 2013.

Na constituição do petróleo estão presentes compostos com enxofre ou sulfurados. O teor de enxofre normalmente encontrado para petróleo com altos teores, sendo em porcentagem mássica, é de até 8,0 %. Em frações mais leves do petróleo são mais representativos os alquimercaptanos que estão na faixa do GLP e querosene.

Em frações mais pesadas, como a de gasóleos de onde sai o óleo diesel, os sulfurados são chamados de mercaptanos aromáticos, sendo

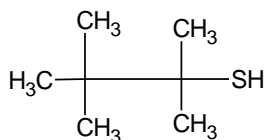
estes, o tiofeno, o benzotiofeno e o dibenzotiofeno. Compostos sulfurados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Estruturas dos compostos sulfurados encontrados no petróleo (*continua*).

---

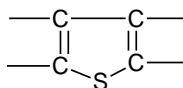
Mercaptanos Aquílicos Primários

---



Tiofenos

---



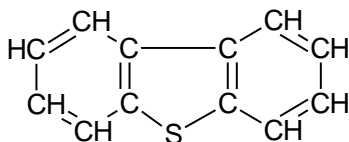
Fonte: FARAHA, 2013

Tabela 6. Estruturas dos compostos sulfurados encontrados no petróleo (*continuação*).

---

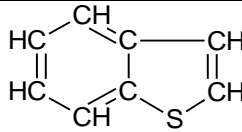
Dibenzotiofenos

---



Benzotiofenos

---



Fonte: FARAH, 2013.

De acordo com Ahmadun (2009), as quantidades de óleo na forma dissolvida ou dispersa e, consequentemente, os tipos de hidrocarbonetos, podem variar e dependem de certos fatores, como a composição do óleo, o pH, a salinidade, o total de sólidos dissolvidos, a razão óleo/água, e outros produtos químicos presentes e compostos que possam auxiliar na estabilidade.

Além dos compostos orgânicos, na água produzida estão presentes sais inorgânicos metais pesados, sólidos, minerais radioativos, microrganismos (bactérias) e gases.

A salinidade é causada, principalmente, pelos íons cálcio e cloreto dissolvidos em teores que vão de abaixo do teor de sais na água do mar até valores muito altos. Além desses, os cátions,  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  e ânions  $SO_4^{-2}$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $HCO_3^-$  também estão presentes e conferem salinidade (HOSSEINI et al., 2012).

Os metais pesados, como citado na Tabela 1, também estão presentes concentrações que podem variar para cada campo produtor. Os metais zinco, ferro, manganês e bário são detectados com mais frequência. Outros, como cromo, chumbo, mercúrio, arsênio e cádmio, podem estar presentes como traços (NEFF, 2002).

Os sólidos, que prejudicam a separação óleo/água nos tratamentos, estão presentes na forma de precipitados, sais, lama, carbonatos, produtos de corrosão e sólidos suspensos gerados durante a perfuração (VEIL et al., 2004).

A radioatividade natural associada às rochas e argilas presente nos reservatórios de petróleo tem sido atribuída a presença dos isótopos do rádio  $^{226}Ra$  e  $^{228}Ra$ . Esses isótopos são derivados do decaimento radioativo do tório e urânio (JEREZ VEGUERIA; GODOY; MIEKELEY, 2002; HOSSEINI et al., 2012).

Na produção de petróleo são adicionados produtos químicos que evitam problemas e favorecem este processo, tais como inibidores de corrosão, biocidas, produtos para quebra de emulsões e antiespumante (AHMADUN et al., 2009).

Os gases presentes são gás carbônico, oxigênio e gás sulfídrico.

Os compostos presentes na água produzida possuem características químicas tóxicas, tornando-a potencialmente poluidora. Além disso, muitos deles estão em elevadas concentrações e, por esses motivos, se descartados sem um prévio tratamento podem afetar irreparavelmente e de forma intensa a vida aquática. Os impactos dependem do local do descarte. Em águas profundas, onde ocorre rápida diluição, os impactos biológicos e de bioacumulação podem ser limitados. Já em pequenos córregos, os impactos podem ser muitos grandes (VEIL et al., 2004).

Os problemas ambientais gerados pela maioria desses poluentes são decorrentes da difícil degradação, características hidrofóbicas, bioacumulativas, estabilidade química, fotoquímica e lenta taxa de biodegradação.

O óleo disperso quando se acumula pode contaminar sedimentos do fundo do oceano, e na superfície interfere nas trocas gasosas. Além disso, prejudica a fotossíntese, impedindo a entrada de energia solar e aumenta a demanda biológica de oxigênio. Os tratamentos mais utilizados removem o óleo disperso quando este se encontra na forma de gotas maiores do que 10  $\mu\text{m}$  (óleo livre). As gotas menores (óleo disperso ou emulsionado) não são separadas e removidas facilmente, interferindo nos posteriores processamentos da água. O óleo emulsionado é um dos principais problemas das indústrias petroquímicas por essa dificuldade de remoção.

As frações de hidrocarbonetos não aromáticos que compõem o óleo disperso são de baixa solubilidade em água e, portanto, menos tóxicas do que a fração de aromáticos presentes no óleo dissolvido (benzeno, por exemplo). Apesar de essas frações serem menos tóxicas, quando se encontram na natureza podem gerar impacto ambiental com relação a formação de película em superfícies (VEIL et al., 2004).

O óleo dissolvido é formado pelos compostos orgânicos solúveis e é de difícil remoção nos tratamentos convencionais. Os efeitos de toxicidade aguda são atribuídos aos aromáticos presentes no óleo dissolvido. Esses compostos químicos orgânicos de alta solubilidade em água são: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX), naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno (MIDDLEDITCH, 1984; VEIL et al., 2004; BONFÁ et al., 2011).

Devido aos impactos ambientais que foram citados, vários países estipularam em suas leis os limites máximos mensais e diários permitidos para o descarte de óleos e graxas na água produzida.

A lei Egípcia, por exemplo, determina que a água não deve conter mais do que 15 mg/L de óleo mensal (OKIEL; EL-SAYED; EL-KADY, 2011). Para a região nordeste do Oceano Atlântico e Mar do Norte, a convenção OSPAR 2006 introduziu a média mensal de 40 mg/L a partir de janeiro de 2007.

Na Austrália, o limite médio diário é de 30 mg/L e 50 mg/L o limite instantâneo. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos define como limite máximo diário 42 mg/L e o limite mensal 29 mg/L. Para países como a China, esses valores são mais restritos e podem chegar a 10 mg/L mensal (AHMADUN et al., 2009).

No Brasil, a resolução CONAMA 393 de 2007 dispõe sobre o descarte contínuo de água de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. A legislação considera a produção de petróleo como uma das fontes da matriz energética brasileira, levando em conta as condições limitantes técnicas e tecnológicas do processo. Essa resolução define os termos relacionados à exploração marítima do petróleo e as questões ambientais diretamente relacionadas. O descarte contínuo em um corpo receptor deve ser monitorado. A concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas deve ser de até 29 mg/L e o valor máximo diário de 42 mg/L (CONAMA, 2007).

A Tabela 7 apresenta esses limites estabelecidos para os principais países produtores.



Tabela 7. Limites médios mensais e máximos diários para o descarte de óleos e graxas.

Base Legal	Países	Limites
Convenção BARCELONA	Albânia, Argélia, França (Mediterrâneo), Grécia, Líbano, Líbia, Mônaco, Marrocos, Espanha (Mediterrâneo), Síria, Turquia, Iugoslávia	Médio 40 mg/L Máximo 100 mg/L
Convenção KUWAIT	Bahrein, Iran, Iraque, Kuwait, Catar, Omã, Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos	Médio 40 mg/L Máximo 100 mg/L
Convenção OSPAR	Bélgica, Dinamarca (Mar do Norte), Finlândia (Mar do Norte), França (Mar do Norte), Alemanha (Mar do Norte), Holanda, Noruega, Portugal, Espanha (Mar do Norte), Suécia (Mar do Norte), Reino Unido	Médio 40 mg/L
Lei Governamental Act RSC 1987	Canadá	Médio 40 mg/L Máximo 80 mg/L
Convenção HELCOM	Dinamarca (Mar Báltico), Estônia, Finlândia (Mar Báltico), Alemanha (Mar Báltico), Lituânia, Polônia, Rússia (Mar Báltico), Suécia (Mar Báltico)	Médio 15 mg/L Máximo 40 mg/L
Lei Governamental 40 CFR 435 (USEPA)	Estados Unidos	Médio 29 mg/L Máximo 42 mg/L
Lei Governamental CONAMA 393 2007	Brasil	Média 29 mg/L Máximo 42 mg/L

Fonte: CONAMA (2007); VEIL (2004); LEE e NEFF (2011) USEPA (2015).

## 2.2. METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE ÓLEOS E GRAXAS

A determinação das quantidades dos constituintes da água produzida é feita por diferentes métodos analíticos. O controle do descarte contínuo da água produzida não só pela legislação brasileira como pelas leis de todos os exploradores de petróleo é muito importante como meio de avaliação do processo.

O monitoramento é feito através da análise do Teor de Óleos e Graxas – TOG e deve obedecer ao padrão de emissão estabelecido nas legislações descritas anteriormente. Esta medida tem relação com a identificação e quantificação não só de uma molécula, mas sim com uma mistura dos hidrocarbonetos e outras moléculas orgânicas que apresentem em suas estruturas além dos átomos de carbono e hidrogênio, os átomos de nitrogênio e enxofre.

Algumas metodologias foram testadas, adaptadas ou desenvolvidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da PETROBRAS (CENPES) para determinação do TOG. A gravimetria, cromatografia gasosa, infravermelho, fluorescência em UV e absorção molecular são as técnicas mais utilizadas.

A técnica por infravermelho (padrão ASTM D3921) se baseia na extração desses hidrocarbonetos para uma fase orgânica utilizando solventes orgânicos apolares, seguida da medida no espectrômetro na faixa de absorção de 3000 a 2900  $\text{cm}^{-1}$  (onde são observadas as ligações dos grupos C-H). Quando a verificação da quantidade de óleo deve ser rápida, como no caso de experimentos de adsorção, este equipamento, pela qualidade dos resultados e praticidade, vem sendo amplamente usado por meio de um equipamento (Infracal TOG/THP Analisador).

A cromatografia gasosa vem se destacando na medida do teor de óleos e graxas e a análise é feita através da identificação e quantificação do Total de Hidrocarbonetos Presentes (THP) naquele extrato orgânico. O extrato é injetado no equipamento que faz a separação, os picos de cada molécula são integrados e a área que resulta é comparada a padrões com concentrações já previamente conhecidas.

A resolução CONAMA 393, de 8 de agosto de 2007 estabelece o método gravimétrico para a medição de TOG (BRASIL, 2007). Este método é adaptado da norma EPA 1664 ou pelo padrão ASTM D4281. O método determina a massa dos compostos extraídos por solvente, fornece bons resultados, mas é tecnicamente muito demorado e pouco prático.

Na absorção molecular ou colorimetria, um fotômetro com comprimento de onda variado pode ser utilizado para quantificar a maioria de amostras de óleos crus em extratos de um solvente apolar (HENDERSON et al., 1999). Os solventes normalmente aplicados são o hexano e o clorofórmio, sendo que o método com clorofórmio tem a vantagem de que a fração de interesse a ser drenada fica embaixo da fase aquosa facilitando a manipulação e diminuindo a possibilidade do erro. Este método é considerado prático para o uso em campo, pois os colorímetros são disponíveis, permitem a leitura no comprimento de onda desejado, são robustos e de fácil calibração. O método é eficiente com obtenção rápida de resultados e, desta forma, mais adequado para ensaios de adsorção e apresentam boa correlação com resultados obtidos por cromatografia gasosa (TELLEZ, NIRMALAKHANDAN e GARDEA-TORRESDEY, 2005).

Evangelho et al. (2002) compararam as diferentes metodologias para teor de óleos e graxas acima mencionadas e fizeram as seguintes observações para a técnica de absorção molecular:

- Os resultados obtidos foram consistentes, puderam ser correlacionados e foram semelhantes àqueles verificados por gravimetria. A gravimetria é a técnica atualmente utilizada para observar se os teores de óleos e graxas estão de acordo como o que está estabelecido, ou seja, cumprindo os padrões da legislação ambiental;
- Esta técnica está em uso nas plataformas, ou seja, existem equipamentos disponíveis e técnicos treinados;
- Simplicidade no uso, obtenção das curvas de calibração;
- Rapidez nos resultados, visto que por se tratar de amostras de óleo diesel, um óleo mais leve, os hidrocarbonetos mais leves podem ser evaporados e outras questões como a estabilidade da emulsão inicial;

### 2.3. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

A validação de uma metodologia analítica tem enorme importância no que tange a credibilidade dos resultados que servirão

posteriormente para tomadas de decisões importantes. A validação das metodologias deve ocorrer em laboratórios diferentes ou, quando o objetivo é científico, como para publicações em periódicos, pode ocorrer apenas no laboratório em que a pesquisa se desenvolve.

No Brasil, os procedimentos a serem seguidos pelos laboratórios são ditados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) e os parâmetros relevantes para validação são: seletividade, faixa linear de trabalho, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010).

### 2.3.1. Seletividade

Segundo Ribani et al. (2004), para se determinar a seletividade, deve-se avaliar a presença de interferentes quando são feitas medidas de compostos de interesse. Dessa forma, uma das maneiras de se avaliar a seletividade de um método é pela análise da matriz isenta da substância de interesse e da matriz com substâncias de interesse com características em comum. Além disso, a seletividade pode ser avaliada com a realização de medidas através de outra técnica específica para determinação das substâncias de interesse, como espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, entre outras.

### 2.3.2. Linearidade

A linearidade pode ser verificada quando um método proposto apresenta resposta diretamente proporcional à concentração numa determinada faixa estudada. Através de uma curva analítica, pode ser obtida uma equação de reta onde a concentração (determinada pela massa) se relaciona com o sinal medido, sendo que para a determinação desta curva devem ser utilizados pelo menos cinco pontos.

A determinação dos coeficientes de regressão linear  $a$  e  $b$  e do coeficiente de correlação  $r$  indica a incerteza na medida dos coeficientes de correlação e a dispersão das medidas experimentais naquela faixa de medidas estudada.

Um coeficiente de correlação para ANVISA deve ser igual a 0,99 e para o INMETRO um valor superior a 0,99 (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010).

### 2.3.3. Precisão

A precisão (Equação 1) é avaliada através do desvio padrão absoluto e nos informa a dispersão entre resultados realizados independentemente com amostras semelhantes.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

Além do desvio padrão absoluto, as outras formas de expressar a precisão são através do intervalo de confiança média e estimativa do desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV), (Equação 2):

$$CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

Quando as amostras estudadas estão em quantidades chamadas macro, o RSD aceito é entre 1 e 2 %. Já para amostras traço ou de impurezas, o RSD aceito é de até 20%.

### 2.3.4. Sensibilidade

A sensibilidade de uma técnica pode ser definida pela inclinação da reta de curva de calibração. Dessa maneira, o que se está analisando em uma curva de calibração do método baseado na espectrofotometria UV/VIS é se uma pequena mudança de concentração do analito prova uma mudança significativa na absorbância. Caso este fato seja confirmado pode-se diferenciar concentrações bem próximas.

### 2.3.5. Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) tem relação com a menor quantidade de um analito que pode ser detectada e não necessariamente quantificada. Uma forma de se avaliar este limite é por meio do cálculo a partir da curva analítica seguinte Equação (3):

$$LD = 3,3 \times \left(\frac{S}{S}\right) \quad (3)$$

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de analito medida e também é calculado com parâmetros da curva analítica pela Equação (4) a seguir:

$$LQ = 10 \times \left( \frac{s}{S} \right) \quad (4)$$

Nestas equações,  $s$  é o desvio padrão do coeficiente angular e  $S$  é a média dos coeficientes angulares obtidos em distintas curvas analíticas.

#### 2.3.6. Exatidão

A exatidão pode ser analisada pela comparação entre os resultados de um ensaio com os resultados de amostras padrão. O ideal é que se utilize pelo menos a triplicata com três concentrações diferentes, conforme recomenda a ANVISA. A avaliação da exatidão pode ser por materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão. Os valores de recuperação aceitos estão entre 70 e 120 % e dependendo da complexidade da amostra até entre 50 e 120 % (RIBANI, et al., 2004).

#### 2.4. ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos com a adição de uma quantidade de biodiesel estabelecida pela ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Os compostos com enxofre, nitrogênio e oxigênio também estão presentes nesse combustível (ANP, 2015). Na Tabela 8 estão as frações obtidas na destilação.

Tabela 8. As frações da destilação do petróleo e aplicações comerciais.

Fração	Faixa de destilação (°C)	Principais aplicações comerciais
Gás combustível	abaixo de -42	Gás combustível; petroquímica
Gás liquefeito do Petróleo	-42 a 0	combustível doméstico e industrial; petroquímica
Nafta leve	30 a 90	gasolina, petroquímica, solvente
Nafta pesada	90 a 170	gasolina, petroquímica
Querosene	170 a 270	QI, QAV, óleo diesel
Gasóleo leve Atmosférico	270 a 320	óleo diesel, óleo de aquecimento
Gasóleo pesado atmosférico	320 a 390	óleo diesel, óleo de aquecimento
Gasóleo leve de vácuo	390 a 420	carga de FCC, óleos básicos lubrificantes, óleo diesel
Gasóleo pesado de vácuo	420 a 550	carga de FCC, óleos básicos lubrificantes
Resíduo de vácuo	acima de 550	óleos combustíveis, óleos básicos lubrificantes, asfaltos

Fonte: FARAH, (2013).

O óleo diesel é produzido na destilação do petróleo. A destilação gera várias frações, como GLP, naftas, querosene, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. O óleo diesel é proveniente das frações querosene, gasóleo atmosférico leve e pesado e gasóleo leve de vácuo.

Essas frações compõem o diesel leve e o diesel pesado, e fazem parte da formulação do diesel. Outras frações complementares são aquelas oriundas do coqueamento retardado e do craqueamento catalítico.

Os hidrocarbonetos presentes nas frações gasóleo do petróleo que estão no óleo diesel são misturas de saturados (parafínicos ou naftênicos), aromáticos, poliaromáticos (HPAs) com cadeia carbônica contendo de 8 a 40 átomos de carbono com ponto de ebulição entre 150 °C e 400 °C (DOBBINS et al., 2006).

Como essa fração do petróleo é destinada ao uso como combustível para motores automotivos de combustão interna a diesel se sabe que a fração que apresenta melhor combustão é a de parafínicos do que a fração de aromáticos naftênicos e olefínicos. A composição média em volume dos hidrocarbonetos do óleo diesel é a definida na Tabela 9.

Tabela 9. Composição de hidrocarbonetos no óleo diesel (% de volume).

Hidrocarbonetos	Média	Máximo	Mínimo
Parafínicos	30	62	15
Naftênicos	45	71	24
Aromáticos Totais	20	45	6
Monoaromáticos	10	18	3
Diaromáticos	12	23	0,5
Triaromáticos	5	14	0,3
Poliaromáticos	0,8	2	0,2

Fonte: FARAH (2013).

A proporção das frações que compõem o óleo diesel depende do processo de refino e é alvo de especificações das leis ambientais (poluentes gerados na queima) e também tem relação com o desempenho do produto e desgaste nos motores (DOBBINS et al., 2006).

As moléculas com enxofre podem causar corrosão e a presença dos mesmos tem relação com o aumento da emissão de particulados. Na presença do oxigênio podem gerar compostos que vão conferir acidez e promover corrosão e com nitrogênio podem atribuir características indesejáveis ao combustível devido a reações de degradação (FARAH, 2013).



Segundo Farah (2013), os diferentes tipos de óleo diesel produzido no Brasil têm relação com as exigências de legislação regionais, bem como para servir aos diversos motores e são os seguintes:

- comum: atende a legislação da ANP e compreende são três tipos de produtos: o S50, o S500. Esses têm diferentes teores de enxofre, definindo, assim, a sua sigla, o S50 tem no máximo 50 mg/kg de enxofre. Os três produtos também têm diferentes densidades, número de cetano (qualidade de ignição) e faixa final de destilação. A partir de janeiro de 2013 o S50 foi totalmente substituído pelo S10 (10 mg/kg de enxofre).
- aditivado: os produtos anteriores com adição de aditivos aos mesmos.
- *Podium*<sup>®</sup>: Produto da PETROBRAS DISTRIBUIDORA com formulação específica de aditivos. O número de cetano é elevado.
- padrão: Utilizado por montadoras, fabricantes de motores e órgãos fiscalizadores para verificação de consumos e emissões de poluentes.

Os produtos usados como aditivos, conforme citado, são biocidas, antiespumantes, melhorador de cetano (qualidade de ignição), lubricidade e dissipador de cargas elétricas. Na Tabela 10 são mostradas as propriedades físico-químicas do óleo diesel S-50.

A Tabela 10 fornece informações, como o pH, a viscosidade e a densidade que serão utilizadas no preparo e para entender as características das emulsões sintéticas.

Tabela 10. Propriedades físico-químicas do óleo diesel S-50.

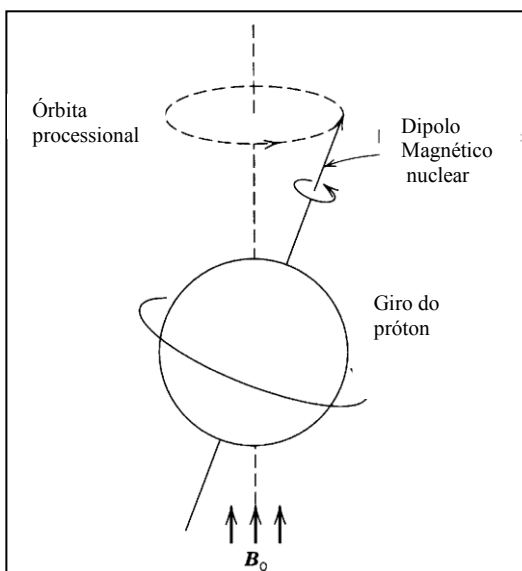
Propriedades	Características
Aspecto	líquido límpido
Odor	característico
pH	não aplicável
Ponto de fusão/ponto de congelamento	não disponível
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	não disponível
Ponto de fulgor	38 °C Mínima; Método NBR 7974
Taxa de evaporação	não disponível
Inflamabilidade	produto inflamável
Densidade	0,82 – 0,85 a 20 °C; Método NBR 7148
Solubilidade	na água: Insolúvel em solventes orgânicos: solúvel
Coefficiente de partição – n-octanol	log kow: 7,22 (dado estimado).
Temperatura de decomposição	400 °C
Viscosidade	2,5 – 5,0 cSt a 40 °C; Método D445/NBR-10441
Faixa de destilação	100 – 400 °C a 101,325 kPa (760 mmHg);

Fonte: PETROBRAS (2011).

## 2.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLAR - RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica analítica baseada na absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência quando uma amostra está sujeita a um campo magnético. Para determinados núcleos com número de spin igual a  $1/2$ , a sua carga gira em torno do eixo com uma distribuição esférica gerando um momento dipolar ao longo do eixo e, por esse motivo, sendo os mais interessantes, como se verifica na Tabela 11. O próton  $^1\text{H}$  e o carbono  $^{13}\text{C}$  apresentam essas características e seus spins nucleares, quando sujeitos a um campo magnético externo, podem assumir duas orientações com níveis diferentes de energia, como se observa na Figura 3.

Figura 3. Representação de um campo magnético aplicado a um próton.



Fonte: SILVERSTEIN e WEBSTER (2000).

Os núcleos são irradiados por uma radiação eletromagnética igual a sua frequência e os spins alinhados no nível de menor energia

passam para o de maior energia e pode-se dizer que os núcleos estão em ressonância.

Tabela 11. Exemplos de números de spin (I) para variados núcleos.

Número de spin (I)	Massa Atômica	Número Atômico	Exemplo de (I)
Metade	ímpar	par ou ímpar	$^1_1\text{H} \left(\frac{1}{2}\right)$ ; $^{13}_6\text{C} \left(\frac{1}{2}\right)$
Inteiro	par	ímpar	$^2_1\text{H} (1)$ ; $^{14}_7\text{N} (1)$
Zero	par	par	$^{12}_6\text{C} (0)$ ; $^{16}_8\text{O} (0)$

Fonte: SILVERSTEIN e WEBSTER (2000).

As técnicas de RMN são ferramentas importantes na determinação de estruturas e, por consequência, na identificação de compostos presentes em amostras. No que diz respeito à elucidação estrutural, uma atribuição de sinais de hidrogênios e carbonos mais completa possibilita a observação de modificações na estrutura, o conhecimento da estereoquímica dos centros quirais existentes e a conformação da molécula no espaço (CARO et al., 2012).

O gráfico da frequência de absorção versus a intensidade do sinal representa o resultado da análise e é conhecido como espectro de RMN. A interpretação dos espectros é feita de acordo com a posição que os núcleos respondem à frequência e ao campo magnético aplicado.

Essa posição é conhecida como deslocamento químico ( $\delta$ ), expresso em partes por milhão (ppm). Os deslocamentos químicos são influenciados pelos diferentes ambientes químicos e correlacionados a um sinal de um núcleo de referência. Para os espectros de hidrogênio, os hidrogênios de referência, ou seja, com deslocamento químico atribuído como zero, pertencem ao composto tetrametilssilano (TMS).

Para realização da análise, a amostra é preparada em um solvente deuterado adequado. Um solvente muito utilizado por apresentar bastante afinidade pelos compostos orgânicos é o clorofórmio deuterado  $\text{CDCl}_3$ . O deslocamento químico para o próton desse solvente é de 7,26 ppm e não deve ser confundido com os sinais do composto analisado.

A aplicação das técnicas de RMN nos estudos de adsorção permite verificar se os sinais de hidrogênios de hidrocarbonetos presentes no petróleo e derivados como o óleo diesel serão removidos. Além disso, pode indicar os compostos preferencialmente adsorvidos por diferentes materiais e quais compostos são removidos do começo até que seja atingido o equilíbrio.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma ferramenta importante para a química orgânica. A sua utilização na análise das estruturas de compostos orgânicos pode ser associada com outras técnicas como infravermelho e espectrometria de massa.

Para a atribuição dos sinais de hidrogênios existem algumas regiões características para os variados ambientes químicos. A escala do deslocamento químico nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  varia normalmente, entre 0 e 15 ppm, dependendo da blindagem (densidade eletrônica) dos hidrogênios. Os hidrogênios aromáticos são observados, normalmente, na faixa entre 6,0 e 9,0 ppm. Os grupos (-CH=) de alcenos com deslocamento químico entre 4,5 e 8,0 ppm. Os grupos (-CH<sub>3</sub>-) e (-CH<sub>2</sub>-) de hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta apresentam deslocamentos químicos entre 0,5 e 2,0 ppm (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). O óleo diesel apresenta hidrogênios parafínicos, naftênicos, olefínicos, aromáticos e poliaromáticos (HPAs).

A aplicação das técnicas de RMN nos estudos de adsorção permite verificar se os sinais de hidrogênios de hidrocarbonetos presentes no petróleo e derivados como o óleo diesel serão removidos com o tempo até que seja atingido o equilíbrio. Além disso, pode indicar a seletividade dos adsorventes, ou seja, quais os tipos de hidrogênios serão preferencialmente removidos. A análise dos espectros permite até a quantificação, como no caso da espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio.

A análise por RMN pode ser utilizada como evidência da remoção dos hidrocarbonetos da emulsão pelo adsorvente carvão ativado através da ausência de sinais de hidrogênios em relação a amostras iniciais de óleo diesel em água.

## 2.6. EMULSÃO OLEOSA

Um dos maiores problemas da indústria petroquímica é o tratamento adequado do óleo que se encontra emulsificado e, muitas

vezes, formando uma dispersão estável na água que é retirada durante a exploração do petróleo.

Emulsão é a dispersão de um líquido em outro líquido imiscível ou fracamente miscível. Uma das fases está finamente dividida, em forma de gotas, e é chamada fase interna ou dispersa e a fase externa é chamada de fase contínua ou meio de dispersão.

As emulsões podem ser formadas por líquido não polar em um líquido polar (emulsão óleo/água: O/A) ou de um líquido polar em um líquido não polar (emulsão água/óleo: A/O). Além disso, são formadas emulsões múltiplas, onde a partícula dispersa já é uma emulsão (A/O/A ou O/A/O).

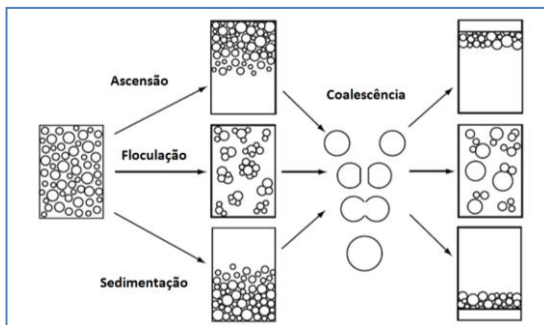
Segundo Daltin (2011), as emulsões são classificadas também com relação ao conteúdo da fase dispersa, sendo abaixo de 20 % as com pouca quantidade de fase interna, de 60 a 70 % com alto conteúdo de fase interna e com conteúdo da fase dispersa acima de 75%.

O comportamento da dispersão está relacionado à sua estabilidade, que é a resistência a mudanças físicas com visualização da separação das fases com o tempo. A estabilidade pode ser atingida pela ação mecânica com agitação intermitente, misturadores de hélice e turbina, homogeneizadores por orifício, moinho coloidal ou adição de emulsionantes. A estabilidade de emulsões depende do tamanho das gotas, da distribuição do tamanho de gotas (DTG), do volume da fase dispersa e fundamentalmente da carga superficial que origina um potencial de repulsão entre as gotas.

Em uma emulsão estável, a coalescência das gotas é impedida por dois mecanismos: repulsão eletrostática e repulsão espacial. Já o aumento do volume da fase dispersa provoca uma diminuição na estabilidade do sistema, devido a uma redução da distância entre as gotas, favorecendo à coalescência (SCHULZ, 2005; DALTIM, 2011).

A quebra da emulsão pode ocorrer depois de um determinado período por todos os fatores comentados que influenciam na sua formação. Os mecanismos de quebra ocorrem devido à diferença de densidade entre as fases interna e contínua e são mostrados na Figura 4, sendo a ascensão mais comum do que a sedimentação e floculação, pois normalmente a emulsão (O/A) tem a fase oleosa ou orgânica menos densa do que a fase contínua.

Figura 4. Os mecanismos de desestabilização de emulsões.



Fonte: HOLMBERG et al., 2002.

O emulsão mecânico depende do tipo de equipamento utilizado, intensidade de agitação e procedimento. Dessa forma, são conhecidos os processos mecânicos que ocorrem durante a formação da emulsão. Esses processos podem ser de gravidade invertida, fluxo laminar e turbulento e cisalhamento (agitação por hélice) conforme demonstrado na Tabela 12.

Tabela 12. Métodos de emulsão e as energias inseridas, tipo de processo, e a formação de gotícula. G = gravidade, T = turbulência, C = cisalhamento.

Método de Emulsão	Energia inserida	Tipo de processo	Formação de gotícula
Agitação intermitente	Baixa	Batelada	G
Agitação mecânica			
Simplex (hélice)	Baixa	Batelada e contínuo	T, C
Rotor (turbina)	Média	contínuo	T, C
Fluxo			
Laminar	Baixa	Contínuo	T
Turbulento	Média	Contínuo	T
Moinho coloidal	Alta	Contínuo	C
Homogeneizador por orifício	Alta	Batelada e contínuo	T, C
Dispensor Ultrassônico	Alta	Batelada e contínuo	T, C

Fonte: (SALAGER; PEREZ-SANCHEZ; GARCÍA, 1996).

No cisalhamento, ocorre a quebra de uma das fases em gotas dispersas na fase contínua provocada pelas hélices do agitador. As gotículas têm o tamanho menor que a espessura das camadas que escorregam entre si e a redução do tamanho das gotas e estabilidade dependem de fatores como tensão interfacial e viscosidade dos líquidos (DALVIN, 2011).

#### 2.6.1. Determinação da distribuição do tamanho das partículas de óleo

A distribuição do tamanho das partículas é feita através da técnica de difração a laser. O laser atravessa a amostra na qual as gotas de óleo estão espalhadas. Detectores medem diferentes ângulos de difração, onde cada ângulo corresponde a um tamanho de partícula. A análise de amostras de óleos em água é feita para se ter a certeza do tamanho de gota formada após os processos de agitação e formação da emulsão. Além disso, os trabalhos voltados para o tratamento de águas oleosas apresentam esta análise para mostrar que o óleo a ser removido se apresenta na forma de gotas muito pequenas, o que dificulta sua remoção apenas por um separador água-óleo, ou seja, garantindo que os óleos estão emulsionados na água (XIAOBING, CHUNJUAN e JIONGTIAN, 2010).

#### 2.6.2. Estabilidade da emulsão oleosa

O estudo da estabilidade da emulsão é feito avaliando-se o aspecto da emulsão com o passar do tempo. Uma modificação na coalescência das gotas, formação de películas de óleo na superfície pode influenciar no valor da concentração de óleo e, por consequência, no Teor de Óleos e Graxas (TOG) e na interação da emulsão com o material sólido (SCHULZ, 2005).

### 2.7. TRATAMENTOS EXISTENTES

A água produzida é um resíduo da indústria petrolífera e seu tratamento tem custo.

De acordo com Ahmadun et al. (2009) existem três níveis para prevenção da poluição pela água produzida:



- (1) emprego de tecnologias para minimizar a produção de água produzida;
- (2) reúso e reciclo;
- (3) se os níveis anteriores não são possíveis, a distribuição da água produzida é o destino final;

De acordo com Arthur, Langhus e Patel (2005) podem ser aplicadas algumas formas de gestão da distribuição da água produzida para operações de petróleo e gás:

- (1) injeção da água produzida: injetar a água produzida na mesma formação em que é produzido o petróleo ou outra formação de petróleo e envolve o transporte da água da produção até o local de injeção;
- (2) descarte da água produzida: o tratamento é feito para obedecer ao regulamento de descarte;
- (3) reúso nas operações de petróleo e gás: o tratamento é feito para obedecer à qualidade requerida para o uso nas operações;
- (4) consumo em benefício do uso: em certos casos, um tratamento significativo é necessário para atingir a qualidade para o uso em benefício como na irrigação, pastagens, consumo para o gado e outros animais e água potável para consumo privado ou sistema público;

O tratamento da água produzida é a opção correta para o gerenciamento deste efluente sob o ponto de vista econômico, mesmo que em longo prazo, pois como citado acima, outras formas de distribuição também são adequadas além do descarte direto no mar. Os objetivos dos tratamentos propostos são os seguintes (ARTHUR, LANGHUS e PATEL, 2005):

- (1) desolificação: remoção de óleo livre, óleo disperso e óleo emulsionado;
- (2) remoção de orgânicos solúveis;
- (3) desinfecção: remoção de micro-organismos, bactérias, algas, etc.;
- (4) sólidos suspensos: remoção de partículas, areia, turbidez, etc.;

- (5) gases dissolvidos: remoção de hidrocarbonetos leves gasosos, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, etc.;
- (6) dessalinização ou desmineralização: remoção de sais dissolvidos, sulfatos, nitratos, contaminantes, etc.;
- (7) abrandamento: remoção de excesso de dureza da água;
- (8) remoção de materiais radioativos que ocorrem naturalmente;

As tecnologias disponíveis para o tratamento podem ser aplicadas separadamente ou em processos combinados. A opção pelo método de remoção tem relação com a necessidade das instalações, custos de capital, custos operacionais e fluxo de resíduos. Além disso, existem casos que são requeridos grandes espaços para a instalação de equipamentos, o que não é viável para algumas plataformas de petróleo e gás. Por isso, é importante o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam eficientes, adequadas para plataformas de petróleo e com menores custos.

Os tratamentos existentes podem ser químicos e envolvem a precipitação química, a oxidação química, os processos eletroquímicos, os tratamentos fotocatalíticos, o processo fenton, o tratamento com ozônio, e o uso de desemulsificadores. Além desses, são aplicados o tratamento biológico e os tratamentos físicos (BESSA, SANT'ANNA e DEZOTTI, 2001; AHMADUN et al., 2009).

#### 2.7.1. Tratamento físico

Os tratamentos físicos podem envolver os filtros de areia, os ciclones, a evaporação, a precipitação por ar dissolvido, o C-TOUR (tecnologia patenteada que usa um líquido condensado para extração dos componentes), a eletrodialise, as membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, membranas de osmose reversa, membranas de zeólitas, bentonitas) e a adsorção (AHMADUN et al., 2009; BAYATI, SHAYEGAN e NOORJAHAN, 2012).

### 2.7.1.1. Adsorção e Adsorventes

No processo de adsorção, o poluente químico (adsorbato) é aderido à superfície de um sólido (adsorvente), ou seja, o contaminante é transferido da fase líquida para superfície de um material sólido.

A adsorção de compostos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) na superfície dos materiais é de grande importância, visto que essas moléculas são tóxicas e causadores de muitas doenças (HENDERSON et al., 1999; LIN e HUANG, 1999; DAIFULLAH e GIRGIS, 2003; NOURMORADI, NIKAEEN e KHIADANI, 2012).

A redução da quantidade de metais pesados, também presente na água produzida da indústria petroquímica, é outro foco importante para o desenvolvimento de adsorventes, pois esses metais também são causadores de problemas aos humanos e seres que vivem no ambiente marinho. Os estudos sobre esse tema apontam no sentido da obtenção de adsorventes de baixo custo e de alta eficiência (BARAKAT, 2010).

Uma ampla variedade de materiais adsorventes está sendo testada também para remoção de óleo disperso. Entre eles já foram utilizados o carvão ativado, a bentonita, a areia, o polipropileno, a resina amberlite, as argilas organofílicas, o xisto retortado, a vermiculita hidrofobizada, as biomassas, entre outros.

De acordo com Sidik et al. (2012), as folhas de palmeira modificadas podem ser aplicadas para remoção de óleo cru em derramamentos de óleo. Devido à disponibilidade dos grupos funcionais específicos, tais como grupos hidroxila, as características da superfície foram modificadas com ácido láurico e melhoraram a capacidade de adsorção do óleo cru pelo aumento da hidrofobicidade da biomassa. A capacidade máxima de adsorção foi de  $1176 \pm 12$  mg/g.

Vlaev et al. (2011) testaram duas modificações na casca de arroz através de pirólise e os resultados obtidos para óleo cru e diesel foram de 6,22 e 5,02 g/g. A capacidade de adsorção foi determinada com a imersão de uma cesta contendo o adsorvente num recipiente que continha os óleos. Tal metodologia é utilizada por muitos grupos de pesquisa para testes de adsorventes.

Um método similar foi utilizado para os experimentos na casca de arroz carbonizada. O material apresentou características hidrofóbicas com presença de alcanos na composição de sua superfície e foi verificado que sua capacidade de adsorção aumenta com o aumento das

densidades dos produtos do petróleo. Observou-se que para gasolina e diesel (massa específica a 20 °C de 0,768 e 0,826 g/cm<sup>3</sup>) as capacidades foram de 3,7 e 5,5 kg/kg e para o óleo cru pesado e óleo de motor (massa específica a 20 °C de 0,886 g/cm<sup>3</sup> e 0,923 g/cm<sup>3</sup>) as capacidades foram de 7,5 e 9,2 kg/kg (ANGELOVA et al., 2011).

A natureza adsortiva da bentonita organofílica é formada pela troca de cátions inorgânicos (sódio e cálcio) presentes na superfície e espaços intercamadas das argilas por nitrogênio terminal de uma amina quaternária, modificando assim, a natureza hidrofílica das argilas para organofílica.

Moazed e Viraraghavan (2005) também utilizaram argila bentonita organofílica para adsorção de diferentes óleos. Os autores obtiveram percentuais de remoção de óleo de 89% para a emulsão da água produzida real. Para as outras emulsões sintéticas o percentual foi acima de 90%.

Rodrigues et al. (2010) modificaram quimicamente argilas com surfactantes e usaram para remoção de óleo. Os autores chegaram a bons valores para a quantidade de óleo retirado e capacidade máxima de adsorção de 99,26% e 32,46 mg/g. Ambos os grupos de pesquisa trabalharam com o processo em batelada.

Na aplicação de vermiculita hidrofobizada, um argilo mineral modificado quimicamente, os resultados foram melhores do que aqueles verificados para vermiculita não modificada (SILVA JR. et al., 2003).

O mineral perlita, de origem vulcânica e poroso foi aplicado para remoção de óleo em água. Quando aquecido, esse material pode expandir de cinco a oito vezes o seu volume, resultando em um mineral que flutua na superfície da água, o que o torna adequado para adsorção de óleo em vazamentos no mar. Tal mineral mostrou capacidade de adsorção de 7,5 g/g (BASTANI et al., 2006).

Gonçalves Jr. et al. (2011) usaram xisto retornado na adsorção em batelada de óleo para emulsões sintéticas. As isotermas de adsorção forneceram valores de capacidade máxima de adsorção de até 30,95 mg/g, com ajuste de isoterma pelo modelo de Langmuir.

Syed, Alhazzaa e Asif (2011) adsorveram gasolina e óleo diesel de emulsões óleo água com nano sílica hidrofóbica e obtiveram boas eficiências de remoção. As capacidades de remoção foram de 15 g/g e 14 g/g para a gasolina e óleo diesel. Os autores avaliaram os dados de isotermas de adsorção pelo ajuste a modelos conhecidos como de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os tempos de equilíbrio verificados

através da cinética indicaram que, além de altas capacidades, a adsorção da gasolina, por exemplo, ocorreu após 5 min.

Wang et al. (2010) testaram um material magnético derivado do grafite esfoliado como um novo adsorvente para remoção de óleo cru e observaram bons resultados. Já para a gasolina e óleo diesel, as capacidades de adsorção foram menores do que para o grafite esfoliado não modificado. Para o óleo diesel, por exemplo, a capacidade foi de 33,18 g/g para o grafite esfoliado magnético e de 37,26 g/g para o grafite exfoliado.

Os materiais fibrosos também são usados para o tratamento de água oleosa e apresentam bons resultados. As vantagens das fibras naturais como adsorventes são a biodegradabilidade e reúso. Como desvantagens são relatadas a necessidade de uma grande quantidade dessas biomassas no caso de uso em escala real e a logística de transporte do material.

Rajakovic et al. (2007) estudaram as fibras de lã naturais e um material reciclado baseado em fibras de lã e verificaram boas capacidades de adsorção em batelada para emulsões óleo/água quando comparado ao mineral sepiolita. Os valores foram de 5,56 g/g, 5,48 g/g e 0,19 g/g, respectivamente. As fibras presentes no casulo do bicho da seda foram testadas para retirada de óleo livre na superfície da água. Os autores encontraram capacidades de adsorção para o óleo de motor na faixa de 42-52 g/g (MORIWAKI et al., 2009).

Na comparação de adsorção de fibras naturais e da fibra sintética de polipropileno para o óleo diesel e óleo de alta densidade, constatou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da porosidade até um determinado valor.

O conjunto de fibras de polipropileno exibiu capacidade de adsorção de 16,5 g/g, enquanto as fibras naturais mostraram valores de 12,0 g/g e 9,7 g/g, respectivamente. Para o óleo diesel, as capacidades foram de 17,1 g/g para o polipropileno, 11,8 g/g e 7,9 g/g para as fibras naturais (RENGASAMY, DAS e KARAN, 2011).

Os processos adsorptivos aplicados à remoção de óleo, independentemente do material escolhido são afetados por determinados fatores de forma geral. Esses fatores são (TAVARES, 2003):

- pH e temperatura;
- suspensão oleosa;

- baixa concentração de metais e formação de complexos de metais-orgânicos;
- compostos orgânicos dissolvidos;
- alta salinidade;

A Tabela 13 mostra os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  capacidades máximas de adsorção e capacidades adsorptivas  $K_f$  de adsorventes aplicados em remoção de óleo de águas oleosas. Apesar de o efluente ser oriundo da formação de óleo-água, muitos deles não apresentam informações a respeito do efluente. Se o óleo está completamente emulsionado e se tratando de uma emulsão, o tamanho das gotas de óleo formadas. Os adsorventes do presente trabalho foram analisados na remoção de gotas de óleo com tamanho médio de 10  $\mu\text{m}$ . As gotas de óleo com este tamanho são mais difíceis de serem removidas.

Tabela 13. Parâmetros de isotermas de adsorção para diferentes adsorventes na remoção de óleos.

Adsorvente Referência	Langmuir $q_{m\acute{a}x}$ (g/g)	Freundlich $K_f$ (L/mg)
Bentonita		42,55
Carvão ativado		10,39
Carbono Depositado		53,20
Folhas de Palmeira	1,2	
Vermiculita hidrofobizada	1,1	
Salvinia sp. hidrofóbica	1,39	
Hidrogel de Quit. de PAN	2,30	
Aerogel hidrofóbico	2,80	
Cascas de arroz carboniz.	6,0	
Cinzas de cascas de arroz	6,22	
Serragem modif. (Ác. Oleico)	6,00	
Material não tecido de lã	11,50	
Nano-sílica	14	
Bentonita	0,136	

Fonte: <sup>1</sup>OKIEL; EL-SAYED; EL-KADY, 2011; <sup>2</sup>SIDIK, et al., 2012; <sup>3</sup>SYED; ALHAZZAA; ASIF, 2011; <sup>4</sup>MOAZED; VIRARAGHAVAN, 2005).

Para se estabelecer uma melhor comparação entre os materiais, deve-se analisar a metodologia utilizada para preparo da emulsão, tipos de óleos a serem removidas, concentrações iniciais, metodologia utilizada na remoção de óleo e até o ajuste aos modelos de isotermas de adsorção.

#### 2.7.1.1.1. Crisotila

A crisotila é um mineral do grupo serpentina-caulim. Em sua composição possui silicato de magnésio hidratado  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  que forma cristais por empilhamento repetido e alternado de infinitas folhas de sílica e hidróxido de magnésio. A textura da crisotila é fibrosa, mas a estrutura cristalina é de um filossilicato lamelar 1:1 da mesma forma que a caulinita (MACKENZIE e MEINHOLD, 1994).

O empilhamento ocorre com um reticulado pseudo-hexagonal de tetraedros ligados e voltados para o mesmo lado de  $SiO_4$ , formando uma folha. A esta folha está ligada uma folha de brucita  $Mg(OH)_2$ . Em um dos lados das folhas de brucita, duas a cada três hidroxilas estão substituídas pelos oxigênios apicais dos tetraedros de  $SiO_4$ . A distância perpendicular repetitiva entre as folhas compostas desse tipo é de 7,3 Å, aproximadamente (COMERLATO, 1995).

As camadas de brucita e tridimita são encurvadas, pois existe uma discrepância no espaçamento atômico dessas camadas. As camadas 1:1 são enroladas com as folhas de silicato no interior e as de brucita para fora, resultando em uma geometria tubular, fenômeno conhecido como serpentinização. A crisotila, desta forma, apresenta uma grande separação inter-canaís (YANG et al., 2007).

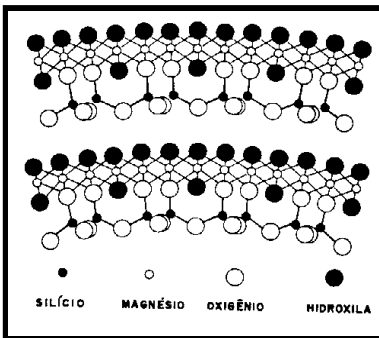
As fibras de crisotila são constituídas naturalmente por fibrilas cilíndricas (justaposição de 8 a 12 camadas) e preenchidas por material não cristalino. Os veios de crisotila são encontrados junto à rocha (serpentinito), como pode se observar na Figura 5.

A Figura 6 mostra as camadas de  $Mg(OH)_2$  e  $SiO_2$ , formando as fibras de crisotila.

Figura 5. Veios de crisotila.



Fonte: O autor.

Figura 6. Camadas de  $Mg(OH)_2$  e  $SiO_2$  da Crisotila.

Fonte: COMERLATO (1995).

Turkevich e Hillier (1949) foram os primeiros a publicar os resultados, indicando que as fibras de crisotila são formadas por cilindros ocos. Esses resultados foram obtidos por microscopia eletrônica.

Com relação às propriedades físicas e químicas, destacam-se a alta resistência mecânica (comparável à do aço) e incombustibilidade. São importantes também, a superfície específica (desfibramento), o comportamento da camada superficial da fibra (química e eletrocinética), a alta flexibilidade e fiabilidade, a baixa resistência a ácidos, a baixa condutividade térmica, a boa capacidade de isolamento elétrico e acústico, a baixa permeabilidade magnética, a alta resistência dielétrica, a boa resistência aos ataques bacteriológicos, a boa resistência ao calor e quebradiço a altas temperaturas (acima de 800 °C o crisotila se decompõe no mineral forsterita, não fibroso).



Além disso, a crisotila possui grande afinidade ao cimento, resinas e ligantes plásticos, formando uma trama estrutural.

A Tabela 14 apresenta algumas características da crisotila.

Tabela 14. Características do amianto crisotila.

Estrutura	Veios <i>cross</i> ou <i>slip</i> no serpentinito
Composição	Silicatos hidratados de magnésio
Fórmula Química	$3 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
Hábito	Fibrosos asbestiforme
Sistema Cristalino	Monoclínico prismático
Cor	Branco, cinza, amarelado, esverdeado
Textura	Macia, altamente flexível e desfibrável
Comprimento	0,1 a 30 mm
Brilho	Sedoso
Dureza	2,5 a 4,0
Densidade	2,4 a 2,6
Clivagem	(010) perfeita
Flexibilidade	Elevada
Tensão à tração	Alta $\pm$ 551,58 megapascal
Friabilidade	Ótima
Conteúdo Magnético	0 a 5,2
Impurezas	Ferro, cromo, cálcio, níquel
Resistência ao calor	Boa, friável a altas temperaturas
Crisotila	Clinocrisotila e ortocrisotila

Fonte: COMERLATO (1995).

Tabela 15. Propriedades químicas e físicas da fibra crisotila.

Grandezas	Valores	Unidade
Resistência à tração	3,040	MPa
Módulo de Elasticidade de Yong	$1,65 \times 10^6$	kg/cm <sup>2</sup>
Massa Específica	2,4 a 2,6	g/cm <sup>3</sup>
Calor Específico	0,266	kcal/(g °C)
Coefficiente de Fricção	0,8	
Decomposição endotérmica	101 a 139	°C
Decomposição endotérmica	663 a 680	°C
Decomposição exotérmica	800 a 812	°C
Temperatura de fusão	1.450 a 1.500	°C
pH em solução aquosa	9 a 10	
Carga elétrica superficial	Positiva	
Superfície específica	3 a 90	m <sup>2</sup> /g
Diâmetro da fibrila	100 a 250	Å
Volume de resistividade	0,003 a 0,15	MΩcm
Solubilidade em água	Insolúvel	
Odor	Inodoro	

Fonte: QUEIROGA, et al. (2005).

As propriedades mostradas na Tabela 15 permitem que a crisotila de Cana Brava (Minaçu, GO) tenha algumas aplicações. Os exemplos incluem a indústria de fibrocimento (capacidade de filtração), têxtil, papel, papelão, filtros, revestimentos de pisos e isolantes térmicos.

O estudo das características superficiais das fibras de crisotila, ou seja, do potencial zeta que se refere ao efeito do pH na carga

superficial de minerais asbestos, pode fornecer informações importantes no que diz respeito às possibilidades de uso desse material, como no caso de sua aplicação para adsorção de íons.

Ndlovu et al. (2011) determinaram o valor do pH no ponto de carga zero para a crisotila através de titulação potenciométrica, que foi de 8,23. Concluíram que a crisotila carrega uma carga líquida positiva para uma grande faixa de pH. E, por este motivo, abaixo do ponto de carga zero a crisotila está propensa à adsorção de íons  $\text{OH}^-$ , que resulta no decréscimo no pH final da solução. Por outro lado, acima do ponto de carga zero, é favorecida a adsorção de íons  $\text{H}^+$  refletindo no aumento do pH final da solução. As propriedades superficiais das fibras de crisotila permitem adsorção e absorção de um grande número de moléculas e íons, muitas delas contaminantes de efluentes.

Os mesmos autores concluíram que a curvatura dos tubos de crisotila está posicionada de uma maneira que ocorre uma rica exposição de camadas de magnésio octaédricas para fora, indicando que a carga superficial da crisotila seja similar ao mineral brucita. Como mencionado anteriormente, a crisotila é composta pelos minerais quartzo e brucita, camadas de sílica tetraédrica e de brucita octaédrica.

De acordo com Pundsack (1961), a crisotila tem características semelhantes ao do mineral brucita (camadas de hidróxido de magnésio) no estudo da adsorção-dessorção de vapor de água. Neste trabalho foi determinada a área superficial para uma das amostras de crisotila usadas ( $18,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), valor que é importante nos estudos de adsorção.

Valentim e Joeques (2006) utilizaram a crisotila com dois tipos de tratamento da superfície, sendo uma delas denominada “crisotila extensivamente lavada” e “crisotila sonicada (tratamento utilizando ultrassom)” para adsorção do surfactante dodecilssulfato de sódio. A adsorção nesse caso se mostrou independente da temperatura. Além disso, verificaram que íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  são liberados na solução que durante os ensaios de adsorção ocorreu a formação de complexo entre o surfactante e os íons  $\text{Mg}^{2+}$ . A adsorção pela “crisotila sonicada” foi dependente da força iônica, o que não foi visto para a “crisotila extensivamente lavada”. Já capacidade de adsorção foi maior para a “crisotila extensivamente lavada”.

A Tabela 16 mostra os usos mais comuns da crisotila e um deles é para a adsorção. O amianto está proibido para determinados usos como em telhas, mas como o presente estudo visa à aplicação das fibras em soluções líquidas, esse fato reduz o risco à exposição, pois o mesmo é

associado às fibras de amianto pulverizadas e consequentemente aspiradas.

Tabela 16. Propriedades das fibras de crisotila e os usos como produtos industriais.

Propriedades	Produtos Industriais
Resistência à tração, à intempérie bacteriana; coeficiente de atrito; caixas aderência e armação estrutural cimento; higroscópico; estabilidade química; elasticidade; incombustível	<i>Fibrocimento</i> : telhas, chapas de e à revestimento, painéis divisórios, tubos de água. Pode ser matriz de cimento, sendo assim encapsulada. O setor de fibrocimento responde por 90 % do consumo mundial.
Resistência ao fogo, à abrasão, a corrosão e a tração; isolante térmico e elétrico; impermeável.	<i>Produtos têxteis</i> : fios para confecção tecidos, cordas e feltros que, por sua Utilizados na fabricação de gaxetas, lonas de freio, embreagens filtros, mantas para isolamento térmico de caldeiras, tubulações equipamentos diversos nas indústrias química e petrolífera.
Resistência química, térmica e a bactéria; adsorção química e radiativa; filtração e incombustível.	<i>Filtros</i> : filtros especiais empregados nas indústrias farmacêuticas e de bebidas (vinho e cerveja, fabricação de soda cáustica. Produção de diafragmas para serem usados com líquidos, vapores, gases, em temperaturas de até 600 °C.
Resistência térmica, elétrica e química; incombustível.	<i>Papéis e papelões</i> : laminados de papel e papelão utilizados em fornos, caldeiras, estufas e tubulações de transporte marítimo para isolamento térmico e elétrico.
Adsorção de moléculas em sua superfície; química estável mesmo em ambientes com pH distintos; parede externa de caráter básico, resistência a putrefação.	Aplicações: despoluição de águas, adsorvendo moléculas de detergente. Reaproveitamento de enzimas. Separação de isômeros na síntese de medicamentos e identificação de substâncias presentes em compostos químicos.

Na adsorção do corante azul brilhante, o valor da capacidade máxima de adsorção foi de 0,023 mg de corante por g de crisotila (mg/g) e o comportamento da isoterma seguiu o modelo de Langmuir. Não foram observadas variações na capacidade de adsorção com a alteração da temperatura (WERKA et al., 2008).

Para o corante indigotina, o aumento da temperatura também não demonstrou nenhum efeito na adsorção. O comportamento cinético mostrou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e a isoterma ao modelo de Langmuir. Além disso, foram calculados os parâmetros termodinâmicos indicando um processo endotérmico, espontâneo e favorável (LAMPERT; MACHADO; MACHADO, 2008).

A exposição do homem às fibras de crisotila pode causar graves doenças, como asbestose e câncer de pulmão, etc. Por estes motivos, muitos trabalhos avaliam os danos que as fibras podem causar às células humanas. Os estudos são relacionados à adsorção de proteínas, que ocorre na superfície da crisotila, e os mecanismos de adsorção que podem ocorrer no organismo.

Além disso, a imobilização de enzimas para uso na catálise heterogênea em um suporte sólido insolúvel é importante sob o ponto de vista econômico, pois essas enzimas podem ser recuperadas para serem utilizadas várias vezes. A atividade superficial também tem sido bastante estudada também para adsorção de espécies quirais, bem como os possíveis efeitos no homem (COMERLATO, 1995).

Entretanto, poucos estudos apontam para o uso das fibras de crisotila para remoção de óleo livre, óleo emulsionado, tanto para o óleo cru como para outros derivados do petróleo, como diesel, gasolina, óleos lubrificantes. Consequentemente, existem poucos dados relacionados às isotermas e cinéticas em batelada para esses adsorbatos. Poucos estudos também foram encontrados para aplicação de crisotila em vazamentos de petróleo e para colunas de adsorção.

De acordo com Papirer (1981), a crisotila pode ter sua carga superficial positiva e ainda aumentada pela troca de íons  $Mg^{2+}$  para  $Al^{3+}$ , para neutralizar a carga superficial negativa de gotas de óleo disperso e assim atuar na ruptura da emulsão oleosa. Os resultados foram evidenciados pelo aspecto final da solução que passou da emulsão para uma solução limpa.

A crisotila tem grande potencial para adsorção por suas propriedades superficiais. Neste material, normalmente ocorre a

adsorção física, o que pode facilitar a posterior dessorção. Além disso, é um material nacional e facilmente obtido, purificado e de baixo custo.

#### 2.7.1.1.2. Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina não grafitica. Os materiais que possuem alto teor de carbono podem passar pelo processamento conhecido como ativação, que é a oxidação dos átomos de carbono, provocando um aumento da área superficial do material de partida. A porosidade interna, após a ativação, é comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e esta porosidade é classificada segundo o seu tamanho. Os carvões ativados possuem na sua estrutura microporos, mesoporos e macroporos de acordo com classificação mostrada na Tabela 17.

A proporção desses tamanhos de poros depende do material de origem e o processo de fabricação (CLAUDINO, 2003).

Tabela 17. Características de carvão ativado.

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	< 2	2 – 50	> 50
Volume de poro (cm <sup>3</sup> )	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 - 2

Fonte: SILVA (2010).

São obtidos por meio de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação. A carbonização (pirólise) do material carbonáceo ocorre em atmosfera inerte e temperatura superior a 473 K, que leva a remoção de compostos voláteis e gases leves, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa que favorece a ativação. A ativação visa o aumento da área superficial e outras propriedades específicas como a atividade química da superfície (CHEN et al., 2011; RIVERA-UTRILLA et al., 2011).

A ativação química resulta na formação de complexos com oxigênio a partir da reação do material carbonáceo com agentes

desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco. A ativação física resulta na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) (CHEN et al., 2011; RIVERA-UTRILLA et al., 2011).

Os carvões ativados podem ser obtidos a partir de materiais carbonáceos, como cascas de coco, de arroz, de nozes, de amendoim, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, entre outros. Esses materiais de partida para produção do carvão ativado têm área superficial normalmente entre 10-15  $\text{m}^2/\text{g}$  (CLAUDINO, 2003).

Os carvões ativados podem ser fabricados e comercializados na forma de pó ou na forma granular. O carvão ativado granular (CAG), com tamanho que varia de 0,6-4 mm, é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como subprodutos derivados da desinfecção, sendo estes os trihalometanos e demais compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. Além disso, permite a adsorção de forma contínua e alternada, apesar de ser mais caro.

O carvão ativado em pó (CAP) também é utilizado como adsorvente e o tamanho de partículas inferior a 100  $\mu\text{m}$  resulta em uma maior velocidade de adsorção.

Outra vantagem, é que é considerado um adsorvente versátil devido a sua grande área superficial (800-1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ), estrutura microporosa, alta e variada capacidade de adsorção e alto grau de reatividade superficial (BOEHM, 2002).

Os átomos de carbono localizados na superfície e extremidades dos cristalitos de carbono têm valências residuais que faz esses átomos atuarem como sítios ativos. Eles mostram uma forte tendência para quimissorção de outros elementos, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, iodo, cloro, bromo, enxofre e podem dar origem a compostos superficialmente estáveis não estequiométricos chamados complexos superficiais (PRADHAN e SANDLE, 1999).

Os complexos superficiais formados com o oxigênio são os mais comuns e responsáveis por propriedades físico-químicas e superficiais dos carvões.

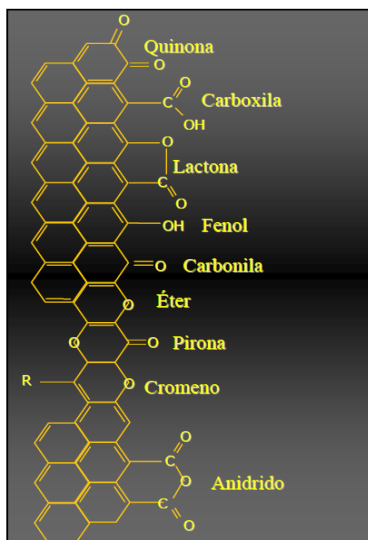
A análise de raios-X de amostras de carvões tem mostrado que o oxigênio está ligado ao carbono, principalmente aos localizados nas extremidades das moléculas formando folhas aromáticas. Os complexos

superficiais com oxigênio são formados pelo tratamento dos materiais carbonáceos com reagentes ácidos, básicos e neutros. As soluções oxidantes são utilizadas para formar complexos com oxigênio dando origem a grupos ácidos como as funções carboxilas, hidroxilas fenólicas, lactonas e quinonas (PRADHAN e SANDLE, 1999).

A fixação dos grupos ácidos na superfície de carvões ativados os torna mais hidrofílicos, modificando a área superficial e textura. A mudança na química superficial na formação de complexos com oxigênio ácidos afetará o comportamento das amostras para o uso como adsorventes ou catalisadores (PRADHAN; SANDLE, 1999).

A Figura 7 mostra os grupos químicos normalmente presentes nas superfícies de carvões ativados.

Figura 7. Grupos químicos presentes nos carvões ativados.



Fonte: (SILVA, 2010).

Os estudos têm demonstrado que no caso da adsorção de compostos inorgânicos em soluções aquosas nos carvões ativados, a natureza química do adsorvente, que é determinada pela quantidade e a natureza dos complexos superficiais, em geral, influencia mais do que a área superficial e a porosidade deste adsorvente. Ou seja, um



determinado grupo funcional pode desenvolver uma característica específica neste carvão (PRADHAN e SANDLE, 1999).

Okiel, El-sayed e El-kady (2011) citam em seus estudos que a adsorção empregando carvão ativado é recomendada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como uma das melhores tecnologias na remoção de compostos orgânicos. Os autores compararam este adsorvente com a bentonita e um rejeito chamado carvão depositado e obtiveram como capacidades máximas de adsorção 520,0 mg/g com 0,3 g de carvão de acordo com a metodologia adotada. No estudo foi utilizada uma água produzida fornecida por uma companhia de petróleo.

Silva (2010) utilizou carvão ativado de babaçu granulado para adsorção do óleo da água produzida e de emulsão óleo/água sintética. O autor observou que o modelo de Freundlich se ajustou melhor as isotermas obtidas. Este modelo de isoterma de Freundlich é amplamente utilizado em sistemas heterogêneos, especialmente na adsorção de compostos orgânicos. O autor obteve boas capacidades de adsorção, principalmente para emulsão sintética, com valores dos parâmetros para as isotermas de Freundlich de  $1/n = 1,12$  e  $K_f = 0,0016$ .

Tais características, como superfícies específicas com variadas formas de ativação, alta área superficial, aplicação para inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos, capacidade de reutilização (dessorção), estabilidade térmica, estabilidade química e aplicação em colunas de adsorção, que tornam esse material como um dos adsorventes mais utilizados para tratamento de efluentes e purificação da água (PURKAIT et al., 2007; LI, QI e GAO, 2015).

Por estes motivos, o carvão ativado foi um dos adsorventes selecionados no presente trabalho para o estudo da remoção de óleo diesel. Além disso, a sua modificação superficial através de agentes oxidantes ou tratamento térmico pode resultar em melhores adsorções de óleo (RIVERA-UTRILLA et al., 2011).

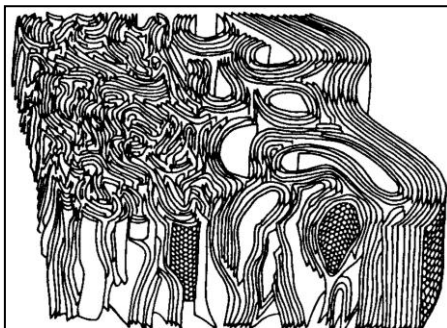
#### 2.7.1.1.3. Fibra de carbono

As fibras de carbono são obtidas a partir da poliácilonitrila (PAN), após passar por algumas etapas, sendo a mais importante delas a pirólise ou mais especificamente a carbonização. A pirólise ocorre quando as fibras de PAN são submetidas a altas temperaturas. As fibras de PAN antes da carbonização passam por fiação seguida por

estabilização e, após essas etapas, oxidação, carbonização (grafitização). (CARVALHO, KUBOTA e ROHWEDDER, 1999).

As fibras de carbono podem apresentar a forma estrutural grafítica ou, na maioria das vezes, turboestrática (dobradas aleatoriamente ou amarrotadas) resultante da perda de moléculas pequenas como CO, H<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>3</sub>, conforme a Figura 8. Além dessas, uma estrutura que é híbrida destas duas formas, dependendo do material precursor, também é possível (WU e PITTMAN JR., 1995).

Figura 8. Microestrutura da fibra de carbono de PAN.



Fonte: JOHNSON (1987).

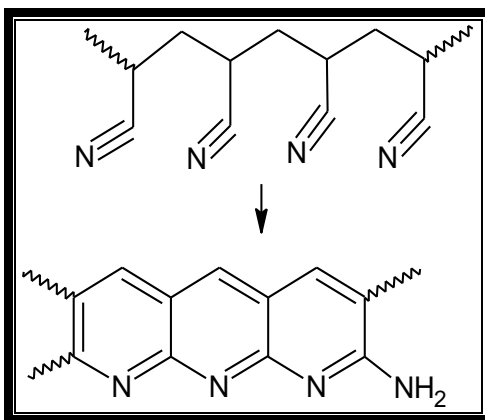
A microestrutura mostra uma parte à direita externa mais organizada e a parte interna à esquerda mais desorganizada e com mais espaços entre as estruturas. A grafitização fornece uma sequência de estruturas microcristalinas aromáticas (microcristalitos) com espaços entre essas camadas (NABAIS, CARROT e CARROT, 1996; EDIE, 1998).

Quando as folhas estão sobrepostas paralelamente umas às outras, a estrutura grafítica é cristalina. As camadas planas aromáticas alinhadas constituem o que se chama de cristalito ou plaquetas. As forças intermoleculares de van der Waals entre as folhas são relativamente fracas e tornam a estrutura relativamente quebradiça. Já na forma turboestrática, as folhas de átomos de carbono podem estar dobradas aleatoriamente ou amarrotadas, o que as torna mais resistentes mecanicamente (WU e PITTMAN JR., 1995).

As fibras de carbono derivadas de PAN são turboestráticas e possuem uma alta resistência à tração. As fibras que são baseadas em piche mesofásico, após o tratamento térmico, são grafiticas e apresentam um elevado módulo de elasticidade. Já as baseadas em poliacrilonitrila são leves, resistentes, com composição química de 93% de carbono. Outros elementos químicos como hidrogênio, nitrogênio e oxigênio também podem fazer parte da composição.

As etapas citadas anteriormente causam modificações estruturais e nos grupos funcionais químicos presentes. A estabilização (polimerização, ciclização e eliminação de hidrogênio) inicial transforma o precursor poliacrilonitrila em uma forma mais estável, como pode ser verificado nas estruturas da Figura 9. Essas reações alteram a cor branca do precursor para o negro e deixam as fibras mais resistentes para o processo de carbonização.

Figura 9. Estabilização do material precursor na obtenção das fibras de carbono.



Fonte: NABAIS, CARROT e CARROT (1996).

A carbonização ocorre entre 800-1000 °C sob fluxo de um gás inerte e resulta em uma estrutura de rede de anéis aromáticos com poros submicroscópicos que na maioria das vezes, são ocupados ou tapados pelos próprios resíduos de carbonização (NABAIS, CARROT e CARROT, 1996).

As fibras de carbono podem ter como materiais precursores o rayon, o piche mesofásico, o polietileno, a lignina e a poliacrilonitrila

(PAN). A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero resultante da reação de polimerização do monômero acrilonitrila. A sua estrutura é modificada ao longo das etapas de produção das fibras de carbono.

A fibra de carbono (FC) vem se destacando como um material inovador e seu uso basicamente ligado à produção de compósitos poliméricos reforçados. Na obtenção desses compósitos, a união de polímeros com diferentes características pode resultar em materiais com propriedades específicas que podem ser previamente desejadas antes de sua fabricação. Normalmente, verifica-se que as fibras melhoram as propriedades mecânicas e são indicadas como reforço nos compósitos.

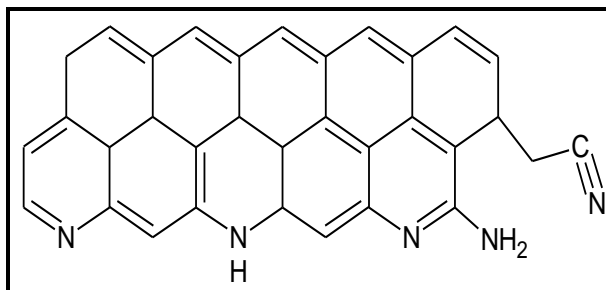
Após essa sequência de etapas, ainda pode ser feita a ativação, de forma similar ao que é feito com os carvões ativados. Quando submetida a temperaturas entre 800 e 1000 °C na presença de dióxido de carbono ou vapor de água aparecem grupos funcionais nas superfícies e ocorre também o aumento da área superficial e, por esse motivo, as fibras passam a serem fibras de carbono ativadas.

A ativação química também pode ser feita, mas apesar de aumentar a porosidade, os reagentes podem destruir a morfologia das fibras (ZAINI, AMANO e MACHIDA, 2010).

A unidade estrutural básica da fibra de carbono é uma folha planar composta de redes hexagonais de átomos de carbono, similar ao grafite, e folhas de grafeno dispostas de forma semelhante a favos de uma colmeia ou de cercas de arame, resultantes do processo de carbonização (grafitização).

Os grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos, quinonas, hidroxiquinonas, fenóis estão mais presentes em fibras que passaram por um processo de ativação. As fibras de carbono que não passam por um processo de ativação podem apresentar grupos superficiais, mas em menores quantidades, e os átomos como nitrogênio normalmente são provenientes do polímero precursor e mesmo após todos os processos permanecem nas estruturas químicas (CARVALHO, KUBOTA e ROHWEDDER, 1999). A Figura 10 mostra uma estrutura adaptada neste trabalho baseada em outras estruturas e informações da literatura, bem como o resultado de caracterizações estruturais de outras fibras de carbono e levando em conta o material precursor de origem (poliacrilonitrila) e a possibilidade de átomos como nitrogênio, hidrogênio e oxigênio ainda estarem presentes mesmo após os tratamentos térmicos.

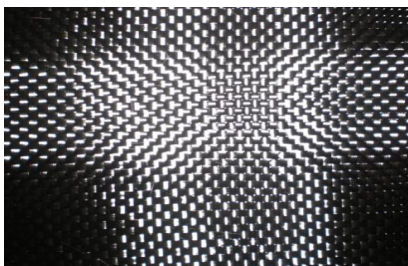
Figura 10. Estrutura da fibra de carbono obtida de PAN.



Fonte: NABAIS, CARROT e CARROT (1996).

A Figura 11 ilustra as fibras de carbono que são comercializadas na forma de um tecido de fibras.

Figura 11. Fibra de carbono comercial.



Fonte: O autor.

Tabela 18. Propriedades físicas da fibra de carbono (PAN).

Grandezas	Valores	Unidade
Resistência à tração	1,860	MPa
Módulo de elasticidade	230	GPa
Massa específica	1,76	g/cm <sup>3</sup>
Calor específico	0,19	cal/(g × °C)
Condutividade térmica	0,025	cal/(cm × s × °C)
Resistividade elétrica	1,7x10 <sup>-3</sup>	Ω × cm

Fonte: TORAY (2013).

Com relação à superfície externa das fibras de carbono baseadas em poliacrilonitrila (PAN), o revestimento apresenta uma estrutura mais ordenada do que o núcleo e a orientação das folhas de grafite na parte do revestimento é paralela à superfície da fibra. A morfologia superficial das fibras é composta por rugosidades e fendas ao longo do eixo. Apesar disso, as folhas de átomos de carbonos ligados podem tornar as fibras um material quimicamente inerte com relação a certos compostos (WU e PITTMAN JR., 1995).

As fibras de carbono apresentam característica química inerte para uma variedade de compostos, solventes e, normalmente, o tratamento feito é a oxidação.

Os tratamentos superficiais buscam a melhoria na adesão das fibras na formação de compósitos ou o aumento da porosidade, como comentado anteriormente, o que pode melhorar também suas propriedades também como adsorventes. Os tratamentos feitos são oxidações em altas temperaturas, sendo chamadas, após esse processo de fibras de carbono ativadas (VAUTARD et al., 2014).

Zaini, Amano e Machida (2010) verificaram que as fibras de carbono ativadas feitas a partir de poliacrilonitrila (PAN) podem ser utilizadas para remoção de metais pesados. Os autores compararam diferentes métodos de ativação das fibras (gaseificação em vapor ou CO<sub>2</sub> em altas temperaturas), avaliaram a composição química final, verificaram o aumento da área superficial e chegaram a bons resultados para a capacidade de remoção dos metais.

Yue et al. (1999) promoveram ativação por oxidação eletroquímica em fibras de carbono baseadas em PAN (Thornel T-300) para adsorção de metais. Eles constataram que a ativação resultou em fibras com grandes áreas superficiais e que estas removeram boas quantidades dos íons Ag<sup>+</sup>.

A maioria dos trabalhos utiliza as fibras como adsorvente com uma prévia oxidação das fibras, para modificação superficial (PITTMAN et al., 1997).

As fibras de carbono com e sem ativação foram pouco aplicadas na remoção de óleos da água. Sendo esse um material resistente mecanicamente e inerte a solventes, flexível, leve para utilização em plataformas (colunas) e com boa capacidade de adsorção para muitos compostos, concluiu-se que tem potencial para ser avaliado no que diz respeito à capacidade de adsorção de óleo.

## 2.8. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

### 2.8.1. Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica amplamente usada na identificação de moléculas pela possibilidade de visualização de grupos funcionais.

O princípio de funcionamento é baseia-se na absorção de energia na região do infravermelho, sendo esta energia absorvida convertida em energia vibracional molecular. Como resultados são gerados espectros com as bandas de rotação vibracional normalmente na faixa de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Cada tipo de ligação, e conseqüentemente, diferentes grupos funcionais, apresentam suas vibrações características. A Tabela 19 mostra algumas regiões, indicadas pelo número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), em que algumas ligações químicas absorvem energia.

Tabela 19. Regiões de absorção no IV de algumas ligações químicas.

Tipo de Ligação	Região de Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-C, C-N, C-O	1300 - 800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900 – 1500
C $\equiv$ C, C $\equiv$ N	2300 - 2000
C-H, O-H, N-H	3800 - 2700

Fonte: (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

No estudo de adsorção esta técnica tem importância na caracterização dos sólidos a serem utilizados. O conhecimento das ligações químicas presentes na estrutura interna e superficial pode dar uma noção da afinidade da interação com o poluente a ser removido. Além disso, a modificação, alteração de grupos funcionais após tratamentos químicos também podem ser acompanhadas.

### 2.8.2. Área Superficial (B.E.T - Brunauer-Emmett-Teller)

A caracterização textural do material sólido é de suma importância na adsorção. A determinação da área superficial pode ser um valioso indicativo da quantidade adsorvida na relação adsorvente-adsorbato. Para se verificar essa disponibilidade pelos sítios ativos são utilizados métodos de adsorção gasosa, ou seja, métodos que são

baseados na adsorção gasosa com a formação de camadas a uma temperatura constante. A partir desses experimentos, a isoterma obtida pode revelar as características do sólido como a predominância de um tipo de poro.

O método de adsorção física gasosa em multicamadas desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (1938) foi uma extensão do trabalho desenvolvido por Langmuir (1916) e do gráfico de volume adsorvido ( $V_{ads}$ ) versus pressão relativa ( $P/P_0$ ) são retiradas informações como a área superficial ( $m^2/g$ ), o volume ( $cm^3/g$ ) e o tamanho de poro ( $\text{Å}$ ).

### 2.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise microestrutural através de micrografias de alta resolução pode revelar detalhes importantes sobre a morfologia dos materiais. A alta resolução obtida pelo equipamento que utiliza uma fonte de elétrons como fonte de iluminação torna esse equipamento muito versátil.

O MEV vem sendo muito utilizado nos estudos de adsorção, pelas informações que são geradas conforme descrito anteriormente.

Além disso, as imagens fornecidas por esse microscópio são de alta profundidade de foco e aparência tridimensional.

## 2.9. EFEITO DO TEMPO DE CONTATO E CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Informações termodinâmicas e cinéticas do processo de adsorção são necessárias para indicar a disponibilidade dos sítios ativos do adsorvente com relação ao adsorbato, a saturação dos adsorventes e o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio de adsorção-dessorção.

Além disso, esses dados indicam a aplicabilidade industrial, pois um adsorvente com alta eficiência de remoção num tempo reduzido pode ser considerado promissor.

Para remoção de óleo, os autores observaram o equilíbrio sendo alcançado em até 3 h de experimento.

De acordo com Okiel; El-sayed e El-kady (2011), o tempo de 2 h foi suficiente para adsorção de óleo de emulsões óleo-água para três adsorventes testados.



De acordo com Silva Jr et al. (2003), a adsorção de óleo cru pela vermiculita hidrofobizada ocorreu em 1 h.

De acordo com Sidik et al. (2012), que usaram sementes de óleo de palma modificadas para remoção de óleo cru, o equilíbrio foi alcançado após 20 min.

Os estudos das cinéticas de adsorção de óleo apontam para a adsorção em duas fases: um estágio com rápida e alta remoção de óleo, seguido por um estágio mais lento com baixa remoção de óleo. A lei de velocidade depende de fatores como:

- (1) conhecimento dos detalhes moleculares da reação, incluindo parâmetros energéticos e estereoquímica dos compostos presentes;
- (2) distâncias interatômicas e ângulos através do curso da reação;
- (3) etapas moleculares individuais envolvidas nos mecanismos.

Dessa forma, o estudo das cinéticas de adsorção em tratamentos de efluentes aquosos é importante, pois pode fornecer informações sobre os mecanismos de adsorção. Os modelos são bem conhecidos, como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção de um soluto por um sólido de uma solução líquida foi definido por Lagergren e pode ser descrito pela Equação (5) como (LAGERGREN, 1898):

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

onde  $q_e$  = quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg/g);  $q_t$  = quantidade de soluto adsorvida no tempo  $t$  (mg/g);  $k_1$  = constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (L/h);

Integrando a Equação 1 para as condições de contorno  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  resulta na forma linear (Equação 6):

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

e ainda pode ser feito um rearranjo resultando na forma não linear (Equação 7):

$$q_t = [q_e(1 - \exp(-k_1 t))] \quad (7)$$

Com o gráfico de  $q_t$  versus  $t$  encontram-se os valores de  $q_e$  e  $k_1$ .

Assume-se que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e leva em conta número de sítios ativos de sólido.

A equação de velocidade de pseudo-segunda ordem é dada pela Equação (8) (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

onde  $q_e$  = quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg/g);  $k_2$  = constante de velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem (g/mg.h);  $q_t$  = quantidade de soluto adsorvida no tempo  $t$  (mg/g).

Integrando para as mesmas condições de contorno utilizadas para a Equação 5, resulta:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad (9)$$

Que representa a lei de velocidade de pseudo-segunda ordem integrada que pode ser rearranjada para obter a Equação 10 na forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2q_e^2} - \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

Um novo rearranjo resulta na equação 11 não linear:

$$q_t = \frac{2 \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + 2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (11)$$

Com o gráfico de  $q_t$  versus  $t$  encontram-se os valores de  $q_e$  e  $k_2$ .

A velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Os modelos apresentados consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa como: o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e o modelo de pseudo-segunda ordem. Esses modelos assumem que a resistência transferência de massa ocorre na camada de difusão próxima à superfície do adsorvente e não no interior da partícula.

## 2.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é atingido quando uma substância de uma fase líquida é adsorvida na superfície de uma fase sólida num sistema onde ocorra um equilíbrio de distribuição definido termodinamicamente, numa temperatura constante. Quando isto acontece, consideram-se igualadas as velocidades de adsorção e dessorção do soluto na superfície sólida do adsorvente (OKIEL, EL-SAYED e EL-KADY, 2011).

Algumas relações matemáticas são bem conhecidas e muito utilizadas para avaliação do processo de equilíbrio de adsorção, indicando como acontece a adsorção e a eficiência de adsorção específica. Os modelos de isotermas amplamente utilizadas são os de Langmuir e Freundlich (MOAZED; VIRARAGHAVAN, 2005).

### 2.10.1. Isoterma de Langmuir

O modelo estabelecido por Langmuir é definido pela premissa que a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada. Em cada sítio ativo está adsorvida uma única molécula sem que exista interação com moléculas em sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984). A equação de Langmuir para um sistema sólido-líquido é normalmente definida como (Equação 12) (LANGMUIR, 1918):

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (12)$$

Com o gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$  encontram-se os valores de  $q_m$  e  $K_L$ .

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorbato por massa de adsorvente (mg/g) no equilíbrio,  $C_e$  é a concentração de adsorbato na solução no

equilíbrio (mg/L),  $K_L$  é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (L/mg) e  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ou a capacidade de cobertura do adsorbato em uma monocamada (mg/g).

### 2.10.2. Isoterma de Freundlich

Este modelo de isoterma é aplicado à adsorção não ideal em superfícies heterogêneas bem como adsorção em multicamadas e é expresso pela Equação 13 (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (13)$$

A forma linear desta Equação 14 é:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14)$$

Com o gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$  encontram-se os valores de  $K_f$  e  $n$ .

onde  $K_f$  (L/mg), é a constante de equilíbrio de Freundlich que indica a capacidade adsorptiva e  $n$  é a constante de Freundlich indicativa da afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente,  $q_e$  é a quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg/g) e  $C_e$  é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio depois que a adsorção está completa (mg/L).

### 2.10.3. Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin contém a constante de equilíbrio das interações entre o adsorbato e o adsorvente. Além disso, considera-se que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento e das interações adsorbato-adsorbato que acontecem.

As interações adsorvente-adsorbato apresentam uma distribuição uniforme de energias de ligação. O modelo é expresso pela Equação (15) (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007):

$$q_e = B \ln(A_t C_e) \quad (15)$$

onde  $B = RT/b$ , sendo  $b$  o calor de adsorção,  $R$  a constante universal dos gases (8,314 J/K. mol),  $T$  a temperatura em Kelvin,  $q_e$  a quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg/g) e  $C_e$  a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio depois que a adsorção está completa (mg/L). O valor de  $A_t$  é a constante de equilíbrio de ligação (L/mg).

Esta isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento devido a interações adsorvente-adsorbato e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.

## 2.11. REGENERAÇÃO (DESSORÇÃO) E DESSORVENTES

A dessorção é o processo inverso ao da adsorção. Se o objetivo na adsorção era que o poluente fosse aderido ao material, na dessorção espera-se que ocorra a transferência do poluente para um meio que consiga retirá-lo da fase sólida. Esse meio pode ser uma fase líquida chamada de dessorvente. No início, o objetivo era principalmente o de remover moléculas ou íons das soluções. Mas quando a preocupação é apenas com a adsorção o que ocorre é a transferência de poluição de um local para outro. Este material é acumulado em aterros ou provavelmente queimado.

Uma alternativa para resolver este problema está na dessorção. Com isso, o adsorvente pode ser regenerado, diminuindo assim, o impacto ambiental e os custos com adsorventes, promovendo-se a recuperação dos poluentes dessorvidos.

A forma com que os materiais podem ser recuperados está dividida em três grandes métodos: térmicos, químicos e biológicos.

A dessorção pode ser feita alterando parâmetros de trabalho como através do efeito da temperatura (dessorção térmica). A dessorção térmica tem como desvantagem o gasto de energia, visto que são necessárias altas temperaturas (800-100 °C) para ser eficiente. A regeneração biológica também tem como desvantagem o seu custo e nem todos os compostos são degradados biologicamente. O uso de solventes orgânicos, soluções salinas, ácidas ou básicas é considerado uma regeneração química. Os solventes e os adsorbatos devem ser

purificados neste caso, mas tal alternativa pode ser mais econômica e rápida (PURKAIT et al., 2007).

Quando se pretende remover íons, soluções salinas, ácidas ou básicas são testadas com o objetivo de que os íons adsorvidos possam ser trocados pelos das soluções dessorventes ou pela variação do pH do meio (ĐOLIĆ et al., 2015).

Quando os compostos adsorvidos são moléculas orgânicas, como os hidrocarbonetos que constituem os óleos, as alternativas utilizadas como líquidos dessorventes, são os solventes que tenham afinidade resultante das interações intermoleculares, normalmente os solventes orgânicos apolares, ou seja, a solubilidade tem maior importância (SAUDI e HAMDAL, 2011).

Além disso, alternativas como surfactantes e biosurfactantes também estão sendo estudados para remover óleos (KUYUKINA et al., 2005).

## 2.12. MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os modelos de isotermas de adsorção são modelos de ajustes que conseguem descrever as relações de  $q_e \times C_e$  nos processos adsorptivos. Sabe-se que a transferência do poluente para os sítios ativos ocorre em etapas; porém, esses modelos não oferecem na sua totalidade os detalhes dos princípios envolvidos na adsorção, sendo que esses mecanismos não são bem entendidos (VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2006; XIAOBING, CHUNJUAN e JIONGTIAN, 2010).

Para este fim, o comportamento adsorptivo vem sendo estudado através do modelo de cinética de transferência de massa em reatores em batelada. Para se utilizar este modelo, algumas suposições são levadas em conta como (HACKBARTH, 2014; VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2006):

- o adsorvente em suspensão se encontra com condições perfeitas de agitação em um reator descontínuo e todos os sítios de ligação do adsorvente se encontram disponíveis para remoção dos hidrocarbonetos. Dessa forma, o efeito de difusão de filme externo na taxa de adsorção é considerado negligenciável e ignorado para análises de engenharia;

- a taxa de adsorção é controlada por difusão homogênea dentro da partícula;
- a adsorção é isotérmica e a quantidade de hidrocarbonetos ligados está em equilíbrio com a concentração de hidrocarbonetos na fase aquosa, como estabelecido pelas isothermas de adsorção;
- os adsorventes carvão ativado e fibra de carbono são considerados com geometrias esféricas e cilíndricas, respectivamente. Porém, a taxa de adsorção global é controlada pela difusão intrapartícula na direção normal à superfície das partículas adsorventes.

A partir das considerações feitas, dois modelos foram desenvolvidos para tentar explicar o perfil de concentração do adsorbato dentro da partícula. São eles, o modelo de difusão homogênea e o modelo de força motriz linear (VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2006).

A seguir serão feitas considerações adaptadas dos estudos de metais, ou seja, onde íons eram considerados os adsorbatos e todos eles de mesma espécie, ou seja, adsorção multicomponente. (HACKBARTH, 2014). O presente estudo, não se trata de um adsorbato, mas sim de diferentes adsorbatos misturados no óleo diesel, o presente modelo será analisado para verificação do ajuste da adsorção multicomponente de variados hidrocarbonetos.

Com isso, o balanço de massa de óleo em um reator em batelada é dado por (Equação 16):

$$V \frac{dC_b}{dt} + W \frac{d\langle q \rangle}{dt} = 0 \quad (16)$$

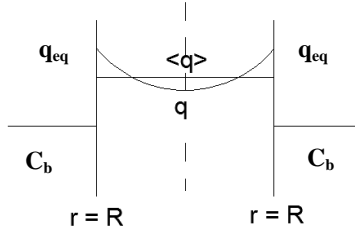
onde  $V$  é o volume da solução oleosa (L),  $W$  a massa de carvão ativado ou fibra de carbono utilizada (g),  $C_b$  a concentração de óleo na fase líquida (mg de óleo/L de solução) e  $\langle q \rangle$  a concentração média de óleo na fase sólida (mg de óleo/g de adsorbente).

O balanço de massa de óleo sobre as partículas adsorventes é dado por (Equação 17):

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_{h,j} \frac{\partial q_j}{\partial r} \right] \quad (17)$$

onde  $D_{h,j}$  é o coeficiente de difusão homogênea dentro da partícula das  $j$  espécies ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) e  $r$  a distância (cm) em relação ao plano de simetria.

Considera-se como condição inicial e perfil de concentração dentro da partícula para o Modelo de Força Motriz Linear:



C.I:

$$t = 0: C_b = C_{b0},$$

$$0 \leq r \leq R, q_j = 0$$

Desta forma, obtém-se a seguinte equação (GLUECKAUF e COATES, 1947):

$$\frac{d q_j}{dt} = k_{p,j} a_p [q_j^* - \langle q_j \rangle]; a_p = \frac{1}{R}; \quad (18)$$

$$k_{p,j} a_p = \frac{D_{h,j}}{3 R^2} = \frac{3}{\tau_{d,j}}$$

onde  $k_{p,j}$  é o coeficiente de transferência de massa para difusão intrapartícula das espécies  $j$  ( $\text{cm}/\text{s}$ ),  $a_p$  é a área específica do adsorvente ( $1/\text{cm}$ ),  $D_{h,j}$  coeficientes de difusão homogêneo na partícula, ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\tau_{d,j}$  é a constante de tempo para difusão das espécies na partícula (s),  $q_j$  é a concentração de equilíbrio na fase sólida e  $R$  é o raio da partícula (cm).

Para se utilizar este modelo, bem como a avaliação da concentração de óleo, são necessários dados como: parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir, o volume de solução (emulsão) utilizado, a massa de adsorvente e a concentração inicial de óleo na emulsão.



## 2.13. MODELAGEM MATEMÁTICA DO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

O modelo de força motriz linear considera a concentração média da espécie no interior da partícula em vez de um perfil de concentração. A Equação (18) foi resolvida usando a função ODE45 do programa MATLAB 2011a (MATrix LABoratory). Esta função é baseada no método explícito de Runge Kutta (4,5) e o parâmetro  $k_p \times a_p$  foi estimado pela função FMINCON juntamente com a resolução da equação ordinária. A função FMINCON é baseada em otimização não linear.

A simulação das cinéticas de adsorção foi feita com os dados experimentais das cinéticas de adsorção (concentrações no tempo determinado, bem como os tempos determinados). Os parâmetros das isotermas de adsorção utilizados foram obtidos do modelo de Langmuir ( $q_{máx}$  e  $K_L$ ) e do modelo de Freundlich ( $K_f$  e  $n$ ).

Os  $k_p \times a_p$  em (1/min) são obtidos como resultado das simulações. Esse parâmetro está relacionado com o  $D_{h,j}$  através de algumas relações que envolvem o raio da partícula e, portanto, podem ser calculados.

Assim como para os modelos de cinéticas e isotermas, os dados experimentais serão comparados aos modelos através dos ajustes definidos pelos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e pela análise estatística da precisão dos modelos conhecida como Teste-F (HACKBARTH, 2014; VILAR, BOTELHO e BOAVENTURA, 2006).

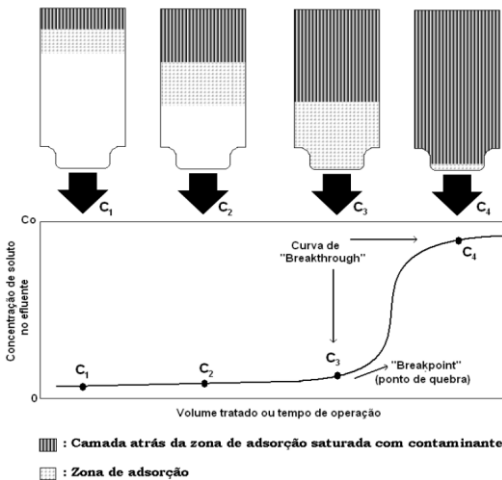
## 2.14. COLUNAS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os estudos sobre a utilização de adsorventes para remoção dos mais diversos poluentes têm como ponto importante a realização de experimentos em batelada para determinação das constantes cinéticas e das isotermas dos sistemas em batelada.

Porém, os materiais inicialmente avaliados devem ter seus comportamentos estudados da forma como realmente será projetado e aplicado em sistemas de tratamento de efluentes. Dessa forma, os experimentos em colunas de adsorção em leito fixo determinarão a viabilidade de aplicação comercial e conseqüentemente industrial dos adsorventes.

Quando o adsorbato ocupar todo o leito fixo nas condições de temperatura e pressão também estabelecidas, a coluna se encontra saturada e o valor da concentração do soluto na saída do leito cresce até chegar ao valor de concentração inicial. O gráfico dos valores de concentração *versus* tempo é chamado de curva de ruptura ou do inglês “breakthrough” (Figura 12).

Figura 12. Curva de ruptura da adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: SHAHALAM et al. (1996); DA LUZ (2012).

Para se projetar uma coluna de adsorção os seguintes parâmetros deverão ser considerados: capacidade de adsorção do leito, capacidade máxima de adsorção, a massa de adsorvente presente no leito, a vazão de entrada do fluido, a concentração inicial, a altura do leito, o diâmetro da coluna, o diâmetro da partícula, a porosidade, o empacotamento da coluna, a perda de carga do leito entre outros (COHEN e METZNER, 1981).

O estudo de materiais inovadores para os processos adsorptivos, como os fibrosos que possuem como características, baixa densidade e resistência, bem como aqueles reconhecidos industrialmente, mas com modificações superficiais para melhoria do seu desempenho são os principais objetivos desse trabalho. Além disso, essa Tese busca contribuir com os diversos grupos de pesquisa da área de tratamento de

efluentes e adsorção, bem como com os grupos do Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de massa, que possui grande experiência das inúmeras publicações nessas áreas.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES

No presente trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: óleo diesel comercial com reduzido teor de enxofre S-50, adquirido em um dos postos da rede PETROBRAS, armazenado e usado como recebido; clorofórmio  $\text{CHCl}_3$  P.A, estabilizado com amileno (marca VETEC); cloreto de sódio  $\text{NaCl}$  cristal PA (marca QHEMIS); ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  65% (marca SYNYH); hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  e ácido clorídrico  $\text{HCl}$  37% (marca SYNTH).

#### 3.2. ADSORVENTES

##### 3.2.1. Crisotila

A crisotila brasileira do tipo 5RL foi fornecida pela SAMA Mineração de Amianto Ltda., Mina de Cana Brava, Minaçu-GO.

##### 3.2.2. Carvão ativado

O carvão ativado utilizado foi fornecido pela empresa Alpha Carbo. O carvão ativado granulado é de origem mineral betuminosa e foi ativado pela empresa fornecedora com vapor de água e oxigênio em fornos verticais refratários a temperaturas acima de 800 °C. Possui granulometria Mesh de  $12 \times 25$  (1,68-071 mm).

##### 3.2.3. Fibra de carbono

As amostras fibras de carbono foram fabricadas por Toray Carbon Fibers America e fornecidas pela empresa Diprofiber Comércio de Fibras de Vidro Ltda. As fibras são de alta resistência, feitas de poliácilonitrila-PAN (Thornel T300 3K) e compostas de 3000 filamentos com diâmetros de 7  $\mu\text{m}$  agrupados em um fio.

#### 3.3. PREPARO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram tratados para posterior utilização nos experimentos como segue:

### 3.3.1. Crisotila

Para as fibras de crisotila foi utilizado o seguinte tratamento: as fibras foram jateadas com água de torneira sobre uma peneira Tyler 250 mesh (63  $\mu\text{m}$ ) por 30 minutos para remover qualquer material em pó presente. Após, as fibras foram suspensas em água destilada e um fluxo de ar foi borbulhado por 20 min. As fibras suspensas separadas, filtradas e secas em estufa a 100 °C por 24 h (VALENTIM; JOEKES, 2006).

### 3.3.2. Carvão ativado

O carvão foi deixado em repouso com água destilada por um período de 3 dias, sendo feita a troca da água diariamente para remoção do carvão em pó presente. Após isso, o carvão foi colocado em um recipiente com água destilada sendo agitado a 60 rpm, com troca diária da água, por mais 4 dias. Após isso, o carvão foi seco em estufa a 105 °C por um período de 24 h.

### 3.3.3. Fibras de carbono

As amostras fibras de carbono foram cortadas em tiras de 4 a 6 cm. Em seguida, lavadas com água destilada várias vezes e secas em estufa a 60 °C durante 48 h. As fibras secas foram posteriormente desfibriladas manualmente e armazenadas.

## 3.4. MODIFICAÇÕES DOS ADSORVENTES

### 3.4.1. Calcinação

As amostras de crisotila e carvão ativado foram pré-tratadas como descrito anteriormente, colocadas em cadinho de porcelana e levadas a um forno com programação de temperatura para calcinação (400 °C durante 1 h).

### 3.4.2. Oxidação

A fibra de carbono (4 g) previamente lavada e desfiada foi colocada em uma solução de 100 mL de HNO<sub>3</sub> 65%. Em seguida, a mistura foi aquecida até a ebulição e mantidas essas condições durante 1

h. Após esse contato com o meio ácido, a fibra foi lavada algumas vezes com água destilada em ebulição e secas em estufa a 40 °C durante 20 h.

### 3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

#### 3.5.1. Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O Espectrofotômetro de Infravermelho utilizado foi da marca ABB, modelo FTLA 2000. As amostras secas dos adsorventes foram trituradas e prensadas juntamente com pastilha de KBr e analisadas na faixa de comprimento de onda de 2,5 – 25 micrômetros, equivalente a faixa de número de onda de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.5.2. Área Superficial – BET

A análise da área superficial foi realizada no Laboratório de Materiais Elétricos (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento de análise de área superficial específica foi da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e. O método BET se baseia na adsorção de nitrogênio na temperatura de 77 K.

#### 3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio JEOL JSM-6390LV foi utilizado na obtenção das imagens de alta resolução das amostras.

### 3.6. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Pesou-se num béquer de 50 mL a massa de 30,4 mg de óleo diesel S-50. O óleo diesel S-50 foi dissolvido com o solvente clorofórmio P.A estabilizado com amileno e transferido para o balão de 100 mL. A partir desta solução foram preparadas as demais soluções para obtenção da

curva de calibração. O comprimento de onda máximo (244.5 nm - absorvância na faixa do ultravioleta característico para compostos hidrocarbonetos presentes em derivados do petróleo) para a leitura das amostras foi determinado através da varredura do comprimento de onda de 200 a 400 nm.

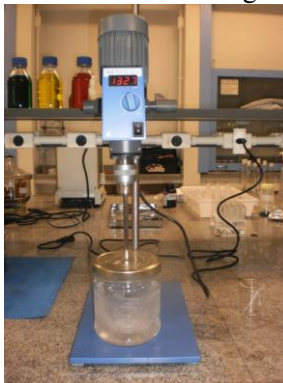
Em seguida, as absorvâncias das soluções foram registradas e um gráfico de concentração x absorvância foi obtido. As absorvâncias foram registradas no equipamento espectrofotômetro de absorção UV-VIS UV mini-1240, marca SHIMADZU, em cubeta de quartzo. A concentração da solução estoque foi de 304 mg/L.

### 3.7. PREPARO DAS EMULSÕES

As emulsões foram preparadas adicionando-se volumes entre  $10 \times 10^{-6}$  L e  $300 \times 10^{-6}$  L de óleo diesel S-50 em 450 mL de água destilada em recipiente de vidro com tampa. As concentrações iniciais não foram as mesmas para todos os adsorventes e os valores são indicados nos procedimentos de cinéticas e isotermas a seguir. Em seguida, o volume total foi agitado para formação da emulsão a uma velocidade de agitação entre 1250 - 1350 rpm durante 10 min. A emulsão foi preparada apenas com agitação mecânica sem adição de emulsificantes. Um agitador mecânico da marca IKA RW 20 digital foi utilizado (Figura 13) para dispersar o óleo diesel na água. O aspecto da emulsão obtida é mostrado na Figura 14. A concentração inicial foi determinada na amostra sem a presença dos adsorventes. Em uma proveta foram medidos 50 mL da emulsão óleo-água. Em seguida, transferidos para um funil de separação de 250 mL, passando, em seguida, pelo processo de extração líquido-líquido e medido o teor de óleos e graxas no espectrofotômetro UV/VIS em triplicata.



Figura 13. Preparo das emulsões óleo diesel/água.



Fonte: O autor.

Figura 14. Emulsão óleo diesel/água.



Fonte: O autor.

### 3.7.1. Determinação da distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi realizada no equipamento Malvern Master Sizer (Malvern Instruments Ltda). Para as análises das amostras de óleo diesel em água destilada foram utilizadas concentrações iguais às utilizadas nos experimentos de adsorção ( $40\text{-}600 \times 10^{-6}\text{L}$  de óleo diesel S-50 em 450 mL de água destilada) preparada com agitador mecânico (1250-1350 rpm).

### 3.7.2. Estabilidade da emulsão oleosa

O estudo da estabilidade da emulsão foi feito através da análise visual da amostra da água oleosa preparada com  $100 \times 10^{-6}$  L de óleo em 450 mL de água destilada. Essa concentração é intermediária em relação as que foram utilizadas em todo o trabalho. A análise visual foi feita em intervalos de tempo com duração total de 6 h, em que a imagem para definição do aspecto da emulsão foi através de registro fotográfico.

### 3.8. ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

As concentrações iniciais foram determinadas nas amostras sem a presença dos adsorventes, seguindo a metodologia adaptada àquela utilizada pela PETROBRAS. As adaptações feitas foram nos volumes de amostra usados nas extrações líquido-líquido, no solvente e no volume de solvente utilizado nas extrações.

Em uma proveta foram medidos 50 mL da emulsão óleo-água e transferidos para um funil de separação de 250 mL. No funil de separação de 250 mL junto com os 50 mL da emulsão foram colocados 20 mL de clorofórmio em duas partes.

Primeiramente, foi adicionado 10 mL de clorofórmio e em seguida, procedeu-se a agitação manual do funil de separação por aproximadamente 1 min. Após isso, o funil foi deixado em repouso por aproximadamente 1 min até verificação da separação das fases aquosa e orgânica.

Após, drenou-se a fase orgânica para um balão de 25 mL. Em seguida, o processo foi repetido com a adição de mais 10 mL do solvente clorofórmio.

Na fase orgânica presente no balão de 25 mL era acrescido clorofórmio até completar o volume de 25 mL.

Por último, foram registradas as absorvâncias no espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda previamente determinado pelo modo de varredura de comprimento de onda, sendo este 244,5 nm. O modo fotométrico foi ajustado no equipamento para leitura das amostras em triplicatas no comprimento determinado.

### 3.8.1. Validação da metodologia de análise do teor de óleos e graxas

#### 3.8.1.1. Seletividade

Para se determinar a seletividade, várias amostras de óleo diesel no solvente clorofórmio foram transferidas para cubeta de quartzo e colocadas no espectrofotômetro UV/VIS. Em seguida, foram analisadas no modo varredura, obtendo-se como resultado os sinais de absorbâncias máximas.

As análises de óleo em clorofórmio também foram feitas por RMN. A verificação dos sinais de hidrogênios para diversas amostras, na metodologia para obtenção dos espectros de RMN, que ainda será descrita, complementa a avaliação de seletividade.

#### 3.8.1.2. Curva de calibração e linearidade

A linearidade é observada através da curva de calibração obtida na faixa de trabalho de 0 a 300 mg/L. Com a definição do método de análise a ser utilizado, neste caso, a espectrofotometria no UV, obtém-se a curva de calibração. Os dados são obtidos após o preparo de várias amostras de concentrações conhecidas (0, 25, 50, 100, 150, 200, 250 e 304 mg/L) e em seguida registradas as absorbâncias dessas concentrações conforme descrito no item 3.4.

#### 3.8.1.3. Precisão

Para os ensaios de precisão foram preparadas amostras em três concentrações diferentes e conhecidas (50, 100 e 150 mg/L) para três ensaios no mesmo dia e registradas as absorbâncias, bem como a análise de uma amostra de concentração não conhecida e registrada a absorbância. Com a obtenção desses dados podem ser calculados os valores da média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV).

#### 3.8.1.4. Sensibilidade

A curva de calibração foi feita como já descrita no item 3.6. A inclinação da reta verificada tem relação com a sensibilidade da resposta do método.

### 3.8.1.5. Exatidão

A exatidão foi determinada a partir de ensaios de recuperação em três concentrações iniciais diferentes. A primeira próxima aos menores valores de concentração inicial trabalhados (14,17 mg/L), uma em um valor intermediário de 96,34 mg/L e outra em um valor bem mais alto, de 179,04 mg/L. Com essas concentrações iniciais definidas foram acrescentadas massas 37,44 mg, 11,97 mg e 81,00 mg de óleo às soluções iniciais, respectivamente, o que resultou em uma amostra mais concentrada. Os valores de concentração final mostraram as perdas envolvidas no preparo da amostra através do método de recuperação e forneceram uma ideia da exatidão da metodologia.

### 3.8.1.6. Limites de Detecção e Quantificação

Os Limites de Detecção e Quantificação foram obtidos com a determinação de duas curvas de calibração e, por consequência, seus valores de coeficiente angular e linear para cada curva.

## 3.9. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção foram realizadas nas temperaturas de 25 °C e 35 °C. Em Erlenmeyers de 125 mL foram colocadas massas dos adsorventes selecionados (0,1 g de carvão ativado e carvão ativado modificado; 0,03 g fibras de carbono e fibra de carbono modificada e 0,1 g e 0,03 g crisotila, 0,03 g de crisotila modificada). Em seguida, 50 da emulsão óleo-água preparados como descrito anteriormente foram adicionados ao erlenmeyer (Figura 15). Para manter os erlenmeyers em agitação, uma incubadora da marca TECNAL TE-424, com controle de temperatura foi utilizada, e com agitação de 200 rpm por períodos analisados até a verificação da saturação. As concentrações iniciais foram modificadas dependendo do adsorvente, sendo trabalhadas entre  $40-200 \times 10^{-6}$ L de óleo diesel S-50 em 450 mL de água destilada conforme descrito anteriormente.

Figura 15. Amostras utilizadas nas cinéticas de adsorção



Fonte: O autor.

Os erlenmeyers foram retirados da incubadora em intervalos de tempo diferentes para cada material utilizado. O carvão ativado e a fibra de carbono foram peneirados em peneiras de aço inox e a crisotila foi filtrada com papel de filtro, sendo as emulsões separadas dos adsorventes colocadas diretamente no funil de extração/separação, passando, posteriormente, pela extração líquido-líquido e leitura do teor de óleos e graxas no espectrofotômetro.

### 3.9.1. Efeito da salinidade

Como relatado anteriormente, a água produzida apresenta uma quantidade de sais em sua constituição. Para se avaliar este efeito nos processos adsorptivos, foram preparadas emulsões com  $40 \times 10^{-6}$  L de óleo em 450 mL de soluções salinas de cloreto de sódio nas concentrações de 50, 80 e 120 g/L. O cloreto de sódio P.A utilizado foi da marca Hexis.

### 3.9.2. Efeito do pH

A verificação do pH também foi feita, tendo em vista que o mesmo pode influenciar nas adsorções. Dessa forma, foram preparadas emulsões com  $40 \times 10^{-6}$  L de óleo em soluções básicas (0,1 M NaOH, pH 10) e ácidas (0,1 M HNO<sub>3</sub>, pH 3). O pH foi verificado em pHmetro da marca QUIMIS.

### 3.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram realizadas na temperatura de 25 °C para todos os adsorventes utilizados.

Para os adsorventes carvão ativado e carvão ativado modificado foram colocados em Erlenmeyers de 125 mL massas desses adsorventes entre 0,01 g e 0,12 g. As concentrações de óleo iniciais foram de  $40 \times 10^{-6}$  L em 450 mL de água destilada.

Para os adsorventes fibra de carbono e fibra de carbono modificada a massa em 0,03 g foi fixado e feita a variação de concentração inicial entre  $10-300 \times 10^{-6}$  L de óleo diesel em 450 mL de água destilada.

O volume de emulsão utilizada foi de 50 mL e preparada como descrito anteriormente. O sistema de agitação usado para obtenção das isotermas foi o mesmo utilizado no estudo das cinéticas. Após atingido o equilíbrio, as amostras foram tratadas de forma similar aos estudos da cinética, com separação do adsorvente da emulsão e análise do teor de óleos e graxas final.

### 3.11. DESSORÇÃO

Para os experimentos de dessorção foram utilizadas massas de 0,1 g e 0,03 g de carvão ativado e fibra de carbono, respectivamente. As concentrações das emulsões foram de  $40 \times 10^{-6}$  L e  $100 \times 10^{-6}$  L para o carvão e fibra. As amostras passaram inicialmente pelo processo de adsorção seguindo a metodologia descrita. Foram usadas duas amostras de cada um dos adsorventes e o tempo para adsorção foi de 4 h, pois o tempo em que ocorreu a adsorção. Em seguida, a emulsão restante era analisada para verificação do teor de óleos e graxas, de acordo metodologia descrita. No processo de dessorção, as amostras dos adsorventes com óleo adsorvido eram lavadas com cerca de 20 mL de água destilada e secas ao natural em béqueres. Após a secagem, as amostras eram colocadas em erlenmeyers de 125 mL com 20 mL de solvente clorofórmio em agitação em incubadora a 25 °C pelo mesmo tempo de adsorção. Em seguida, o solvente com óleo era transferido para um balão de 25 mL e feita a leitura em espectrofotômetro UV-VIS, conforme descrito.

### 3.12. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$

A análise de RMN de hidrogênio foi realizada em duas amostras da emulsão óleo diesel S-50 em água sem adição do adsorvente carvão ativado (branco) e com adição de 0,1g de carvão ativado (30 minutos de adsorção) para avaliação qualitativa de compostos adsorvidos.

Os espectros foram obtidos no espectrômetro de RMN Varian Mercury Plus AS-400 na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. As frequências de observação para os espectros de  $^1\text{H}$  foram de 400,1 MHz. As amostras estudadas foram preparadas em solução de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Na preparação das amostras utilizou-se 0,7 mL do solvente deuterado em tubos de 5 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos foram registrados em “ppm” (partes por milhão). Para calibração dos espectros utilizou-se como referência interna o TMS 0,01 % v/v ( $\delta$  0,00) para os espectros de hidrogênio. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz foram feitos com 32 scans, pulso de observação de 45 graus e tempo entre pulsos de 1 s. Os interferogramas foram obtidos com 32 K de memória de transformadas com um fator de largura de linha de 0,1 Hz.

### 3.13. SIMULAÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Para o estudo da simulação das cinéticas, a rotina da programação foi baseada no modelo LDF (Linear Driving Force Model) em que o programa resolve a equação e juntamente ele minimiza o desvio padrão, ajustando esse parâmetro ( $Kp.ap$ ).

### 3.14. COLUNA DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção em coluna em leito fixo foram feitos em uma coluna de vidro com diâmetro de 1,5 cm usando como leito fixo o adsorvente carvão ativado. A massa de carvão utilizada foi de 8,6 g resultando em uma altura de leito de 19,8 cm. A massa de carvão foi colocada em água destilada por um período até que não se verificasse mais a liberação de bolha de ar, evitando, assim, a formação destas dentro da coluna. O carvão que estava em água foi em seguida empacotado na coluna, sempre deixando o nível de carvão ativado

abaixo do nível de água destilada. A água foi utilizada para se obter um melhor empacotamento. A entrada da coluna era conectada por mangueiras até uma bomba peristáltica e da bomba uma mangueira conectava até o reservatório de efluente. Como a emulsão água/óleo é instável com o tempo, o reservatório foi mantido com agitação para evitar que o óleo se depositasse na superfície, alterando suas características iniciais. A saída da coluna era conectada também por mangueiras a um coletor de amostras e quando amostras não era coletada a mangueira levava o efluente até um reservatório de captação de resíduos. O sistema de coluna de adsorção é mostrado na Figura 16. Esse sistema não possuía controle de temperatura.

Figura 16. Esquema de funcionamento de coluna de adsorção em leito fixo.



Fonte: O autor.

As amostras foram coletadas em tempos determinados e o volume coletado foi de 2,5 mL de amostra. A concentração inicial de trabalho foi de 1081,76 mg/L. As amostras retiradas da coluna foram analisadas para verificação de absorbância e concentração de óleo até a saturação.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A caracterização dos materiais utilizados em estudos de adsorção é importante, pois fornece informações sobre os grupos químicos presentes e suas características quanto à solubilidade, área superficial e detalhes sobre a forma das superfícies. Com essas informações, aliadas aos demais resultados experimentais, ajudam no entendimento dos resultados de cinéticas e isotermas de adsorção.

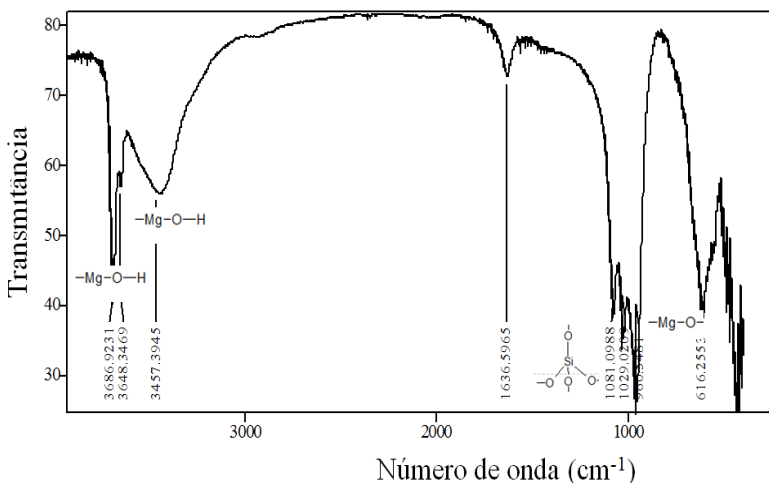
#### 4.1.1. Infravermelho (IV)

A região do infravermelho medido foi a de infravermelho médio, região de vibração-rotação, que corresponde à faixa entre 2,5-50  $\mu\text{m}$  ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) e é a mais interessante do ponto de vista analítico.

##### 4.1.1.1. Crisotila

A Figura 17 mostra algumas bandas características da estrutura química da crisotila.

Figura 17. Espectro no infravermelho (IV) da crisotila.



Fonte: O autor.

As bandas em 3686 e 3683  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a vibrações de estiramento OH internas e externas. As duas bandas tem relação com a possível presença de dois grupos O-H cristalograficamente diferentes na estrutura da crisotila. A banda larga presente em 3457  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a estiramento de ligações de O-H. Em aproximadamente 2930  $\text{cm}^{-1}$  se encontra uma banda de fraça intensidade do estiramento de ligações. A região entre 1100-900  $\text{cm}^{-1}$  é onde se encontram as vibrações de  $\text{SiO}_4$  tetraédrica. A banda em 1081  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento Si-O-Si perpendicular ao plano de base e em 1029 e 960  $\text{cm}^{-1}$  são consideradas vibrações Si-O-Si na base planar. Em 616  $\text{cm}^{-1}$  e 436  $\text{cm}^{-1}$  são bandas de vibração de ligações Mg-O. Com isso, podem ser confirmadas as ligações químicas que compõem a estrutura das fibras de crisotila.

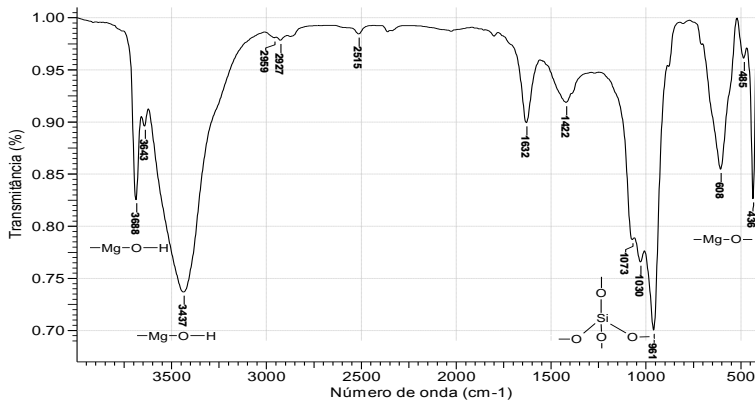
Viti e Mellini (1997) utilizaram diversas análises no estudo da crisotila. A atribuição de algumas bandas no espectro de infravermelho foi baseada nesse trabalho. Os espectros no infravermelho apresentaram grande semelhança ao utilizado pelos dois autores, com uma única exceção da banda em 1631  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que esta não aparece no espectro da crisotila estudada pelos dois autores.

Schneider (2008), no seu estudo de modificação de crisotila, também utilizou da espectroscopia no infravermelho da crisotila pura e obteve uma atribuição semelhante à utilizada no trabalho de Viti e Mellini (1997), porém, diferentemente do trabalho dos dois autores, o espectro apresentado por Schneider também mostra a banda próxima a 1636  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.1.2. Crisotila Calcinada

A Figura 18 mostra algumas bandas características da estrutura química da crisotila calcinada (CC).

Figura 18. Espectro no infravermelho (IV) da crisotila Calcinada - CC.



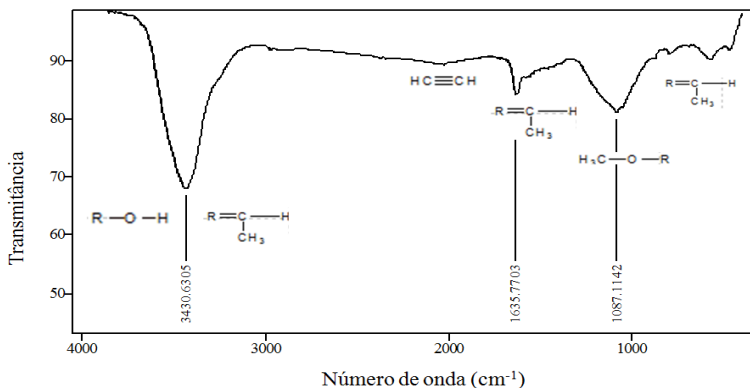
Fonte: O autor.

A crisotila calcinada apresenta um espectro parecido ao da crisotila não calcinada, exceto pelo aparecimento de uma banda em  $1422\text{ cm}^{-1}$ . Dessa forma, pode-se dizer que o tratamento proposto para este material não resultou na presença de grupos superficiais diferentes.

#### 4.1.1.3. Carvão Ativado

De acordo com a Figura 19, o carvão ativado apresenta grupos funcionais na região caracterizada por ligações do tipo C-H, C=O, C=C e C-O.

Figura 19. Espectro de infravermelho (IV) do carvão ativado.



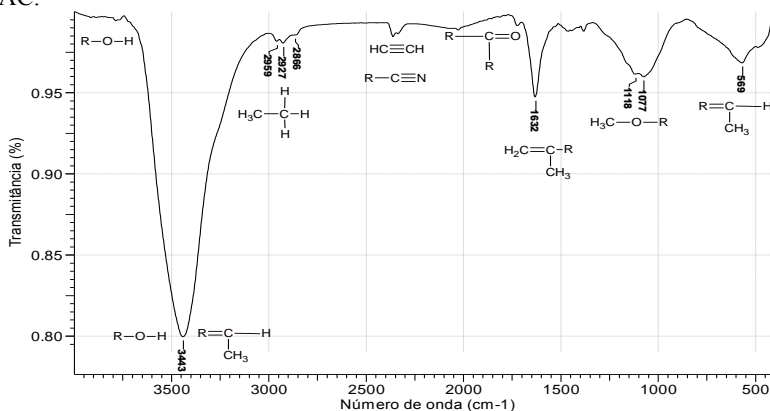
Fonte: O autor.

A banda presente em  $3431\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída tanto à vibração de ligações O-H ou C-H que estão presentes na estrutura do carvão ativado. Em aproximadamente  $2300\text{ cm}^{-1}$ , percebe-se um sinal muito fraco, que pode ser uma banda de vibração de ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$ . A banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de ligações  $\text{C}=\text{O}$  ou  $\text{C}=\text{C}$ . Esses dois tipos de ligações também estão normalmente presentes em carvões ativados. Em  $1087\text{ cm}^{-1}$  está presente uma banda referente a ligações C-O. Com isso, os grupos químicos que fazem parte da estrutura química do carvão ativado podem ser confirmados. As funções associadas a estes tipos de ligações são hidrocarbonetos aromáticos, anidridos, éteres, fenóis, ácidos carboxílicos, lactonas e quinonas (BOEHM, 2002).

#### 4.1.1.4. Carvão ativado calcinado - CAC

A Figura 20 mostra algumas bandas características da estrutura química do carvão ativado calcinado.

Figura 20. Espectro de infravermelho (IV) do Carvão Ativado Calcinado – CAC.



Fonte: O autor.

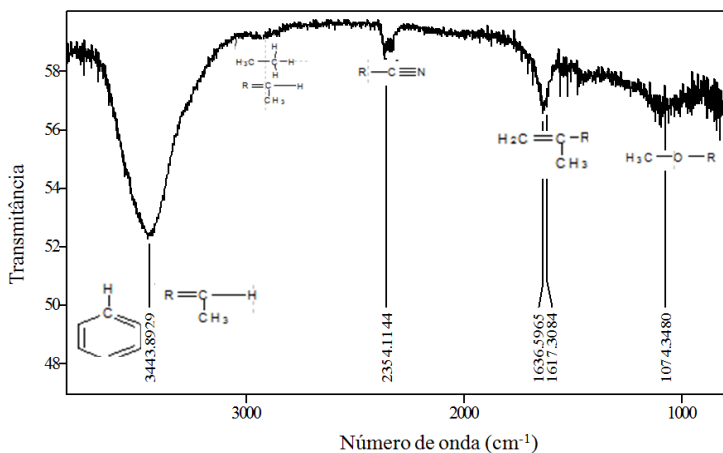
A modificação superficial do carvão ativado através de tratamento térmico (calcinação) resultou no aparecimento de bandas adicionais ao carvão ativado. Uma forte em  $3443\text{ cm}^{-1}$  devido aos grupos C-H ou O-H. Em  $3700\text{ cm}^{-1}$ , percebe-se uma banda de

intensidade muito fraca, que pode ser referente à ligações O-H. Nesse caso, considerando-se esta banda fraca, a banda em  $3443\text{ cm}^{-1}$  seria vibração de ligações C-H. A banda fraca de O-H não foi percebida para o carvão não modificado. Em  $2927\text{ cm}^{-1}$  uma banda referente a C-H de compostos alifáticos. Em  $2360\text{ cm}^{-1}$ , a banda a vibrações de ligações  $\text{C}\equiv\text{C}$  ou  $\text{C}\equiv\text{N}$  de nitrila. A banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$ , de médio-fraca intensidade é devido à presença das ligações ( $\text{C}=\text{C}$ ) que fazem parte da estrutura tanto do carvão ativado quanto para carvão ativado calcinado. Uma banda adicional em  $1760\text{ cm}^{-1}$  revela a presença de  $\text{C}=\text{O}$ . Em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , é uma banda referente de vibração de ligação C-O resultante do tratamento térmico. Em  $599\text{ cm}^{-1}$  uma deformação angular fora do plano de ligação C-H. Com o infravermelho do CAC, confirma-se que a modificação superficial teve sucesso com o surgimento de novos grupos químicos polares, ou seja, funcionalizou-se o carvão ativado, conforme já se conhecia na literatura (BOEHM, 2002).

#### 4.1.1.5. Fibra de Carbono

A Figura 21 mostra o espectro no infravermelho para a amostra fibra de carbono. Nessa Figura podem ser observados os grupos funcionais da fibra de carbono.

Figura 21. Espectro de infravermelho (IV) da fibra de carbono.



Fonte: O autor.

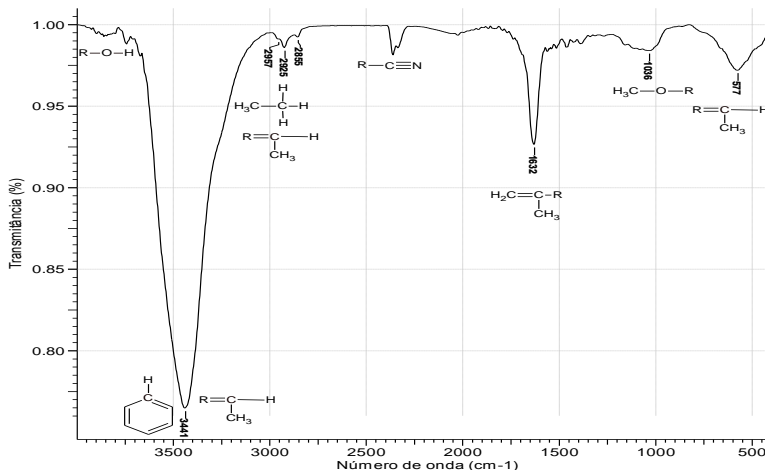
A banda de fraca intensidade em  $1636\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de ligações C=C que formam a estrutura das fibras de carbono resultante da ordenação elevada das folhas aromáticas após o processo de grafitação a elevadas temperaturas. Uma banda de intensidade fraca está localizada em  $3444\text{ cm}^{-1}$ . As fibras são compostas basicamente por ligações C=C, mas com a possibilidade também de ligações do tipo C-H, N-H e C≡N. A vibração das ligações C-H aparecem normalmente até  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Já vibrações de ligações N-H de amins são de intensidade fraca a média e ocorre entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ . A possibilidade ligações O-H, localizadas  $3650\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  com intensidade forte, seriam justificadas através da resina que é aplicada sobre fibra, mas a fibra foi lavada várias vezes. Dessa forma, a banda em  $3444\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido a presença de grupos amina N-H ou C-H. Em  $2354\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda de muito fraca intensidade. Nessa região, normalmente são atribuídas vibrações de ligações C≡N, as nitrilas, o que tem grande possibilidade, visto que o polímero precursor das fibras de carbono é poliácridonitrila e mesmo após reações de ciclização, desidrogenação, carbonização e grafitação, essas ligações ainda permanecem.

A caracterização dos adsorventes através do infravermelho forneceu informações relacionadas às funções químicas presentes nas estruturas dos adsorventes e serão utilizadas para análise das interações adsorvente-adsorbato e para as possíveis modificações em suas estruturas para funcionalização.

#### 4.1.1.6. Fibra de carbono oxidada - FCO

A Figura 22 mostra os grupos funcionais da fibra de carbono oxidada (FCO).

Figura 22. Espectro de infravermelho (IV) da Fibra de Carbono Oxidada – FCO.



Fonte: O autor.

Após a realização da metodologia que visava à modificação superficial da fibra de carbono através da oxidação, verifica-se o aparecimento de bandas adicionais à fibra. Uma forte em  $3441\text{ cm}^{-1}$  devido à vibração de ligações C-H. Em aproximadamente  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3800\text{ cm}^{-1}$  são bandas referentes à ligações O-H ( $3650\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ). A presença de O-H não foi considerada na fibra não modificada. Em  $2926\text{ cm}^{-1}$  uma banda referente a C-H de compostos alifáticos ou alcenos. Em  $2300\text{ cm}^{-1}$ , a banda a vibrações de ligações  $\text{C}\equiv\text{N}$  de nitrilas continua aparecendo. A banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$ , de médio-fraca intensidade é devido à presença das ligações (C=C) que fazem parte da estrutura da fibra não modificada também. Em  $1036\text{ cm}^{-1}$ , há uma banda referente à vibração de ligação C-O ou C-H de alcenos resultantes da oxidação da fibra. Em  $577\text{ cm}^{-1}$  aparece a deformação angular fora do plano de ligação C-H. Com o infravermelho da FCO, confirma-se que a modificação superficial teve sucesso com o surgimento de novos grupos químicos polares, ou seja, funcionalizou-se a fibra de carbono, conforme já se conhecia na literatura (WU; PITTMAN JR., 1995; PITTMAN et al., 1997; PAMULA e ROUXHET, 2005).

Essa modificação posteriormente será analisada com relação à remoção de óleo diesel. A caracterização dos adsorventes através do infravermelho forneceu informações relacionadas às funções químicas presentes nas estruturas dos adsorventes e serão utilizadas para análise

das interações adsorvente-adsorbato e para as possíveis modificações em suas estruturas para funcionalização.

#### 4.1.2. Análise textural pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A análise textural do carvão ativado (CA), da crisotila e da fibra de carbono (FC) foram feitas pelo método da isoterma Brunauer-Emmett-Teller – BET. Os resultados estão presentes na Tabela 20. Analisando os resultados obtidos, confirma-se uma tendência que teoricamente é bem relatada, o fato de o carvão ativado de origem betuminosa apresentar uma elevada área superficial, cerca de 520 m<sup>2</sup>/g, quando comparado aos outros sólidos usados, crisotila 13,28 m<sup>2</sup>/g e fibras de carbono 72,72 m<sup>2</sup>/g. As fibras de carbono e a crisotila apresentam pequena área superficial, e por consequência, baixo volume de poros. Sabe-se que a porosidade é uma característica importante no processo de adsorção e com base nos dados obtidos, se o critério de escolha pelo melhor adsorvente fosse apenas esta característica, certamente os melhores resultados seriam esperados para o carvão ativado.

Quando se analisa o diâmetro de poros, os três materiais possuem poros com pequenos diâmetros, sendo classificados como microporos.

WENDHAUSEN et al. (2005) utilizaram a crisotila como biocatalisador com área superficial de 14 m<sup>2</sup>/g, sendo este valor de área superficial alto considerado para o estudo realizado por estes autores.

Tabela 20. Propriedades texturais\* dos adsorventes.

Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ (nm)
CA	519,40	0,2464	0,3676
Crisotila	13,28	4,781 x 10 <sup>-3</sup>	0,3676
FC	72,72	-	0,3124

\* $S_{BET}$ : área superficial,  $V_p$ : vol. de poros,  $d_p$ : diâm. de poros

Fonte: O autor.

RAND e ROBINSON (1977), no estudo das propriedades superficiais de fibras de carbono de poliacrilonitrila (PAN) citam um valor de área



superficial muito próximo ao que foi determinado neste trabalho ( $73 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Em outras publicações, as áreas superficiais indicadas para fibras de carbono apresentavam valores muito mais baixos.

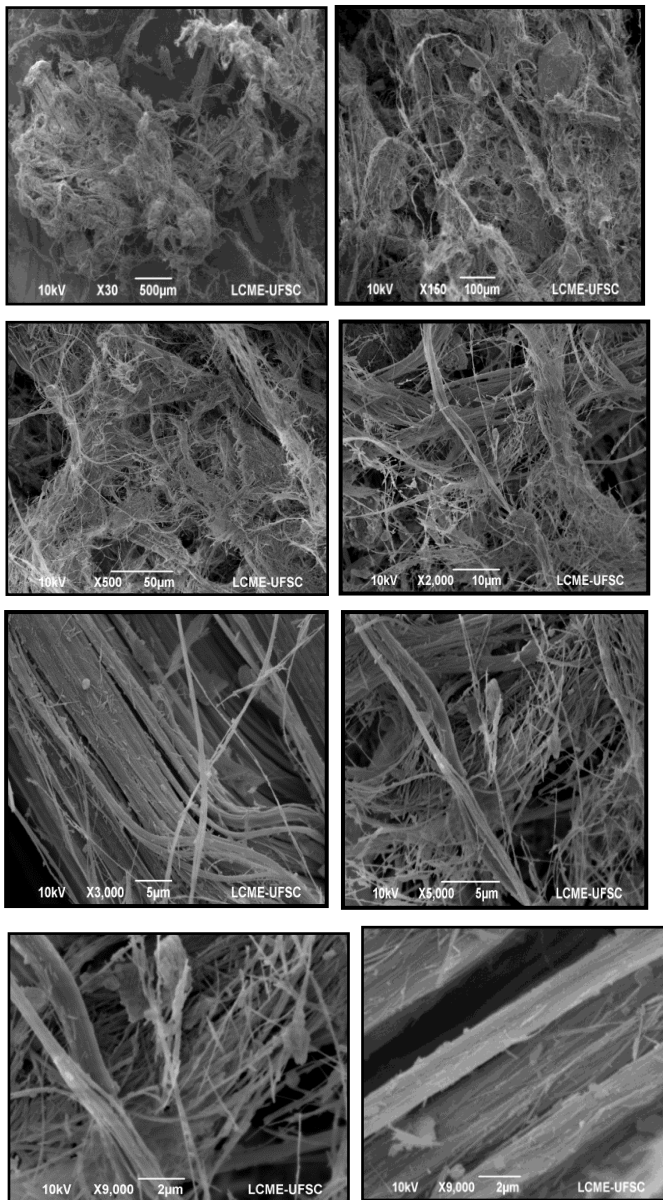
Como previamente comentado, muitos pesquisadores buscam um aumento na área superficial para o uso das fibras em estudos de adsorção. Além disso, tratamentos oxidativos superficiais são realizados com o intuito de modificar a área superficial. Em muitos trabalhos foi confirmado esse aumento e a área mostrou valores maiores do que  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Essas fibras são chamadas de fibra de carbono ativadas.

#### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura fornece importantes informações sobre as superfícies dos materiais, características microestruturais permitindo a visualização de detalhes imperceptíveis a olho nu. Os resultados dessa análise aparecem na sequência de micrografias dos materiais sólidos utilizados neste trabalho, com várias ampliações (Figuras 23,24 e 25), obtidas através de microscópio de alta resolução.

Na Figura 23 estão as imagens da fibra crisotila obtida nas ampliações de 30, 150, 500, 2000, 3000, 5000 e 9000 vezes.

Figura 23. Micrografias da crisotila obtidas por MEV

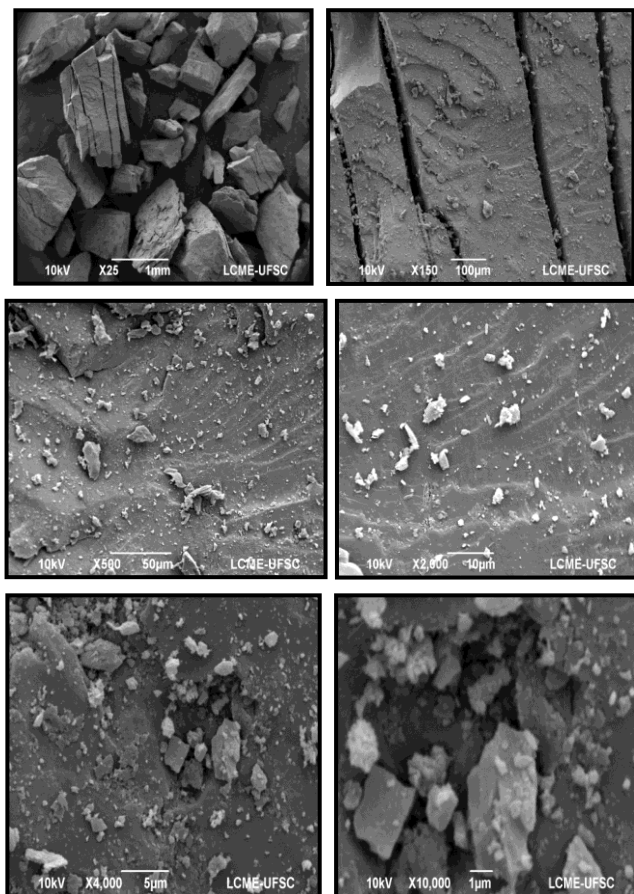


Fonte: O autor.

Ao analisar as imagens obtidas, observa-se que a crisotila apresenta uma estrutura fibrosa com superfície regular, mas com uma pouca visualização de porosidade.

Na Figura 24 estão as imagens do carvão ativado obtida nas ampliações de 25, 150, 500, 2000, 4000 e 10000 vezes. Ao analisar as imagens obtidas através por MEV, observa-se que o carvão ativado apresenta uma superfície irregular com aparente baixa porosidade, apresentando morfologia com cavidades.

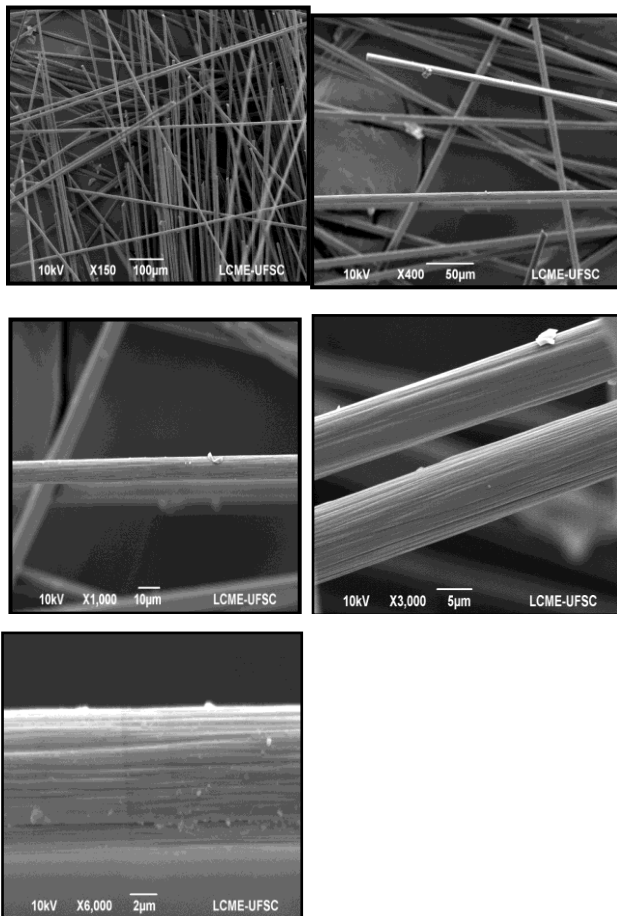
Figura 24. Micrografias do carvão ativado obtidas por MEV (*continua...*)



Fonte: O autor.

Na Figura 25 estão as imagens da fibra de carbono obtida nas ampliações de 150, 400, 1000, 3000 e 6000 vezes.

Figura 25. Micrografias da fibra de carbono obtidas por MEV



Fonte: O autor.

Ao analisar as imagens obtidas através por MEV, observa-se que a fibra de carbono apresenta uma superfície irregular com nenhuma visualização de porosidade no ângulo em que as imagens foram fornecidas, sendo que alguma porosidade deve existir no interior da

fibra. Dessa forma, a morfologia apresenta apenas rugosidades ou sulcos externos (SHEN et al., 2008).

Da literatura, o que se tem verificado é que na estrutura interna da fibra é que se encontram os poros estreitos e uniformes. Essa morfologia tem relação com o material precursor. Esses microporos são de acesso mais fácil por terem contato direto com a parte externa da fibra.

Os resultados obtidos pela MEV, ao menos nas ampliações verificadas não foram consistentes com o indicativo de alto volume de microporos obtidos. Porém, pelas imagens obtidas verificaram-se as estruturas fibrosas da fibra de carbono e crisotila e a presença de rugosidades. Outro ponto importante é a confirmação de baixa porosidade, confirmando, os resultados da análise de área superficial, que mostrou baixos valores de áreas superficiais tanto para a crisotila, quanto para a fibra de carbono.

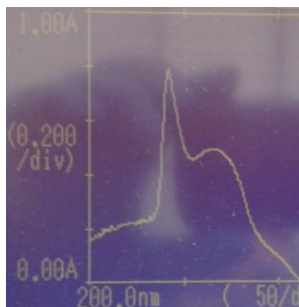
Os resultados obtidos no infravermelho IV mostram a presença dos principais tipos de ligações em grupos superficiais. Dessa forma, as interações na superfície deverão ocorrer basicamente por interações de afinidade, solubilidade e presença de cargas para a crisotila e fibra de carbono. Para o carvão ativado, as interações ocorrerão pela presença de grupos superficiais mais polares do que os presentes nas fibras de carbono. Entretanto, a presença de mais locais de entrada dos compostos, ou seja, da maior quantidade dos microporos, talvez seja mais importante do que pelos grupos superficiais.

## 4.2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

### 4.2.1. Seletividade

A seletividade pode ser avaliada pela medida da matriz isenta da substância de interesse e da matriz com a substância de interesse. No presente estudo não se tinha apenas uma substância de interesse, mas uma mistura de substâncias de interesse, os hidrocarbonetos, que demonstraram, após medidas de varreduras desses na matriz (clorofórmio), apenas dois sinais de absorbância sempre nas mesmas regiões de comprimento de onda (244,5 nm e 307 nm), Figura 26. Outros sinais não foram verificados nas medidas realizadas após algum tempo.

Figura 26. Absorções máximas de hidrocarbonetos do óleo diesel.



Fonte: O autor.

#### 4.2.2. Curva de calibração e linearidade

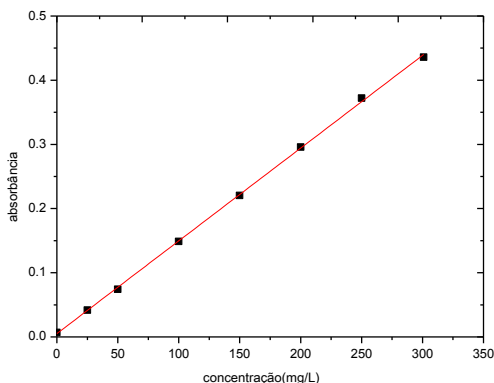
O gráfico resultante (Figura 27) e a Tabela 21 mostram que os valores de concentração *versus* absorbância para amostras de óleo diesel em clorofórmio foram proporcionais e com a obtenção de uma equação matemática, com isso pode-se dizer que o método apresenta linearidade.

Tabela 21. Valores obtidos da curva de calibração.

Parâmetros	Valores
Intercepto	0,00514
Inclinação	0,00145
$R^2$	0,99953
Equação	$y = 0,00145x + 0,00514$

Fonte: O autor.

Figura 27. Curva de calibração de amostra de óleo diesel em clorofórmio.



Fonte: O autor.

Além disso, os dados tiveram um bom ajuste à linha de regressão, pois  $R^2 > 0,999$  está de acordo com o estabelecido pelo ANVISA e INMETRO (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010).

#### 4.2.3. Precisão

A precisão pode ser analisada por meio do coeficiente de variação calculado por meio dos dados registrados das amostras padrão de 50, 100, 150 mg/L e da amostra a ser determinada, como se pode verificar na Tabela 22.

Tabela 22. Ensaios realizados para análise da precisão através da determinação com Coeficiente de Variação (CV %).

Ensaios no mesmo dia	Abs	Abs	Abs	Abs
	Padrão	Padrão	Padrão	Amostra
	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L	
1	0,084	0,159	0,250	0,518
2	0,082	0,157	0,243	0,516
3	0,086	0,159	0,241	0,517

Média	0,084	0,158	0,245	0,517
Desvio Padrão	0,002	0,00116	0,00386	0,001
CV(%)	2,38	0,729	1,58	0,193

Fonte: O autor.

Como pode ser observado na Tabela 21, o *RSD* ou *CV* (coeficiente de variação) teve os valores de 2,38; 0,729 e 1,58. Esses valores ficaram próximo ao aceito, que é entre 1 e 2% para se considerar o método preciso. O valor de 2,38 pode ter relação com a complexidade da amostra, visto tratar-se de uma mistura de hidrocarbonetos e outros compostos presentes no óleo diesel.

#### 4.2.4. Sensibilidade

A sensibilidade pode ser analisada pela curva de calibração. Através da inclinação da curva ( $a = 0,00145$ ) e visualização da curva apresentada (Figura 27), verifica-se que uma pequena variação de concentração provoca uma mudança significativa de absorbância.

#### 4.2.5. Exatidão

A exatidão pode ser verificada pelas recuperações alcançadas e que estão apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23. Recuperações alcançadas para concentrações avaliadas com a metodologia aplicada.

Concentração final teórica (mg/L)	Concentração inicial teórica (mg/L)	Massa de óleo adicionada (mg)	Recuperação (%)
315,37	179,04	81,00	75,74
117,36	96,34	11,97	79,05
79,17	14,17	37,44	78,12

Fonte: O autor.

Os valores de recuperação observados ficaram acima de 70 %, como é indicado pela literatura. Apesar das amostras serem de relativa complexidade pelo número de compostos presentes e por se tratar de óleo, existem muitas possibilidades de perdas, como aquelas relacionadas ao contato óleo com vidrarias e até durante a pipetagem.



#### 4.2.6. Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção e quantificação (Tabela 24) foram obtidos com a determinação de duas curvas de calibração e calculados pelas Equações (3) e (4).

Tabela 24. Limites de detecção e quantificação para análise do teor de óleos e graxas.

	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular
Curva de calibração 1	0,00405	0,00132
Curva de calibração 2	0,00706	0,00154
Média	0,00556	0,00143
Desvio Padrão	0,00213	0,00083
LD	4,919	
LQ	14,91	

Fonte: O autor.

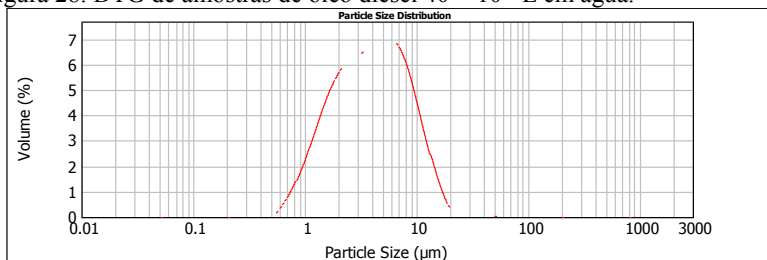
Os valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação, 4,919 mg/L e 14,91 mg/L, estão próximos aos valores concentração mais baixos utilizados na análise do Teor de Óleos e Graxas nos estudos de adsorção e, dessa forma, são adequados para determinação da maioria das concentrações finais de processos adsorptivos utilizadas no trabalho.

Diante de todos os itens avaliados no que diz respeito à validação da metodologia de análise do teor de óleos e graxas, pode-se dizer que a metodologia utilizada é adequada, válida para as análises feitas nesse trabalho e pode ser reproduzida por outros trabalhos.

#### 4.3. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

As Figuras 28, 29, 30 e 31 mostram os resultado da análise de determinação de tamanho de partículas com a amostra sendo preparada com velocidade de agitação utilizada nos experimentos de adsorção com concentrações que variaram de  $40 \times 10^{-6}$  L a  $600 \times 10^{-6}$  L de óleo diesel em água destilada.

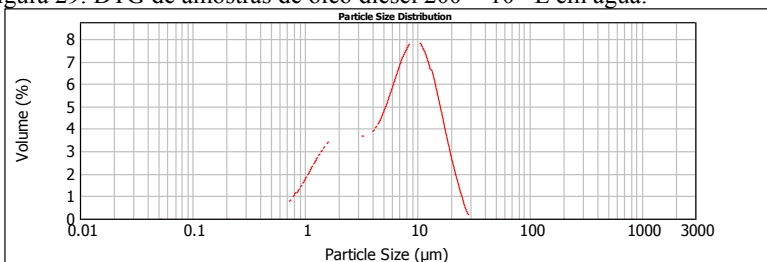
Figura 28. DTG de amostras de óleo diesel  $40 \times 10^{-6}$  L em água.



Fonte: O autor.

O tamanho médio das gotas de óleo foi de 4,993 micrometros na concentração de  $40 \times 10^{-6}$  L de óleo na água. A distribuição do tamanho das gotas (DTG) foi monomodal na faixa de 0,5 a 38 micrômetros. A DTG mais uniforme apresentada pelas gotas de óleo diesel em água indica que devido a sua baixa viscosidade desse óleo ocorre coalescência das gotas muito pequenas atuando para maior uniformidade da DTG. O cisalhamento provocado pela agitação mecânica foi suficientemente grande para que a emulsão resultante tivesse gotas com tamanho inferior a 10 micrometros.

Figura 29. DTG de amostras de óleo diesel  $200 \times 10^{-6}$  L em água.



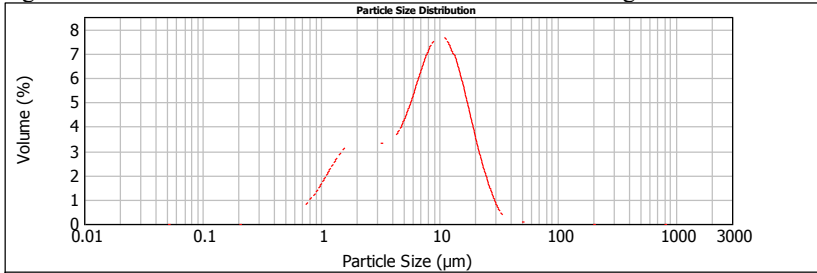
Fonte: O autor.

O tamanho médio foi de 7,603 micrômetros para a concentração de  $200 \times 10^{-6}$  L de óleo na água. A DTG bimodal esteve na faixa de 0,5 a 30 micrômetros, com tamanho médio de 2,5 micrômetros maior do que para a concentração de  $40 \times 10^{-6}$  L. Mesmo com o aumento na concentração de aproximadamente cinco vezes, o tamanho médio das gotas não aumentou na mesma proporção e segue inferior a 10 micrômetros.

A DTG bimodal nesta concentração indica que, após a formação da emulsão, ocorre mais coalescência parcial devido às maiores gotas

resultantes do que em uma concentração menor, o que gerou diferentes tamanhos de gotas.

Figura 30. DTG de amostras de óleo diesel  $400 \times 10^{-6}$  L em água.

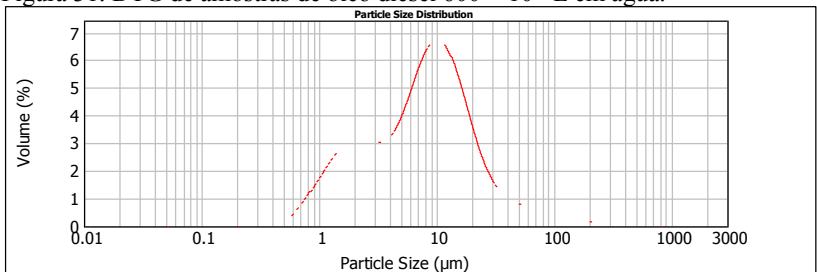


Fonte: O autor.

O tamanho médio foi de 8,680 micrometros para a concentração de  $400 \times 10^{-6}$  L de óleo na água. A DTG bimodal esteve na faixa de 0,5 a 100 micrômetros com tamanho médio de 4 micrômetros maior do que para a concentração de  $40 \times 10^{-6}$  L. Mesmo com o aumento na concentração de aproximadamente dez vezes, o tamanho médio das gotas não aumentou na mesma proporção e segue inferior a 10 micrometros. Nessa concentração, confirma-se que todos os experimentos em batelada foram feitos com tamanhos de gotas que tornam mais difícil a separação água-óleo, o que é o objetivo principal deste trabalho (XIAOBING, CHUNJUAN e JIONGTIAN, 2010).

A DTG bimodal nesta concentração indica que após a formação da emulsão ocorre mais coalescência parcial devido às maiores gotas do que em uma concentração menor, o que gerou diferentes tamanhos de gotas.

Figura 31. DTG de amostras de óleo diesel  $600 \times 10^{-6}$  L em água.



Fonte: O autor.

Já para a maior concentração analisada, o tamanho médio foi de 13,292 micrômetros para a concentração de  $600 \times 10^{-6}$  L de óleo na água. A DTG também apresentou comportamento bimodal, com uma maior faixa de distribuição (0,5 a 300 micrômetros) com tamanho médio superior a todas as outras amostras e bem maior do que para a concentração de  $40 \times 10^{-6}$  L. Mesmo com o aumento na concentração de aproximadamente quinze vezes, o tamanho médio apresentou um aumento mais significativo.

A DTG bimodal nesta concentração, bem como nas outras acima de  $40 \times 10^{-6}$  L, indica que após a formação da emulsão ocorre mais coalescência parcial devido às maiores gotas do que em uma concentração menor, o que gerou diferentes tamanhos de gotas.

#### 4.4. ESTABILIDADE DA EMULSÃO OLEOSA

A avaliação da estabilidade da emulsão óleo diesel/água foi feita com a avaliação visual do aspecto da emulsão com o tempo, como pode ser observado nas Figuras 32,33 e 34.

Figura 32. Aspecto da emulsão após o preparo com agitação mecânica.



Fonte: O autor.

Figura 33. Aspecto da emulsão após 3 h em repouso.



Fonte: O autor.

Figura 34. Aspecto da emulsão após 5 h em repouso



Fonte: O autor.

As emulsões foram preparadas, conforme procedimento descrito com agitação mecânica e sem adição de emulsificantes. Na concentração de  $100 \times 10^{-6}$  L utilizada para esta avaliação, inicialmente a emulsão encontrava-se bem homogeneizada com tamanho de partículas inferiores a 10 micrômetros. Como os objetivos são a obtenção das cinéticas, das isotermas e experimentos em coluna de leito fixo, verifica-se que em repouso a tendência da emulsão é a separação água-óleo com formação de películas de óleo na superfície da emulsão, ou seja, ocorre a coalescência de pequenas gotas para formação de gotas maiores de óleo. Esse evento já começa acontecer após 3 h da emulsão permanecer em repouso absoluto, sendo intensificada após 5 h de repouso com a emulsão se tornando menos turva. Esse comportamento de emulsões óleo diesel-água é o esperado, a menos que outras condições de preparo

da emulsão, como com a adição de um emulsificante (SCHULZ, 2005; DALVIN, 2011).

Como os experimentos de adsorção são realizados com agitação, é bem provável que a emulsão permaneça homogeneizada e que essa alteração de aspecto e conseqüente modificação nas leituras das absorvâncias não interfiram de forma intensa nas análises.

#### 4.5. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A verificação do tempo de contato entre o adsorbato e adsorvente revela informações fundamentais sobre o sistema estudado, além do tempo em que ocorre o equilíbrio adsorção-dessorção e como ocorrem os processos adsorptivos.

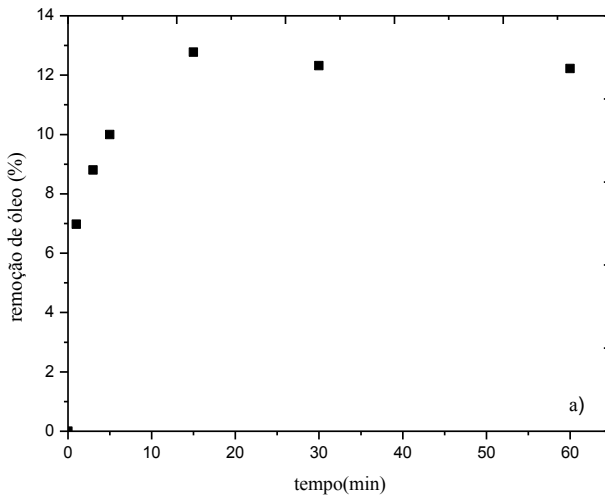
Os experimentos de cinéticas tiveram como objetivo avaliar os materiais crisotila, carvão ativado e fibra de carbono com relação ao equilíbrio adsorção-dessorção, além de analisar o efeito da variação da concentração inicial de óleo, temperatura. Os materiais modificados através de calcinação e oxidação e as cinéticas desses novos materiais também tiveram seus resultados apresentados e discutidos.

##### 4.5.1. Crisotila

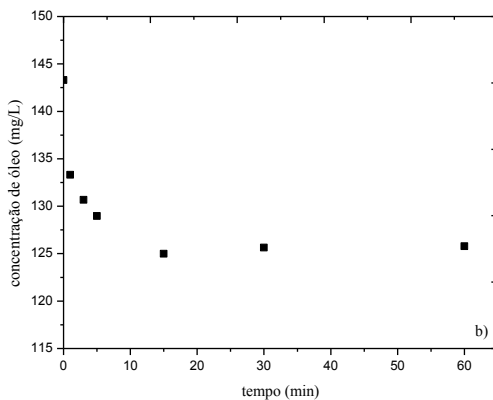
Com o objetivo de analisar o comportamento do adsorvente crisotila, este material foi colocado em contato com a emulsão água-óleo. As Figuras 35a e 35b mostram as cinéticas de adsorção para crisotila empregando 0,03 g e emulsão com concentração de óleo diesel de 144,01 mg/L. Este valor de concentração de óleo está dentro da faixa encontrada em águas produzidas reais.

É possível notar que a remoção de óleo foi rápida, porém baixa visto que nos primeiros 15 minutos a remoção foi próximo a 12,5 %, com o equilíbrio ocorrendo em 15 min. Após esse tempo, a quantidade de óleo removida não variou, permanecendo em aproximadamente 12,5 %. A concentração final de óleo após a adsorção em batelada foi de 125 mg/L. Neste ponto, ocorre o equilíbrio dos processos de adsorção e dessorção. Para garantir que o equilíbrio fosse atingido, o experimento foi conduzido até 60 min. Dessa forma, pode-se dizer que 15 min é o tempo onde não ocorre mais variação na adsorção de óleo pela crisotila e é considerado o tempo de equilíbrio. Este tempo será posteriormente utilizado para estudos das isotermas de adsorção.

Figura 35. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila (25 °C, 144,01 mg/L com 0,03 g de crisotila): a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.



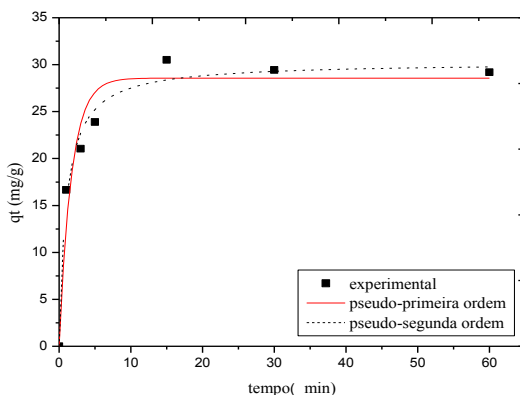
Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem pode ser observado na Figura 36 e os parâmetros cinéticos obtidos e apresentados na Tabela 25.

Figura 36. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila em função da capacidade de adsorção no tempo  $q_t$  a (25 °C, 144,01 mg/L com 0,03 g de crisotila) para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.



Fonte: o autor.

Tabela 25. Parâmetros cinéticos para crisotila (144,01 mg/L a 25 °C).

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,589	0,033
$q$ (mg/g)	28,57	30,25
$R^2$	0,935	0,980

Fonte: o autor.

O melhor ajuste dos dados experimentais foi para o modelo pseudo-segunda ordem. De acordo com a literatura, os dados experimentais de cinéticas para muitos adsorventes na remoção de óleos tem se ajustado melhor a esse modelo.

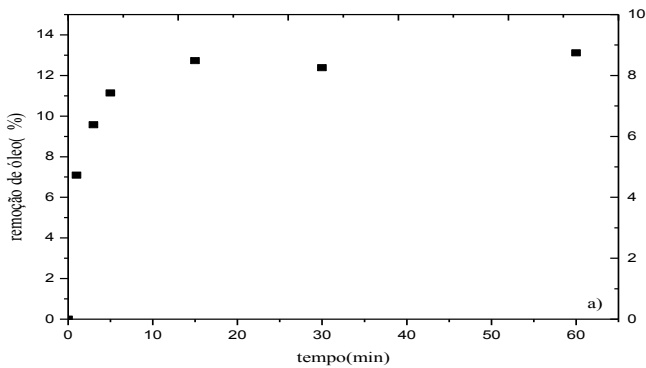
A crisotila também foi avaliada na remoção de óleo com alteração do valor de temperatura.



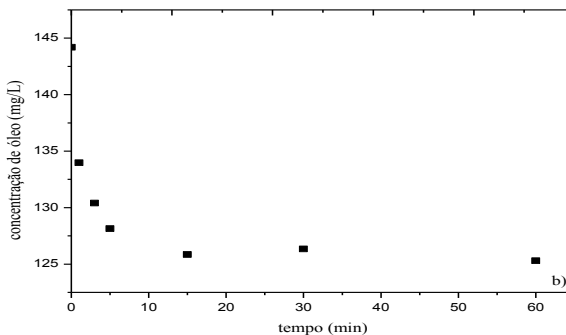
Para tal, a massa de crisotila foi mantida em 0,03 g e a concentração em 144,20 mg/L, próxima aquela do experimento realizado em 25 °C. A alteração foi feita com o experimento realizado em 35 °C. Os resultados estão apresentados nas Figuras 37a e 37b.

Percebe-se que o percentual de remoção permaneceu próximo a 12,5 % e a concentração final próxima a 125 mg/L e, por esse motivo, a temperatura não teve efeito no desempenho da crisotila. O equilíbrio de adsorção também foi de 15 min.

Figura 37. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila (35 °C, 144,20 mg/L com 0,03 g de crisotila): a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração minutos.

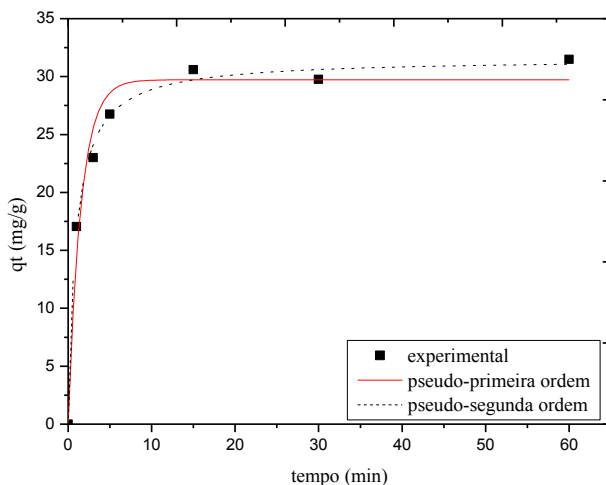


Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

Figura 38. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila em função da capacidade de adsorção no tempo  $q_t$  a 35 °C, 144,20 mg/L e 0,03 g de crisotila para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Na temperatura de 35 °C os dados experimentais puderam ser comparados aos modelos já bem estabelecidos. As Figuras 38a e 38b mostram os resultados desses ajustes. A Tabela 26 apresenta os parâmetros cinéticos definidos por esses modelos.

Tabela 26. Parâmetros cinéticos para crisotila a 35 °C e 144,20 mg/L.

Valores	pseudo-primeira-ordem	pseudo-segunda-ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,656	0,034
$q$ (mg/g)	29,72	31,54
$R^2$	0,966	0,995

Fonte: o autor.

Como pode-se observar, o melhor ajuste foi para o modelo de pseudo-segunda ordem. Dessa forma, pode-se dizer que o comportamento da cinética foi o mesmo que para temperatura de 25 °C.

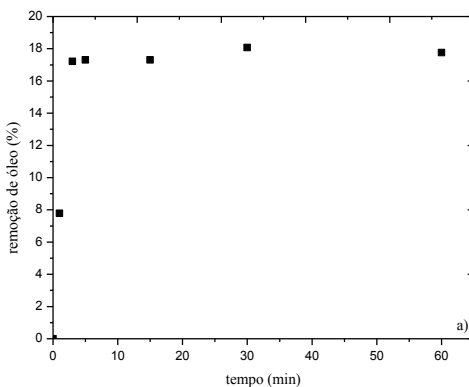
#### 4.5.2. Avaliação crisotila calcinada - CC

Com o intuito de propor uma melhoria na capacidade de adsorção, a crisotila foi modificada através de calcinação. Para este tipo de avaliação (Figuras 39a e 39b), as demais condições experimentais foram mantidas próximas ao experimento inicial, ou seja, a temperatura foi de 25 °C, a massa de crisotila de 0,03 g e a concentração de 143 mg/L.

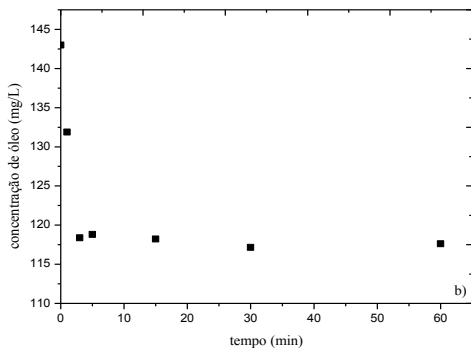
Os gráficos obtidos mostram que houve um aumento no percentual de remoção de óleo para 18% e a concentração final de óleo após adsorção em batelada foi de 117 mg/L. As modificações superficiais, com a formação de novos grupos químicos, pode ter sido um dos fatores para esse melhor rendimento. Além disso, pode ter ocorrido um aumento de área superficial ou alteração estrutural.

O equilíbrio foi atingido após 3 min, outra diferença em relação aos experimentos sem alteração da crisotila.

Figura 39. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila calcinada -CC (25 °C, 143,0 mg/L com 0,03g de crisotila): a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.



Fonte: o autor.

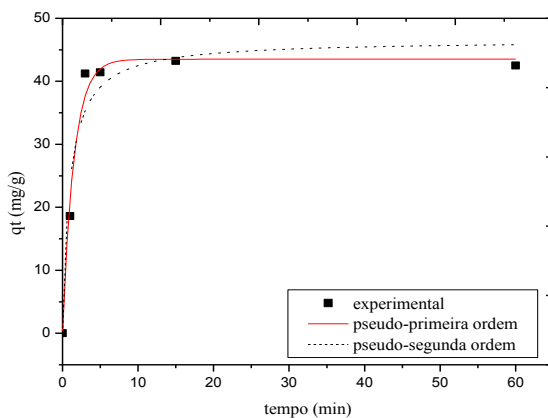


Fonte: o autor.

Os estudos de adsorção em batelada com a crisotila calcinada puderam ser comparados aos modelos já bem estabelecidos.

A Figura 40 mostra o resultado desses ajustes. A Tabela 26 apresenta as constantes cinéticas obtidas por esses modelos.

Figura 40. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com crisotila calcinada em função da capacidade de adsorção no tempo  $q_t$ , a (25 °C, 143,0 mg/L com 0,03g de crisotila) para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Tabela 27. Parâmetros cinéticos para crisotila calcinada a 25°C e 143,0 mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,669	0,023
$q$ (mg/g)	43,51	46,53
$R^2$	0,983	0,940

Fonte: o autor.

Os dados de constantes cinéticas mostram que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo-primeira ordem.

A Tabela 28 resume os parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem. Este modelo foi o escolhido para análise da capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio,  $q_t$ . Os valores de  $q_t$  tiveram pouca variação com o aumento da temperatura, mas com o tratamento da crisotila através de calcinação resultaram num aumento de  $q_t$ .

Tabela 28. Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudo-segunda-ordem para crisotila (C) e crisotila calcinada (CC).

Condições	C, 25°C, 144,01 mg/L	C, 35°C, 144,20 mg/L	CC, 25°C 143,0 mg/L
$k$ (g/mg.min)	0,033	0,034	0,023
$q$ (mg/g)	30,25	31,54	46,53
$R^2$	0,980	0,995	0,940
Tempo (min)	15	15	3
Remoção (%)	12	15	18

Fonte: o autor.

Outro fato que pode ser observado são os equilíbrios de adsorção alcançados em pouco tempo devido à facilidade de acesso aos sítios de adsorção. Esse comportamento é observado de forma geral para

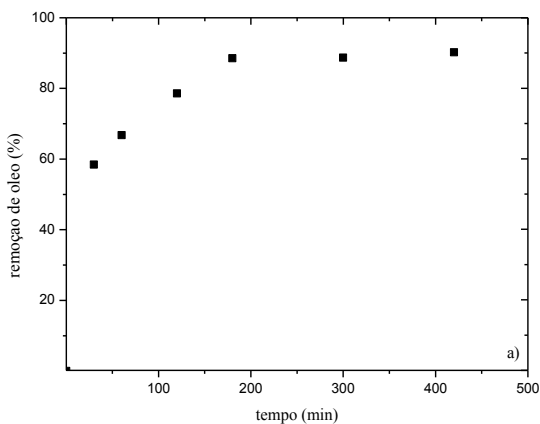
materiais fibrosos. Para as fibras de carbono esse fato também é esperado, o que não deve acontecer com o carvão ativado (NABAIS; CARROT; CARROT, 1996).

A crisotila apresenta baixa área superficial com grupos superficiais com características polares. Com essas características, a crisotila não mostrou afinidade pelos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel, o que culminou em um baixo percentual de remoção. A crisotila calcinada apresentou novos grupos superficiais, o que pode ter resultado em um aumento de afinidade por hidrocarboneto e conseqüentemente, em um aumento do percentual de remoção e capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio.

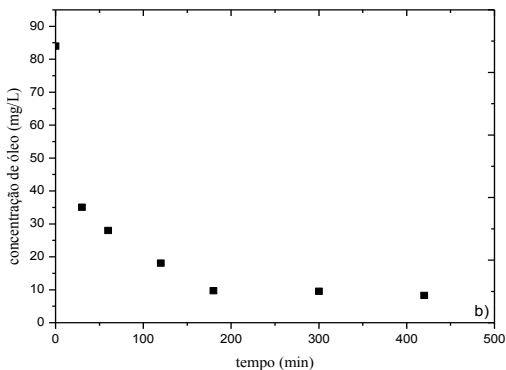
#### 4.5.3. Carvão ativado

As Figuras 41a e 41b mostram o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para o carvão ativado analisado de duas maneiras diferentes, com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as concentrações.

Figura 41. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado (25 °C, 84,01 mg/L com 0,1 g de carvão): a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração.



Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

É possível notar uma alta remoção de óleo, sendo que logo nos primeiros 30 min a remoção foi de 57,94%. Os valores do percentual de remoção, bem como de diminuição de concentração, foram se alterando gradativamente até o equilíbrio em 180 min.

A alta taxa de remoção nos primeiros minutos tem relação com existência de sítios ativos desocupados na superfície do carvão ativado ainda desocupados e com sua elevada área superficial.

O aumento gradativo entre 30 e 180 min para o carvão é devido a sua maior resistência a difusão pela passagem do adsorbato (hidrocarboneto) primeiro por macroporos e mesoporos existentes e somente após essas ocupações, atingem os microporos que ficam internos como acesso não facilitado. A entrada nos microporos acontece quando se deixa adsorvente-adsorbato por mais tempo em contato, como se pode comparar entre 30 e 180 min.

A competição pelos sítios de adsorção existentes também é outro fator relevante, pois o óleo é formado por vários hidrocarbonetos com diferentes estruturas e, por consequência, diferentes tamanhos de cadeias, pesos moleculares e afinidade pelos sítios. A ocupação desses sítios provavelmente seja feita por aqueles hidrocarbonetos de cadeias menores e menores pesos moleculares, e após algum tempo por aqueles de cadeias e pesos moleculares maiores. Tal fato será confirmado através de análises de Ressonância Magnética Nuclear.

Depois de 180 min a remoção permaneceu constante em aproximadamente 90%. Neste ocorre o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção.

O experimento foi conduzido até 420 min para garantir que adsorção adicional não tenha ocorrido.

Dessa forma, pode-se dizer que 180 min é o tempo onde não ocorre mais variação na adsorção de óleo pelo carvão ativado. Este tempo será posteriormente utilizado para estudos das isothermas de adsorção.

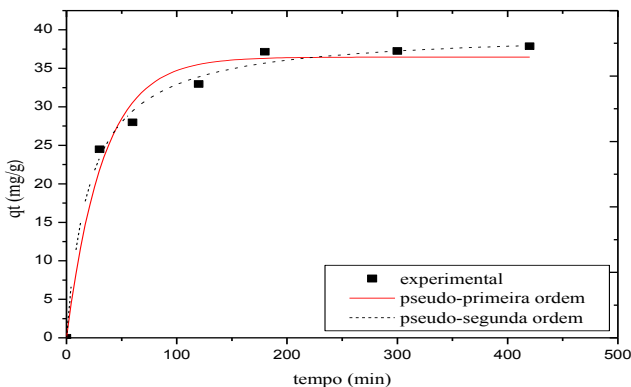
Seguindo os tratamentos dos dados obtidos das cinéticas, quando se trabalha com adsorção é fundamental transformar as medidas em capacidades de adsorção  $q_t$  em um determinado tempo. Essas informações serão comparadas aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Analisando-se as Figuras 42a e 42b, pode-se observar a capacidade de adsorção também aumentando com o tempo e o tempo de equilíbrio. O valor de  $q_t$  no equilíbrio para o carvão ativado, na temperatura de 25°C, foi de 37 mg de óleo por grama de carvão ativado. Na Figura 42 também estão os ajustes dos dados experimentais aos modelos.

A Tabela 29 apresenta os parâmetros cinéticos resultantes do ajuste dos valores experimentais, sendo estes  $k$  ( $k_1$  –pseudo-primeira ordem;  $k_2$  – pseudo-segunda ordem),  $q_t$  e o coeficiente de correlação  $R^2$ .



Figura 42. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado em função da capacidade de adsorção no tempo  $q_t$  a (25 °C, 84,01 mg/L com 0,1g de carvão) para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Tabela 29. Parâmetros cinéticos para carvão ativado a 25°C e  $C_0 = 84,01$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,030	0,0012
$q$ (mg/g)	36,45	39,87
$R^2$	0,974	0,993

Fonte: o autor.

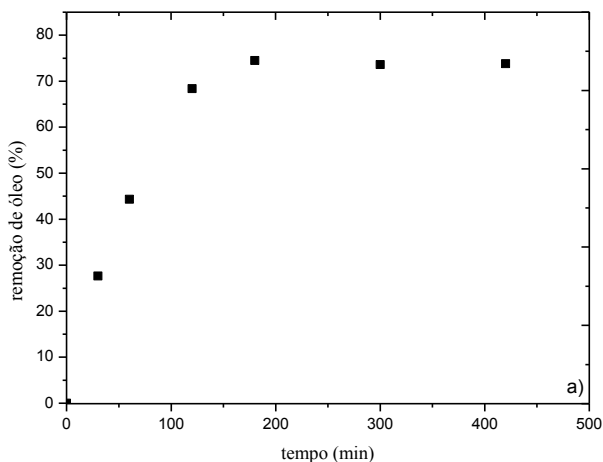
As Figura 42a e 42b, bem como a Tabela 29 demonstram que os dados experimentais da cinética tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $k_2 = 1,20 \times 10^{-3} \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ ;  $q_{t2} = 39,87 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,993$ ) do que ao de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 3,00 \times 10^{-2} \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ ;  $q_{t1} = 36,45 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,974$ ). A literatura tem mostrado que os dados experimentais das cinéticas de adsorção de óleos e derivados do petróleo tem se ajustado ao modelo de pseudo-segunda-

ordem, como foi observado também no presente estudo (SIDIK, et al., 2012).

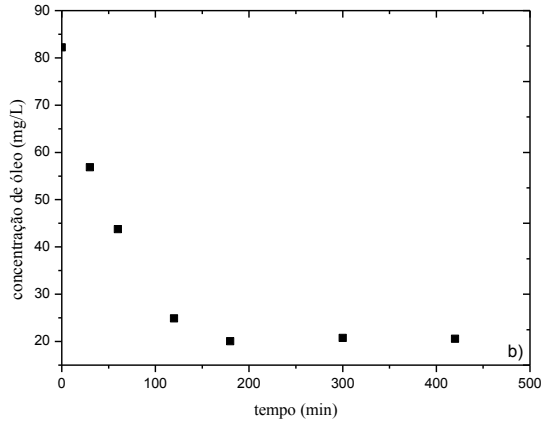
Para avaliação do efeito da temperatura para o carvão ativado, buscou-se manter todos os parâmetros utilizados nos experimentos anteriores, ou seja, as emulsões foram preparadas com  $40 \times 10^{-6}$  L de óleo em 450 mL de água, para se manter as concentrações iniciais próximas (82,22 mg/L), com massa de carvão de 0,1 g e alterando-se o parâmetro de interesse, a temperatura, para 35 °C. Justifica-se a necessidade dessa análise, pois, dependendo da localização dos poços de perfuração, têm-se diferentes temperaturas da água do mar.

Os dados resultantes foram tratados de forma similar aos primeiros experimentos, ou seja, as Figuras 43a e 43b mostram o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para o carvão ativado com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as concentrações na temperatura de 35 °C.

Figura 43. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado (35 °C, 82,22 mg/L com 0,1g de carvão): a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.

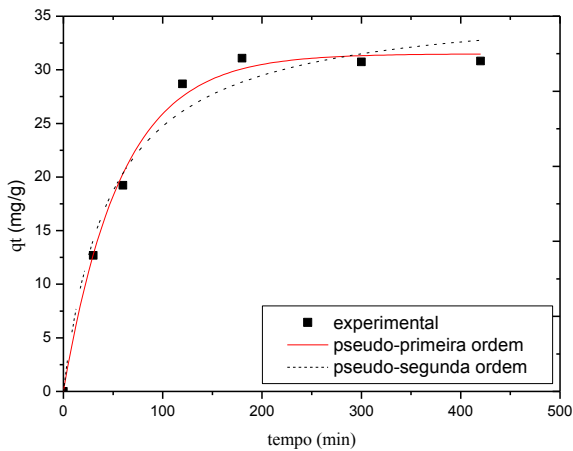


Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

Figura 44. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado em função da capacidade de adsorção no tempo  $q_t$ , a (35 °C, 82,22 mg/L com 0,1g de carvão) para os modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Neste momento, pode-se estabelecer uma comparação entre os resultados a 25 °C e 35 °C. O percentual de remoção de óleo diminuiu de 90% para 74% quando a temperatura do sistema foi aumentada em 10 °C. Esse resultado está de acordo com o que era esperado, pois a adsorção é um processo exotérmico, sendo, portanto, a fixação dos adsorbatos na superfície do carvão se tornou menos favorável (SIDIK, et al., 2012). Nota-se que o tempo de equilíbrio foi mantido em 180 min. Na Figura 44, estão apresentados os resultados da influência do aumento da temperatura sobre  $q_t$  em função do tempo e na Tabela 30 as constantes cinéticas dos ajustes aos modelos conhecidos.

Tabela 30. Parâmetros cinéticos para o carvão ativado à 35°C e  $C_0 = 82,22$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,017	0,00058
$q$ (mg/g)	31,50	36,48
$R^2$	0,994	0,973

Fonte: o autor.

A Figura 44, bem como a Tabela 30 demonstram que os dados experimentais da cinética a 35 °C tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 1,70 \times 10^{-2} \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ ;  $q_{t1} = 31,50 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,994$ ) do que ao modelo de pseudo-segunda-ordem ( $k_2 = 5,80 \times 10^{-4} \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ ;  $q_{t2} = 36,48 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,973$ ), o que não está de acordo com os resultados a 25 °C. O que se pode concluir é que os coeficientes de correlação tanto para 25 °C quanto para 35 °C foram altos e deve-se considerar pequenas variações nas concentrações das emulsões e erros experimentais para se definir o melhor modelo. Mas o que se pode afirmar é que os valores de capacidade máxima de adsorção no tempo  $q_t$  foram sim menores, ou seja, percebe-se o efeito do aumento da temperatura.

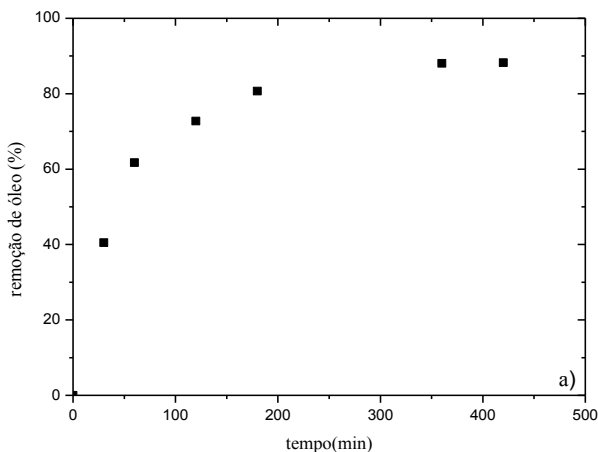
O efeito do aumento na concentração inicial de óleo para o carvão ativado foi avaliado mantendo-se todos os parâmetros utilizados nos experimentos anteriores (temperatura 25 °C e massa de carvão 0,1 g), ou seja, as emulsões foram preparadas com  $80 \times 10^{-6}$  L de óleo em 450 mL

de água. O objetivo foi trabalhar com concentrações iniciais maiores, o que é justificado pela variedade de concentrações de óleos em águas produzidas, ou seja, o aumento proporcionado mantém o teor de óleos e graxas dentro da faixa encontrada em efluentes brutos.

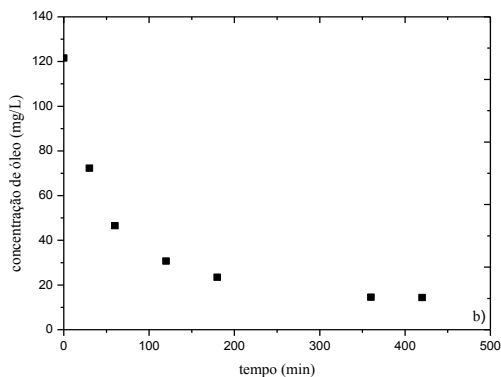
Os dados resultantes foram tratados de forma similar aos primeiros experimentos, ou seja, as Figuras 45a e 45b mostram o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para o carvão ativado com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as concentrações na temperatura de 25°C com a mesma massa de carvão 0,1 g.

Com a concentração inicial aumentada, seu valor passou para 121,54 mg/L, mas a massa de adsorvente permaneceu a mesma. Neste caso, tem-se aumento da competição pelos sítios adsorventes. Com uma maior concentração de óleo, aumenta a concentração de hidrocarbonetos de cadeia menores que devem ocupar ainda mais o mesmo número de sítios disponíveis. Nesse caso, o que provavelmente acontece é que uma concentração maior de hidrocarbonetos de cadeias maiores não tenha sido adsorvida.

Figura 45. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado (25 °C, 121,54 mg/L com 0,1g de carvão): a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.



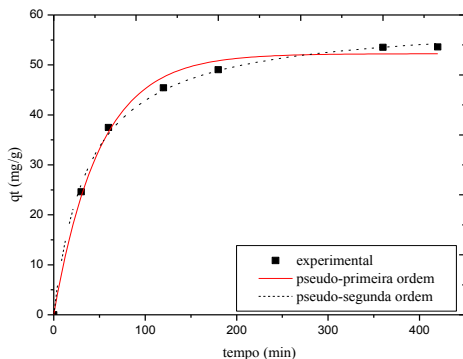
Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

O percentual de remoção de óleo permaneceu próximo a 89%, mas a quantidade de óleo removida foi maior. Por esta razão, a comparação não deve ser feita com base nos percentuais de remoção e sim pelas capacidades de adsorção em função do tempo. A maior quantidade de óleo removida é, provavelmente, devido a maior entrada de hidrocarbonetos de cadeia menor.

Figura 46. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado em função da capacidade de adsorção no tempo  $q_t$  a (25 °C, 121,54 mg/L com 0,1g de carvão) para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

O valor de  $q_t$  no equilíbrio com o aumento da concentração inicial foi maior do que em uma concentração menor, como pode ser visto na Figura 46 e na Tabela 31.

Tabela 31. Parâmetros cinéticos para o carvão ativado 25°C e  $C_0 = 121,54$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,020	0,000044
$q$ (mg/g)	52,24	59,18
$R^2$	0,993	0,998

Fonte: o autor.

A Figura 46, bem como a Tabela 31 demonstram que os dados experimentais da cinética a 25 °C e  $C_0 = 121,54$  mg/L tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $k_2 = 4,4 \times 10^{-5}$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t2} = 59,18$  mg $\times$ g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,998$ ) do que ao modelo de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 2,0 \times 10^{-2}$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t1} = 52,24$  mg $\times$ g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,993$ ), concordando com os resultados a 25 °C em uma concentração menor.

Os valores de capacidade máxima de adsorção foram mais altos do que para uma concentração menor, ou seja, ainda existiam espaços e sítios disponíveis e acredita-se que esses espaços, como já comentado, tenham sido ocupados por hidrocarbonetos de cadeia menor durante a competição entre todos aqueles hidrocarbonetos que fazem parte da composição do óleo.

Os coeficientes de correlação tanto para  $C_0 = 84,01$  mg/L e  $C_0 = 121,54$  mg/L a 25°C foram altos para os dois modelos utilizados e outra evidência da competição e ocupação gradativa dos sítios é o fato de o tempo de equilíbrio adsorção-dessorção ter ocorrido em 360 minutos.

#### 4.5.4. Carvão ativado calcinado - CAC

Um dos objetivos desse trabalho é a busca de adsorventes alternativos e melhoria no desempenho daqueles já comercialmente utilizados e testados. Por isso, uma das propostas já conhecidas da

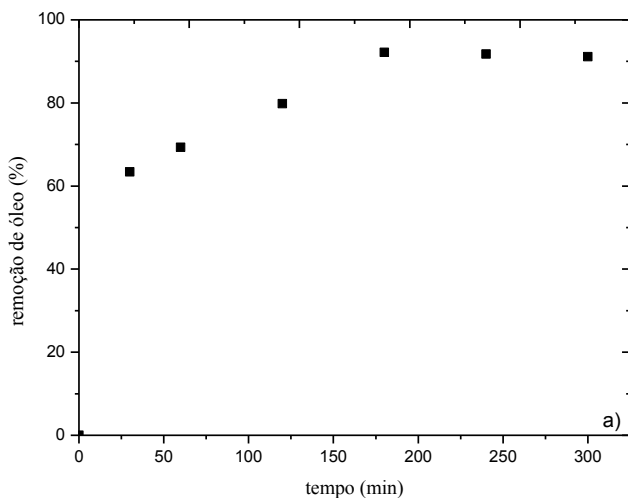
literatura seria a calcinação das amostras de carvões ativados de origem betuminosa (BOEHM, 2002).

As amostras após esse tratamento foram estudadas de forma similar ao que já foi exposto para o carvão ativado não modificado. Com isso, nesta seção, será apresentado o resultado da cinética do carvão ativado calcinado a 25 °C, concentração inicial de óleo próxima à concentração mais baixa utilizada e mesma massa de adsorvente (0,1 g).

As Figuras 47a e 47b mostram o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para o carvão ativado calcinado (CAC) com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as variações de concentrações.

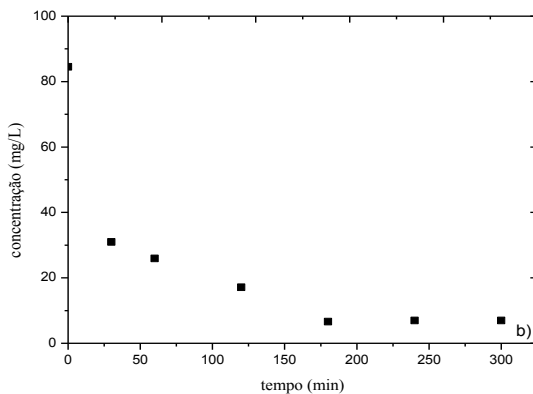
O percentual de remoção de óleo foi um pouco superior ao carvão ativado não modificado e seu valor foi de 93 % e o tempo de equilíbrio foi o mesmo obtido com o carvão não modificado, ou seja, 180 min.

Figura 47. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado calcinado - CAC (25 °C, 84,57 mg/L com 0,1g de carvão): a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.



Fonte: o autor.

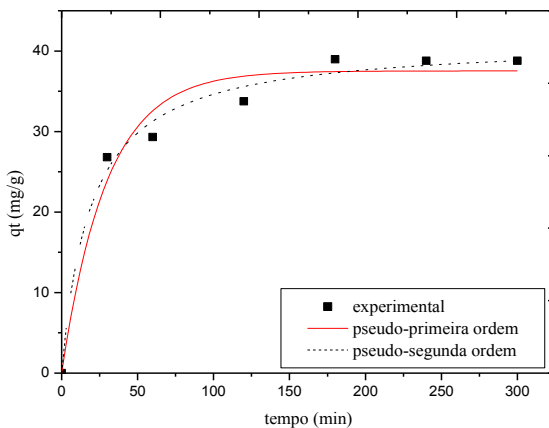




Fonte: o autor.

A Figura 48 mostra os ajustes dos dados experimentais aos modelos de cinéticas conhecidos e a Tabela 32 os parâmetros cinéticos obtidos.

Figura 48. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado calcinado - CAC em função da capacidade de adsorção no tempo a 25 °C, 84,57 mg/L com 0,1 g de carvão para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Dessa forma, observa-se que mais hidrocarbonetos foram removidos. Justifica-se este fato pelo provável aumento de sítios ativos, o que resultou em maior disponibilidade e facilidade na ocupação pelas moléculas de cadeias menores ou até pela entrada de moléculas maiores.

A calcinação resultou na presença de grupos funcionais polares adicionais, o que pode ter aumentado a afinidade de hidrocarbonetos menos apolares que tenham mais anéis aromáticos ou hidrocarbonetos com átomos de enxofre, oxigênio e outras substâncias presentes na mistura de óleo diesel que tenham um caráter mais polar. Além disso, é sabido da literatura que o tratamento térmico pode aumentar a área superficial (PRADHAN; SANDLE, 1999).

O que reforça essas hipóteses é o fato de que os valores de  $q_t$  encontrados foram maiores do que para o carvão ativado nas mesmas condições experimentais, como se pode verificar na Tabela 32.

Tabela 32. Parâmetros cinéticos para carvão ativado calcinado à 25°C e  $C_0 = 84,57$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,034	0,0013
$q$ (mg/g)	37,53	41,27
$R^2$	0,964	0,986

Fonte: o autor.

A Figura 48, bem como a Tabela 32, demonstram que os dados experimentais da cinética a 25 °C e  $C_0 = 84,57$  mg/L tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $k_2 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ ;  $q_{t2} = 41,27 \text{ mg} \times \text{g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,986$ ) do que ao modelo de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 3,4 \times 10^{-2} \text{ g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$ ;  $q_{t1} = 37,53 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,964$ ).

Os valores de capacidade máxima de adsorção foram mais altos do que para o carvão ativado não modificado.

Os coeficientes de correlação para o carvão ativado calcinado CAC, com  $C_0 = 84,57$  mg/L a 25 °C, foram altos para os dois modelos utilizados. A competição dos sítios permanece, como para o carvão ativado não modificado, pois a concentração inicial é próxima, ou seja, tem-se o mesmo número de hidrocarbonetos e outros compostos, o que

se confirma é alteração no aumento de sítios ou aumento do número de grupos químicos, como já foi mencionado.

O tempo de equilíbrio adsorção-dessorção também foi de 180 minutos.

A Tabela 33 resume os dados obtidos do ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem, que foi o modelo cujos dados experimentais melhor se ajustaram para o carvão ativado (CA) e o carvão ativado calcinado (CAC).

Tabela 33. Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda ordem para carvão ativado (CA) e carvão ativado calcinado (CAC).

Condições	CA, 25°C, 84,10 mg/L	CA, 35°C, 82,22 mg/L	CA, 25°C, 121,54 mg/L	CAC, 25°C 84,57 mg/L
$k$ (g/mg.min)	0,0012	0,00058	0,000044	0,0013
$q$ (mg/g)	39,87	36,48	59,18	41,27
$R^2$	0,993	0,973	0,998	0,986
Tempo (min)	180	180	360	180
Remoção (%)	90	74	88	93

Fonte: o autor.

As capacidades de adsorção em função do tempo aumentam com o aumento da concentração e com a modificação física do carvão, mas diminui com o aumento da temperatura. Os percentuais de remoção informam a quantidade de óleo removida, mas a melhor informação é dada pelo  $q_t$ , que também mostra que as cinéticas ocorrem, sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem leva em conta a quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Os modelos utilizados até agora consideram a difusão de óleo na água, ou seja, difusão externa, sem levar em conta capilaridade, agregação do óleo aos poros do carvão (XIAOBING; CHUNJUAN e JIONGTIAN, 2010).

#### 4.5.5. Fibra de carbono

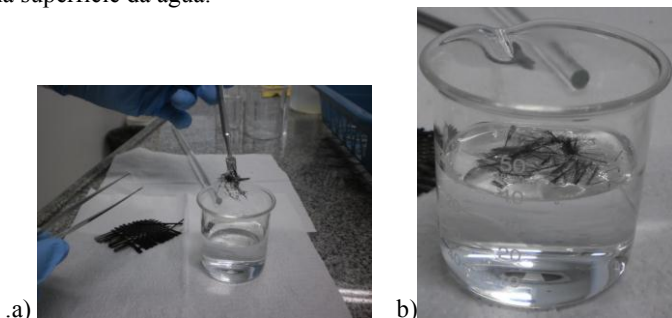
O material fibra de carbono, por se desconhecer suas características iniciais, foi testado de uma forma simples, ou seja com o

simples contato com uma gota de óleo diesel espalhada na superfície da água, sem estar emulsionada, como mostrado nas Figuras 49a e 49b.

O aspecto das fibras de carbono é resultante da união de várias microfibras aglomeradas que, após uma lavagem para retirada da resina epóxi, ficaram bem soltas, permitindo uma maior área de contato.

O resultado do contato das fibras com a gota de óleo já forneceu um indicativo de ser um material com boa afinidade com hidrocarbonetos, pois as fibras, devido a sua baixa densidade, tiveram grande contato com o óleo espalhado e a tendência foi de fixação do óleo na fibra. Percebe-se que a fixação foi intensa, mesmo quando uma parte das fibras era suspensa. Tais resultados foram promissores para aplicação nos processos adsortivos e com possibilidade para outros usos, como em derramamentos de petróleo em que o óleo fica na superfície de mares e rios.

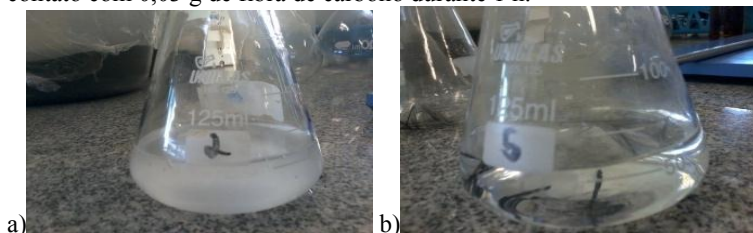
Figura 49. Gotas de óleo diesel fixadas nas fibras de carbono: a) suspensas no ar; b) na superfície da água.



Fonte: o autor.

Os primeiros resultados que podem ser analisados tem relação com as imagens das Figuras 50a e 50b, que mostram o resultado do contato entre a amostra de emulsão água-óleo, seguido pelo contato entre as fibras de carbono e a amostra após uma hora. Como se pode verificar, a amostra inicial com turbidez ficou transparente, indicando que houve uma alta remoção de óleo. Dessa forma, confirma-se a expectativa do teste inicialmente feito e um estudo mais aprofundado foi realizado.

Figura 50. Amostras de emulsão água-óleo: a) inicial sem adsorvente; b) após o contato com 0,03 g de fibra de carbono durante 1 h.

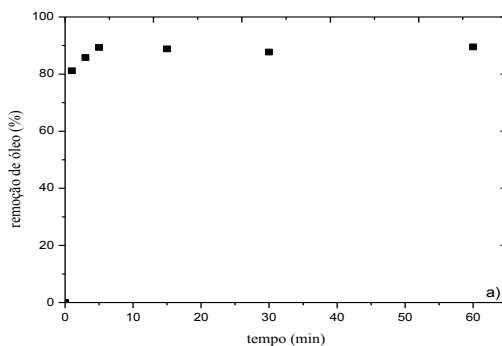


Fonte: o autor.

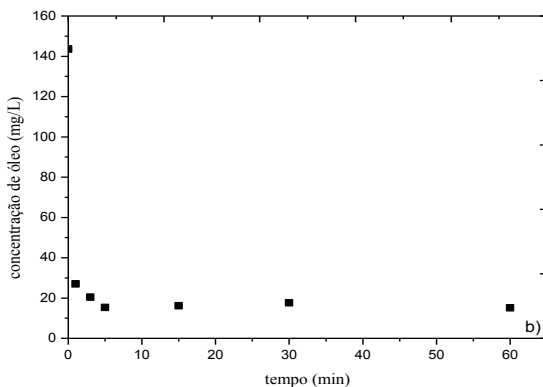
As Figuras 51a e 51b mostram o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para a fibra de carbono com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as concentrações.

Para a fibra de carbono, os ensaios também foram realizados à temperatura de 25 °C, concentração inicial de óleo (143,55 mg/L) resultante da adição de  $100 \times 10^{-6}$  L em 450 mL de água destilada e metodologia de preparo da emulsão já apresentada. A massa de adsorvente foi de 0,03 g.

Figura 51. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono à 25 °C, 143,55 mg/L com 0,03 g de fibra: a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração.



Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

Buscou-se trabalhar com uma concentração superior àquela usada no estudo do carvão ativado, pois os primeiros estudos com concentrações menores resultaram no alcance do equilíbrio de adsorção quase que instantaneamente. Tal fato não permitiria obter informações sobre as cinéticas, como a verificação de ajuste aos modelos cinéticos.

O percentual de remoção de óleo foi de 89%, assim como para o carvão ativado. Porém, como a concentração inicial foi superior, as fibras de carbono removeram mais óleo, sendo que na condição experimental analisada, foi mais eficiente que o carvão ativado. Além disso, a massa de fibra de carbono foi aproximadamente três vezes menor.

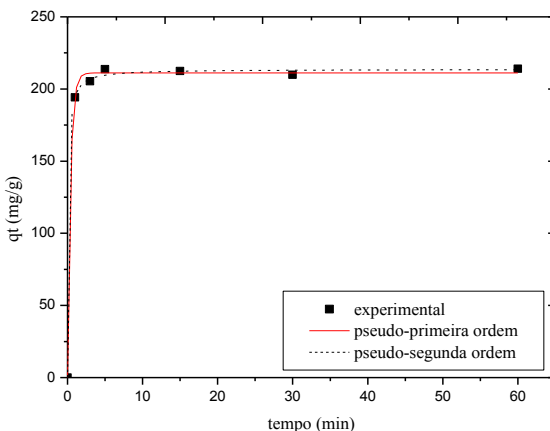
Os materiais fibrosos normalmente apresentam cinéticas com menor tempo de equilíbrio devido ao acesso a poros internos da fibra e a sua superfície externa mais exposta. Por outro lado, o carvão ativado possui microporos de acesso mais difícil com maior resistência à difusão com acesso a macroporos e microporos (SHEN et al., 2008).

Verifica-se que a remoção de óleo foi alta desde o primeiro minuto (acima de 80%).

Para garantir que o equilíbrio fosse atingido, o experimento foi conduzido por mais tempo. Dessa forma, pode-se dizer que em 5 min onde não ocorreu mais variação na adsorção e foi considerado o tempo de equilíbrio do adsorvente fibra de carbono.

Novamente percebe-se que o percentual de remoção não é a informação mais adequada para ser comparada e analisada, visto que os percentuais foram os mesmos para os dois adsorventes com características diferentes. Na Figura 52 está presente o resultado do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos. A Tabela 34 resume os parâmetros obtidos desses ajustes.

Figura 52. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono em função da capacidade de adsorção no tempo a 25 °C, 143,55 mg/L com 0,03 g de fibra para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Tabela 34. Parâmetros cinéticos para fibra de carbono à 25 °C e  $C_0 = 143,55$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	2,519	0,047
$q$ (mg/g)	211,10	213,69
$R^2$	0,998	0,999

Fonte: o autor.

A Figura 52 bem como a Tabela 34, demonstra que os dados experimentais da cinética a 25 °C e  $C_0 = 143,55$  mg/L tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $k_2 = 4,7 \times 10^{-2}$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t2} = 213,69$  mg.g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,999$ ) do que ao modelo de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 2,519$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t1} = 211,10$  mg $\times$ g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,998$ ), assim como para a maioria dos dados para o carvão ativado e para outros adsorventes utilizados na remoção de derivados do petróleo.

Os valores de capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foram mais altos do que para o carvão ativado, não só pelo fato da concentração inicial ser maior, mas pela a fibra de carbono demonstrar uma maior afinidade pelos hidrocarbonetos devido às suas ligações que compõem a estrutura. Este é o fator mais importante neste bom desempenho, visto que, como já foi apresentada, a área superficial da fibra não é alta. Como já foi comentada, outra questão importante é a facilidade de contato superfície da fibra com óleo.

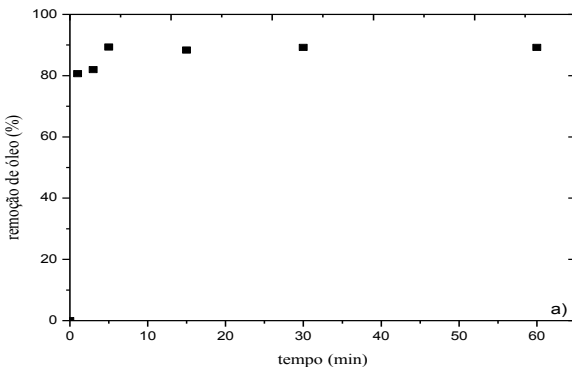
Os coeficientes de correlação tanto para  $C_0 = 143,55$  mg/L a 25 °C foram altos para os dois modelos.

Para avaliação do efeito da temperatura para a fibra de carbono, todos os parâmetros utilizados nos experimentos anteriores foram mantidos ou aproximados, ou seja, as emulsões foram preparadas com  $100 \times 10^{-6}$  L de óleo em 450 mL de água, resultando na concentração inicial de 146,46 mg/L. A massa fibra utilizada foi de 0,03 g e a temperatura de 35 °C. Esta temperatura também pode ser registrada em registrada em regiões que se encontram as plataformas de petróleo.

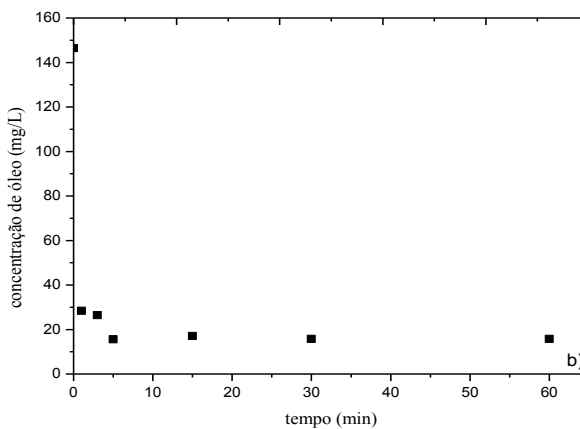
As Figuras 53a e 53b mostram o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para a fibra de carbono com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as concentrações na temperatura de 35 °C.



Figura 53. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono a 35 °C, 146,46 mg/L com 0,03 g de fibra: a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.



Fonte: o autor.



Fonte: o autor.

Nesta temperatura, o percentual de remoção de óleo foi o mesmo que para temperatura de 25 °C, sendo este próximo de 89 %.

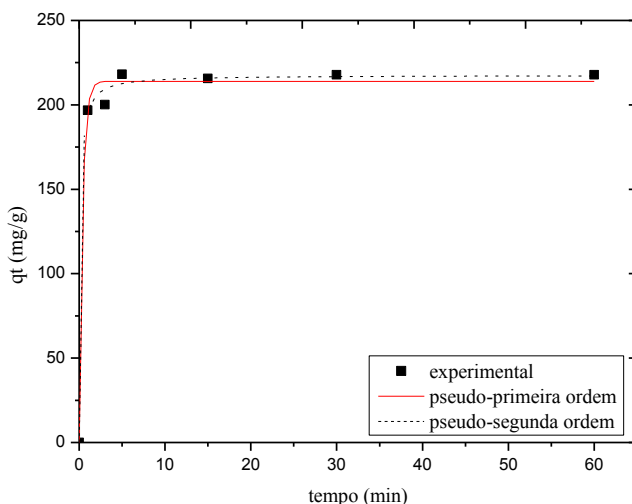
Com esse resultado, percebe-se que a temperatura não teve influência no processo de adsorção para este adsorvente.

Este resultado é interessante e permite que este material possa ser aplicado em diferentes condições de temperatura, ou seja, clima e temperatura da água, que teria o desempenho não influenciado por este parâmetro.

As concentrações finais ficaram próximas a 17 mg/L, resultando no aspecto límpido após a adsorção.

A Figura 54 apresenta o gráfico dos ajustes dos dados experimentais das cinéticas de adsorção para a fibra de carbono para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente e a Tabela 35 resume os parâmetros obtidos para cada modelo.

Figura 54. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono em função da capacidade de adsorção no tempo a 35 °C, 146,46 mg/L com 0,03 g de fibra para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Tabela 35. Parâmetros cinéticos para a fibra de carbono a 35 °C e  $C_0 = 146,46$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	2,504	0,039
$q$ (mg/g)	213,96	217,58
$R^2$	0,993	0,996

A Figura 54, bem como a Tabela 35 demonstra que os dados experimentais da cinética a 35 °C e  $C_0 = 146,46$  mg/L tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $k_2 = 3,9 \times 10^{-2}$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t2} = 217,69$  mg $\times$ g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,996$ ) do que ao modelo de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 2,504$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t1} = 213,96$  mg $\times$ g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,993$ ), o que está de acordo com o melhor ajuste a 25 °C.

O valor de capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para o melhor ajuste foi levemente mais alto do que para os ajustes a 25 °C. Já para o modelo de pseudo-primeira ordem, que teve um bom ajuste também, seu valor é próximo daqueles obtidos pelos ajustes a 25 °C. De acordo com os dados obtidos, acredita-se que o comportamento das fibras é de não serem influenciadas pela temperatura, resposta diferente da obtida para o carvão ativado, que teve a ação influenciada no processo adsorptivo.

O aumento na concentração de óleo diesel e seus efeitos foram determinados, mantendo-se fixos todos os demais parâmetros (temperatura de 25 °C, massa de adsorvente de 0,03 g), apenas modificando-se o preparo da emulsão que nesse momento foi feito com  $200 \times 10^{-6}$  L de óleo diesel em 450 mL de água destilada.

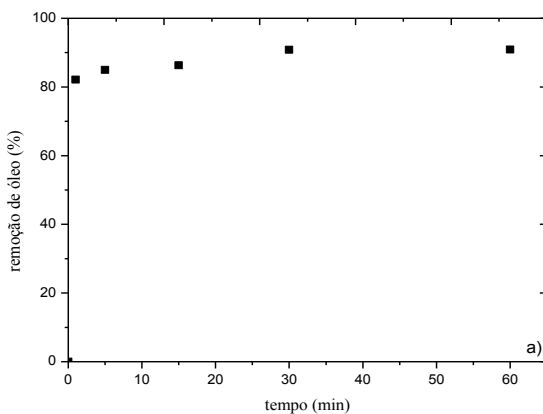
As Figuras 55a e 55b mostram o percentual de remoção para a fibra de carbono, com relação ao percentual de óleo removido e de acordo com as concentrações na temperatura de 25 °C.

O percentual de remoção de óleo foi também próximo a 89%. Porém, como a concentração foi bem superior, a quantidade de óleo removida foi maior.

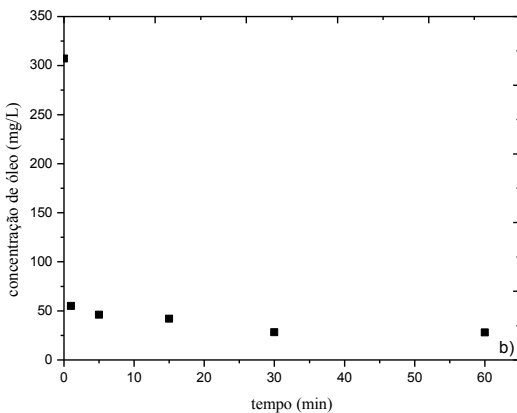
Observando-se o gráfico de percentual de remoção, verifica-se que neste valor de concentração, o equilíbrio de adsorção foi alcançado de forma gradativa e não tão rápido como para situação de menor

concentração. Ainda assim, uma alta taxa de remoção é alcançada já no primeiro minuto e reforça a tendência já discutida, de alta afinidade adsorvente-adsorbato e facilidade de acesso aos sítios ativos conforme a literatura (NABAIS; CARROT; CARROT, 1996).

Figura 55. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono a 25 °C, 307,24 mg/L com 0,03 g de fibra: a) em função do percentual de remoção de óleo; b) em função da concentração.



Fonte: o autor.



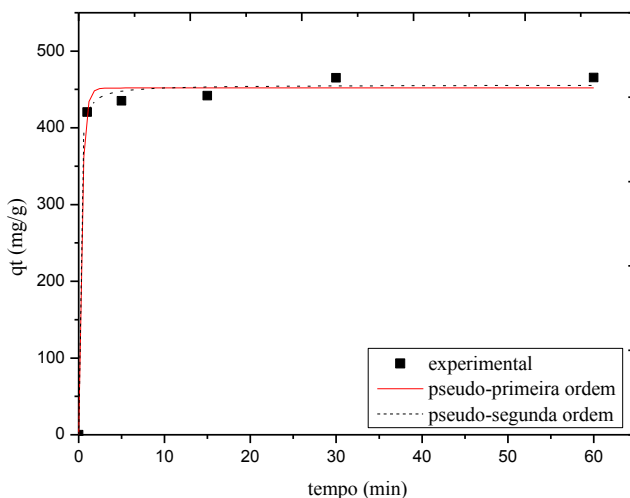
Fonte: o autor.

O tempo para atingir o equilíbrio foi de 30 min, portanto, bem superior ao tempo para se atingir o equilíbrio quando comparado com a menor concentração inicial que foi de 5 min. Mesmo assim, para concentrações mais altas ou mais baixas, esses tempos são muito inferiores àqueles obtidos para o carvão ativado.

A concentração final foi de 28 mg/L e o aspecto da emulsão após a adsorção era de uma turbidez maior do que para amostra de menor concentração inicial.

A Figura 56 apresenta o gráfico dos ajustes dos dados experimentais às cinéticas de adsorção para a fibra de carbono para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente e a Tabela 36 resume os parâmetros obtidos para cada modelo.

Figura 56. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono em função da capacidade de adsorção no tempo a 25 °C, 307,24 mg/L com 0,03 g de fibra para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

Tabela 36. Parâmetros cinéticos para a fibra de carbono à 25 °C e  $C_0 = 307,24$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	2,667	0,0246
$q$ (mg/g)	451,90	454,86
$R^2$	0,994	0,997

Fonte: o autor.

A Figura 56, bem como a Tabela 36 demonstram que os dados experimentais da cinética a 25 °C e  $C_0 = 251,96$  mg/L tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem ( $k_2 = 2,46 \times 10^{-2}$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t2} = 454,86$  mg.g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,997$ ) do que ao modelo de pseudo-primeira ordem ( $k_1 = 2,667$  g $\times$ mg $^{-1}\times$ min $^{-1}$ ;  $q_{t1} = 451,90$  mg $\times$ g $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,994$ ), o que concorda com o melhor ajuste a 25 °C na concentração inicial de 143,55 mg/L.

Os valores das capacidades máximas de adsorção no equilíbrio foram aproximados, com um acréscimo para o modelo de melhor ajuste.

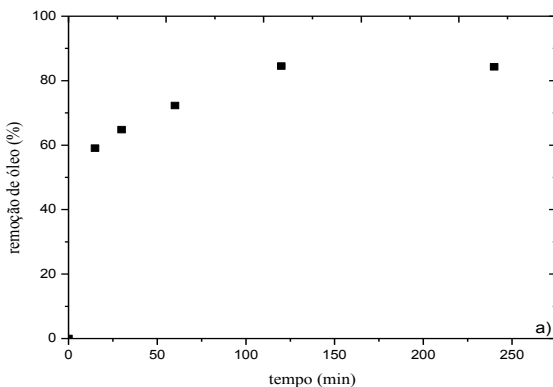
Dessa forma, conclui-se que o aumento da concentração inicial resulta no aumento de  $q_e$ , ou seja, para a massa de 0,03 g de fibra de carbono ainda existia a possibilidade de mais óleo ser adsorvido. Os experimentos que melhor definem qual é o máximo que essa massa de fibra pode adsorver são das isotermas de adsorção que serão discutidos a seguir.

#### 4.5.6. Fibra de carbono oxidada - FCO

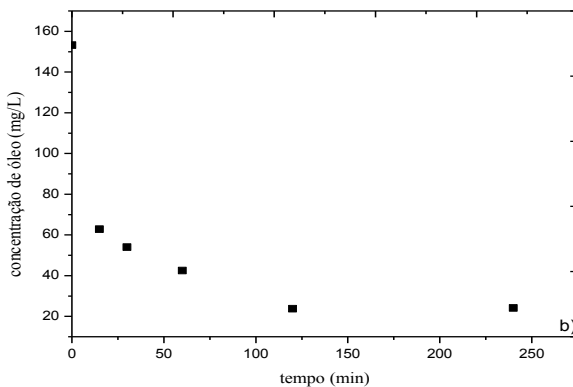
Para se investigar outras possibilidades do uso de um mesmo adsorvente com relação à resposta frente à adsorção, as fibras de carbono foram modificadas através de uma oxidação, sendo chamadas de fibras de carbono oxidadas (FCO). Após o tratamento químico conforme metodologia descrita, as FCO foram submetidas aos experimentos para determinação das cinéticas de adsorção. Optou-se por este tratamento por ser bastante aplicado e conhecido, apresentando bons resultados no que diz respeito ao aumento de área superficial e surgimento de novos grupos químicos.

As Figuras 57a e 57b apresentam os resultados das cinéticas de adsorção para as fibras de carbono oxidadas (FCO).

Figura 57. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono oxidada - FCO a 25 °C, 143,16 mg/L com 0,03 g de fibra: a) em função do percentual de remoção de óleo b) em função da concentração.



Fonte: o autor.

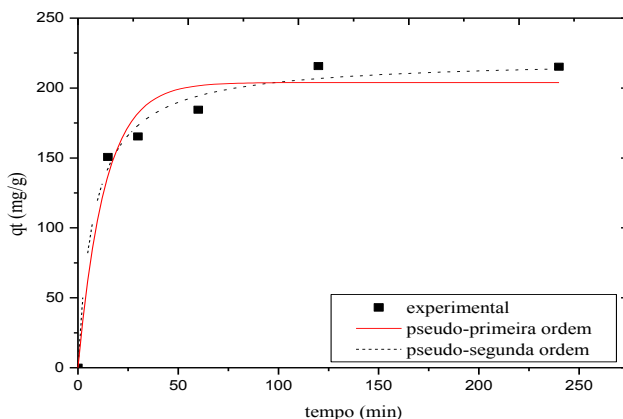


Fonte: o autor.

A Figura 58 apresenta o gráfico dos ajustes dos dados experimentais das cinéticas de adsorção para a fibra de carbono oxidada

para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, e a Tabela 37 resume os parâmetros obtidos para cada modelo.

Figura 58. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com fibra de carbono oxidada - FCO em função da capacidade de adsorção no tempo a 25 °C, 143,16 mg/L com 0,03 g de fibra para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: o autor.

A Tabela 37 demonstra essa diminuição a capacidade de remoção pela FCO através dos valores de capacidade máxima de adsorção nas condições determinadas.

Tabela 37. Parâmetros cinéticos para a fibra de carbono oxidada (FCO) a 25 °C e  $C_0 = 143,16$  mg/L.

Valores	pseudo-primeira ordem	pseudo-segunda-ordem
$k$ (L/min ou g/mg.min)	0,0746	0,00050
$q$ (mg/g)	203,94	220,95
$R^2$	0,961	0,988

Fonte: o autor.



Na Tabela 38 estão resumidos todos os dados obtidos das cinéticas com relação a mudanças em uma das condições experimentais para a fibra modificada, como já foi discutido. Utilizou-se dados para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Tabela 38. Parâmetros cinéticos (pseudo-segunda ordem) para fibra de carbono (FC) e fibra de carbono oxidada (FCO).

Condições	FC, 25°C, 143,55 mg/L	FC, 35°C, 146,46 mg/L	FC, 25°C, 251,96 mg/L	FCO, 25°C 143,16mg/L
$k$ (g/mg.min)	0,047	0,0390	0,0246	0,00050
$q$ (mg/g)	213,69	217,58	454,86	220,95
$R^2$	0,999	0,996	0,997	0,988
Tempo (min)	5	5	30	120
Remoção (%)	90	90	93	84

Fonte: o autor.

Ao expressar os resultados dessa forma, pode-se melhor verificar que os valores de  $q_t$  (capacidade máxima de adsorção no tempo) tiveram pouca variação para as duas temperaturas estudadas, o aumento da concentração resulta no aumento do  $q_t$  e que a modificação superficial proposta no trabalho, nestas condições experimentais, não mostrou resultados satisfatórios.

O tempo de equilíbrio não sofre influência com a variação de temperatura, mas altera-se com o aumento da concentração inicial e com a modificação da fibra.

De forma geral, a fibra de carbono foi o material com o qual se obteve os melhores resultados e com os menores tempos para se atingir o equilíbrio de adsorção, o que o torna interessante sob o ponto de vista industrial, apesar de seu custo ser superior quando comparado com os carvões ativados comerciais.

## 4.6. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

### 4.6.1. Carvão ativado

Os experimentos para a determinação das isotermas de adsorção indicam a capacidade do adsorvente para remoção de um determinado

soluto e é a informação mais importante para os estudos de adsorção. Os ensaios foram realizadas na temperatura de 25°C com massas entre 0,01 g e 0,12 g e os resultados estão resumidos na Tabela 39.

Tabela 39. Dados experimentais da isoterma de adsorção com carvão ativado na temperatura de 25 °C e  $C_0 = 78$  mg/L.

Massas (g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
0,01	56,00	103,94
0,02	39,24	95,63
0,04	21,94	69,44
0,06	17,70	51,77
0,08	12,26	42,39
0,1	9,173	35,32
0,12	7,615	30,19

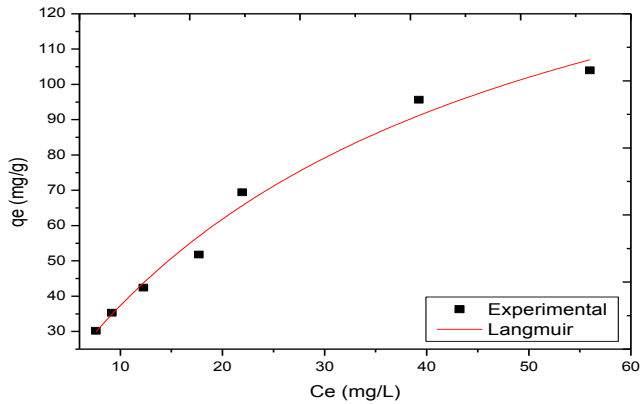
Fonte: o autor.

Com os valores experimentais de capacidade máxima de adsorção ( $q_e$ ) e de concentração no equilíbrio  $C_e$  são construídos gráficos que vão definir o comportamento dos adsorventes. A partir desses gráficos, os modelos de isotermas de adsorção conhecidos da literatura podem ser utilizados e, assim, pode-se obter informações que explicam o que acontece após o contato do carvão ativado com os hidrocarbonetos e outros compostos presentes na mistura do óleo diesel.

#### Modelos de Isotherma de Adsorção

A Figura 59 apresenta o ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de Langmuir. Com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, os parâmetros  $q_{máx}$  e  $K_L$  foram obtidos e estão apresentados na Tabela 40.

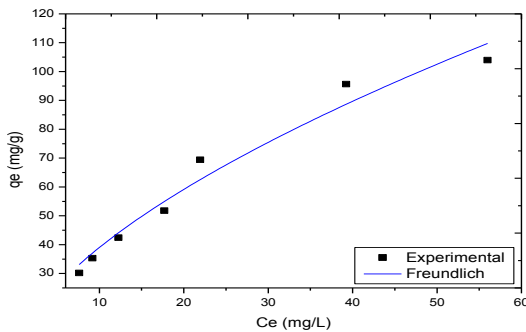
Figura 59. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para o carvão ativado.



Fonte: o autor.

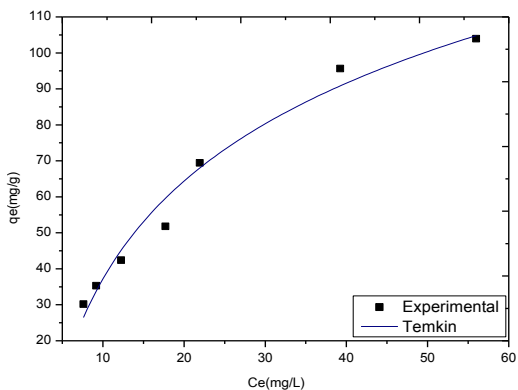
Na Figura 60 os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Freundlich e os parâmetros  $K_f$  e  $n$  foram determinados e resumidos na Tabela 39. Na Figura 61 os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Temkin e os parâmetros  $A_t$  e  $B$  estão apresentados na Tabela 39.

Figura 60. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o carvão ativado.



Fonte: o autor.

Figura 61. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para o carvão ativado.



Fonte: o autor.

A Tabela 40 mostra que os dados experimentais tiveram bons ajustes para os três modelos estudados.

Tabela 40. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para o carvão ativado a 25°C e  $C_0 = 78,00$  mg/L para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich	Temkin
$K_L$ (L/mg)	0,0262	-	-
$q_{máx}$ (mg/g)	179,93	-	-
$K_f$ (L/mg)	-	9,786	-
$n$	-	1,665	-
$A_t$ (L/mg)	-	-	0,258
$B$ (mol <sup>-1</sup> )	-	-	39,26
$R^2$	0,983	0,964	0,974

Fonte: o autor.

O melhor ajuste foi para o modelo de isoterma de Langmuir e isso indica que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamadas. A teoria de Langmuir diz que a adsorção ocorre em sítios homogêneos, específicos e com uma molécula adsorvida em cada sítio da superfície do adsorvente, não ocorrendo nenhuma adsorção adicional. A capacidade máxima de adsorção foi de 179,93 mg/g.

Porém, os coeficientes de correlação para os modelos de Freundlich e Temkin foram altos e não podem ser desprezados.

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea e a adsorção ocorre em multicamadas nas interações que ocorrem entre as moléculas de hidrocarbonetos.

A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem às interações entre o adsorbato e o adsorvente,  $A_T$ .

#### 4.6.2. Carvão Ativado Calcinado – CAC

A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado calcinado CAC também foi avaliada através dos experimentos de isotermas de adsorção a 25 °C.

A Tabela 41 apresenta os resultados obtidos com variações de massa entre 0,01 g e 0,12.

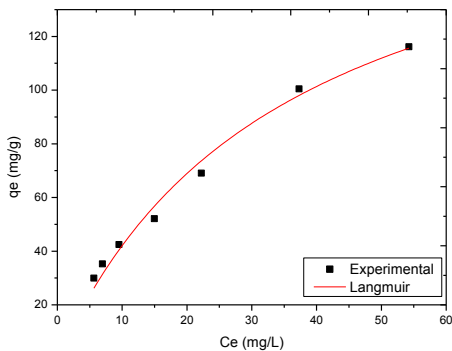
Tabela 41. Dados experimentais de isoterma de adsorção com carvão ativado calcinado - CAC a 25 °C e  $C_0 = 78$  mg/L.

Massas (g)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
0,01	54,26	116,15
0,02	37,30	100,48
0,04	22,23	69,08
0,06	14,97	52,10
0,08	9,514	42,48
0,1	6,952	35,27
0,12	5,629	29,49

Fonte: o autor.

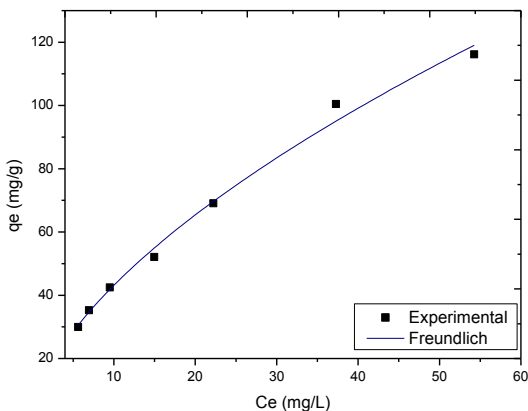
As Figuras 62, 63 e 64 mostram os gráficos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos conhecidos de Langmuir, Freundlich e Temkin. A Tabela 42 mostra os parâmetros das isotermas para o CAC.

Figura 62. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para o carvão ativado calcinado – CAC.



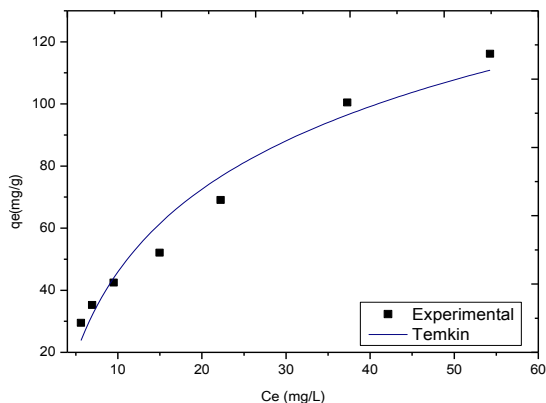
Fonte: o autor.

Figura 63. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o carvão ativado calcinado – CAC.



Fonte: o autor.

Figura 64. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para o carvão ativado calcinado - CAC.



Fonte: o autor.

Tabela 42. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para o carvão ativado calcinado CAC a 25°C e  $C_0 = 77,78$  mg/L para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Parâmetros	Langmuir	Freundlich	Temkin
$K_L$ (L/mg)	0,0282	-	-
$q_{máx}$ (mg/g)	191,38	-	-
$K_f$ (L/mg)	-	10,83	-
$n$	-	1,666	-
$A$ (L/mg)	-	-	0,33
$B$ (mol <sup>-1</sup> )	-	-	38,43
$R^2$	0,985	0,991	0,958

Fonte: o autor.

Os dados experimentais para o CAC tiveram um melhor ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich, o que indica que adsorção ocorre em

multicamadas. As alterações de superfície não provocariam este tipo de mudança de adsorção em monocamadas, como foi encontrado para o carvão não modificado, para multicamadas no CAC. Uma das conclusões é que em algumas regiões do material ocorra adsorção em monocamada e em outras em multicamadas. A competição pelos sítios ativos resultaria com a adsorção inicial de hidrocarbonetos de cadeias menores, com possibilidade de formação de multicamadas de hidrocarbonetos menores nos sítios ativos. Os hidrocarbonetos de cadeias maiores seriam adsorvidos em espaços restantes de macroporos.

Os coeficientes de correlação foram altos para todos os modelos. Através do modelo de Langmuir obtém-se o valor de  $q_{máx}$  e percebe-se que este valor de 191,38 mg/g foi maior que aquele observado para o carvão ativado não modificado. Conclui-se com mais propriedade, visto que a isoterma de adsorção é o experimento que define a eficiência do adsorvente, que o CAC teve suas características melhoradas para remoção de óleo. O efeito provavelmente tenha relação com o aumento da área superficial com novos grupos químicos superficiais, como já observados (PRADHAN e SANDLE, 1999).

#### 4.6.3. Fibra de carbono – FC

Os experimentos para a determinação das isotermas de adsorção para o adsorvente fibra de carbono foram realizados na temperatura de 25 °C com variação da concentração inicial entre 18,44 mg/L e 368,89 mg/L e podem ser analisados na Tabela 43.

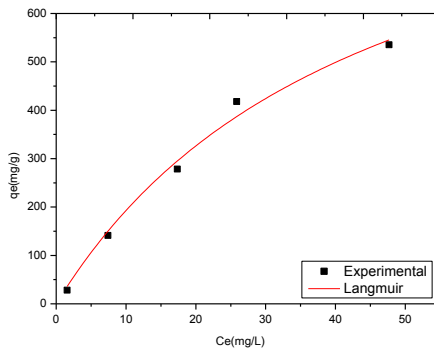
Tabela 43. Dados experimentais da isoterma de adsorção para fibra de carbono a 25 °C e 0,03 g de FCO.

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
18,44	1,573	28,11
92,22	7,420	141,33
184,44	17,35	278,48
276,67	25,86	418,02
368,89	47,68	535,35

Fonte: o autor.



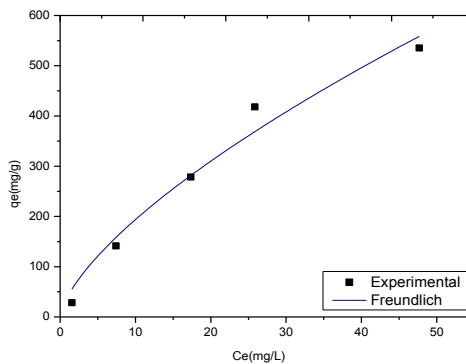
Figura 65. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para a fibra de carbono.



Fonte: o autor.

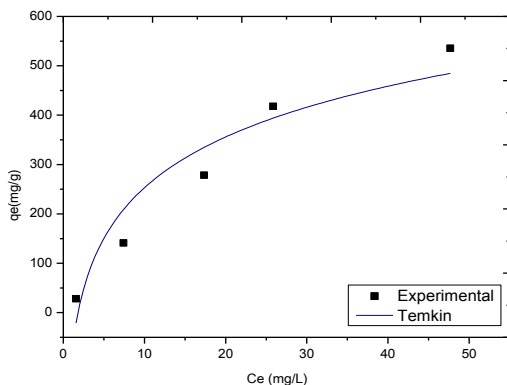
Os resultados experimentais foram analisados com relação ao ajuste aos modelos de isotermas de adsorção conhecidos. As Figuras 65, 66 e 67 mostram o ajuste dos dados experimentais aos modelos Langmuir, Freundlich e Temkin respectivamente.

Figura 66. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para a fibra de carbono.



Fonte: o autor.

Figura 67. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para a fibra de carbono.



Fonte: o autor.

A Tabela 44 resume os parâmetros obtidos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos.

Tabela 44. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para a fibra de carbono a 25°C e 0,03 g de fibra para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Valores	Langmuir	Freundlich	Temkin
$K_L$ (L/mg)	0,0223	-	-
$q_{máx}$ (mg/g)	1058,82	-	-
$K_f$ (L/mg)	-	40,71	-
$n$	-	1,476	-
$A_r$ (L/mg)	-	-	0,55
$B$ (mol <sup>-1</sup> )	-	-	148,27
$R^2$	0,988	0,968	0,894

Fonte: o autor.

Os dados experimentais se ajustaram preferencialmente aos modelos de Langmuir e Freundlich, com um coeficiente de correlação maior para o modelo de Langmuir. Dessa forma, tem-se uma indicação de adsorção em monocamada, mas como o coeficiente de correlação é alto para o modelo de Freundlich pode-se dizer que acontece também a adsorção em multicamada. O alto valor de capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir, ( $q_{máx} = 1058,82$  mg/g) confirma os testes iniciais que mostraram a boa afinidade da fibra com os hidrocarbonetos. O caráter apolar da fibra de carbono confirma a interação entre adsorvente-adsorbato, através de interações intermoleculares hidrofóbicas e a facilidade de acesso aos sítios de adsorção (CRISAFULLY, et al., 2008). Essa tendência foi revelada nos experimentos de caracterização do adsorvente.

#### 4.6.4. Fibra de carbono oxidada – FCO

A Tabela 45 apresenta os dados experimentais das isotermas de adsorção para a FCO a 25 °C.

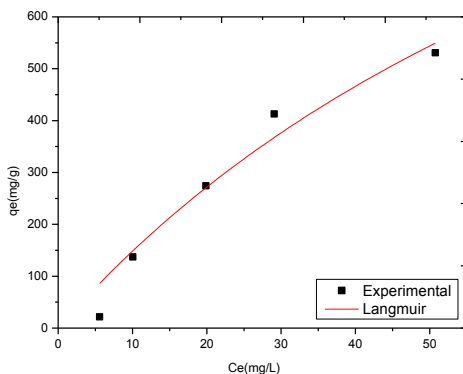
Tabela 45. Dados experimentais de isoterma de adsorção com fibra de carbono oxidada – FCO a 25 °C e 0,03 g de fibra.

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)
18,44	5,574	21,44
92,22	10,05	136,95
184,44	19,89	274,25
276,67	29,08	412,65
368,89	50,54	530,58

Fonte: o autor.

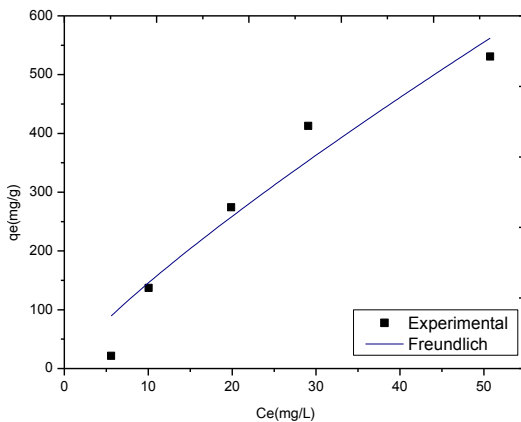
As Figuras 68, 69 e 70 mostram o ajuste dos dados experimentais aos modelos conhecidos da literatura de Langmuir, Freundlich e Temkin, respectivamente.

Figura 68. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para a fibra de carbono oxidada - FCO.



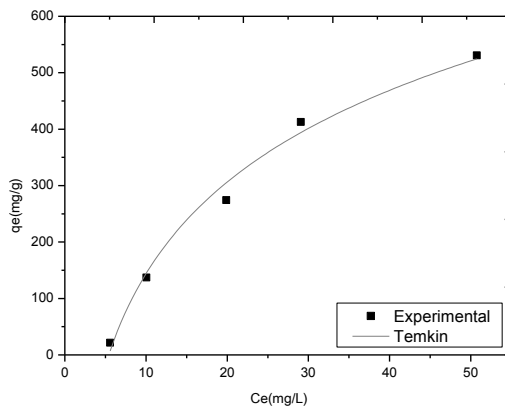
Fonte: o autor.

Figura 69. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para a fibra de carbono oxidada - FCO.



Fonte: o autor.

Figura 70. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Temkin para a fibra de carbono oxidada - FCO.



Fonte: o autor.

A Tabela 46 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes aos modelos.

Tabela 46. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para a fibra de carbono oxidada – FCO a 25 °C e 0,03 g para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Valores	Langmuir	Freundlich	Temkin
$K_L$ (L/mg)	0,00998	-	-
$q_{máx}$ (mg/g)	1634,15	-	-
$K_f$ (L/mg)	-	21,38	-
$n$	-	1,201	-
$A_t$ (L/mg)	-	-	0,18
$B$ (mol <sup>-1</sup> )	-	-	234,62
$R^2$	0,947	0,925	0,987

Fonte: o autor.

Os valores experimentais das isotermas de adsorção para a fibra de carbono oxidada FCO não mostraram bons ajustes aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. O melhor ajuste foi ao modelo de Temkin, ou seja, considera não só as interações adsorvente-adsorbato como também as interações adsorbato-adsorbato que ocorrem.

O valor de  $q_{m\acute{a}x}$  é superior ao da fibra não modificada, porém o melhor ajuste não é verificado pelo modelo de Langmuir.

#### 4.7. MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

De acordo com as hipóteses feitas para utilização do modelo de transferência de massa, foi considerada a difusão dos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel no interior da partícula. Para se avaliar o modelo de força motriz linear, foi resolvida equação diferencial ordinária resultante (Equação 18), minimizando-se o desvio padrão e ajustando-se os valores de  $k_p \times a_p$ .

##### Simulação do modelo de força motriz linear

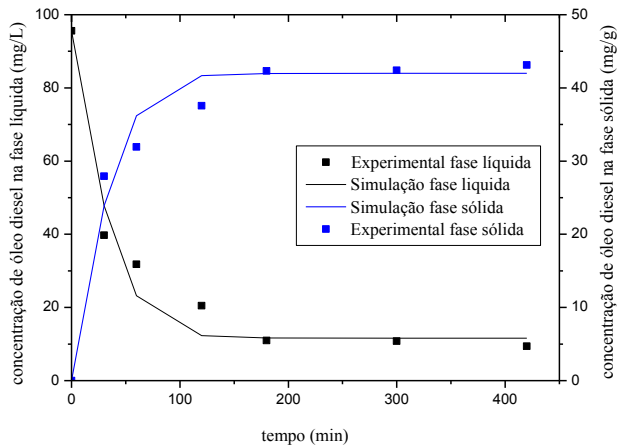
Foram usados os seguintes dados para simular o modelo: valores de concentrações iniciais das emulsões oleosas ( $C_o$ , em mg/L); volume da solução oleosa  $V$ , em litros; massa dos adsorventes carvão ativado e fibra de carbono  $W$ , 0,1 g e 0,03 g respectivamente, dados experimentais das cinéticas em diferentes condições experimentais e as constantes obtidas dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

##### 4.7.1. Carvão ativado

As Figuras 71, 72 e 73 apresentam os resultados das simulações em que foram utilizados os valores de cinética de adsorção a 25 °C, com um valor maior de concentração inicial e na temperatura de 35 °C. Para as simulações foram utilizados primeiro os valores de  $K_f$  da isoterma de Freundlich.

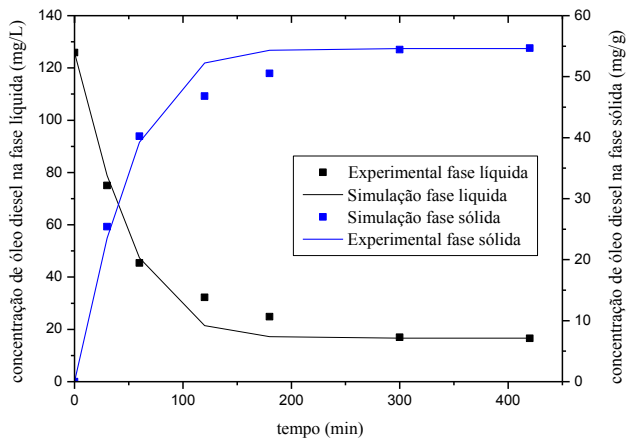
Da mesma forma, as Figuras 74, 75 e 76 apresentam os resultados das simulações em que foram utilizados os valores de cinética de adsorção em 25 °C, com um valor maior de concentração inicial e na temperatura de 35 °C. Para simulações foram utilizados primeiro os valores  $q_{m\acute{a}x}$  da isoterma de Langmuir.

Figura 71. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 84,01 \text{ mg/L}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para o carvão ativado.



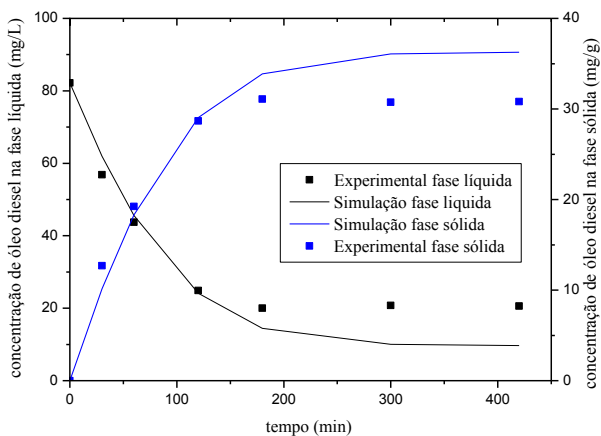
Fonte: o autor.

Figura 72. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 125,87 \text{ mg/L}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para o carvão ativado.



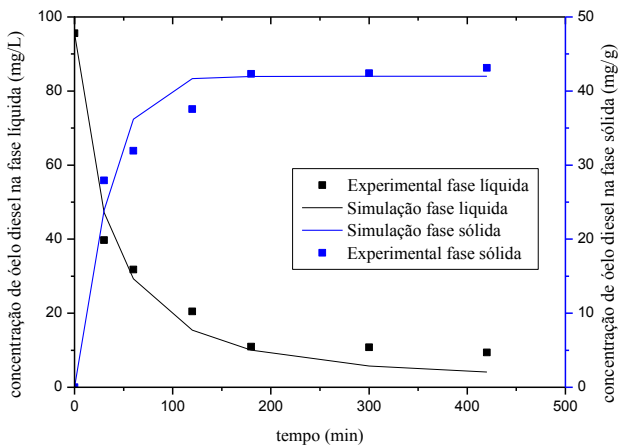
Fonte: o autor.

Figura 73. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 82,22$  mg/L e  $35$  °C para o carvão ativado.



Fonte: o autor.

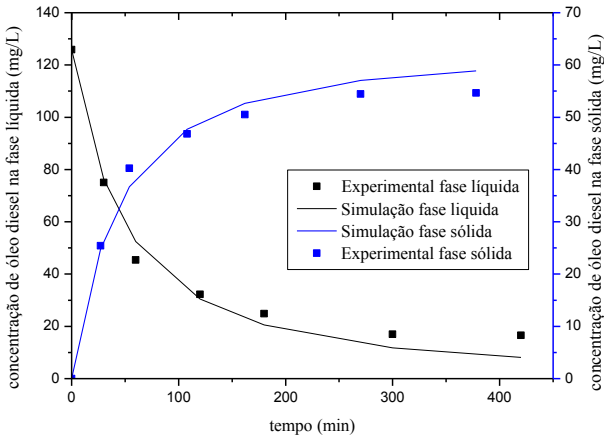
Figura 74. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 84,01$  mg/L e  $25$  °C para o carvão ativado.



Fonte: o autor.

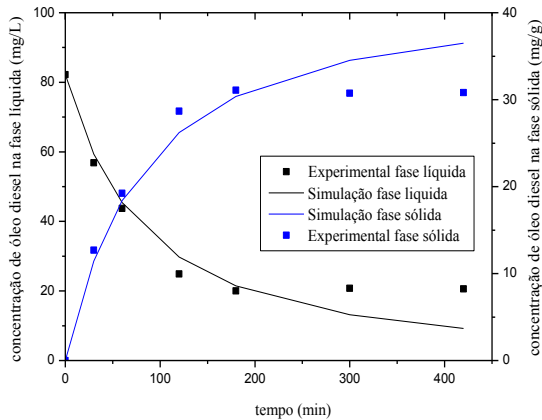


Figura 75. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 125,87 \text{ mg/L}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para o carvão ativado.



Fonte: o autor.

Figura 76. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 82,22 \text{ mg/L}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  para o carvão ativado.

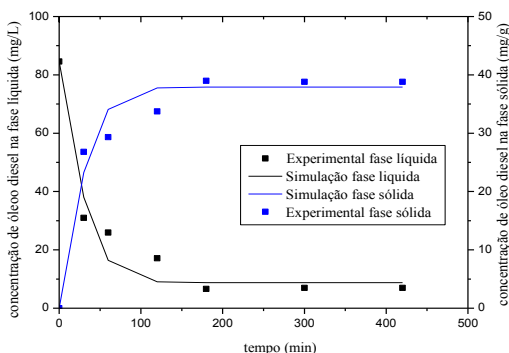


Fonte: o autor.

## 4.7.2. Carvão ativado calcinado – CAC

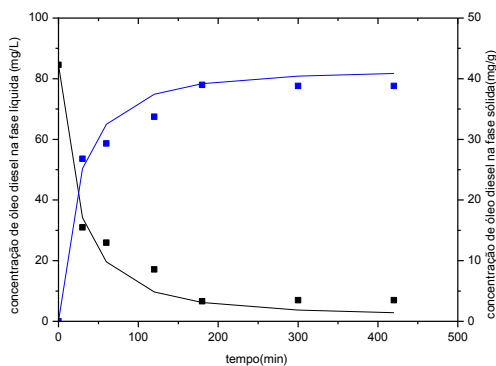
Nas Figuras 77 e 78 estão apresentados os resultados das simulações para o carvão ativado calcinado – CAC, utilizando os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Figura 77. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 84,57 \text{ mg/L}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para o carvão ativado calcinado - CAC.



Fonte: o autor.

Figura 78. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 84,57 \text{ mg/L}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para o carvão ativado calcinado - CAC.

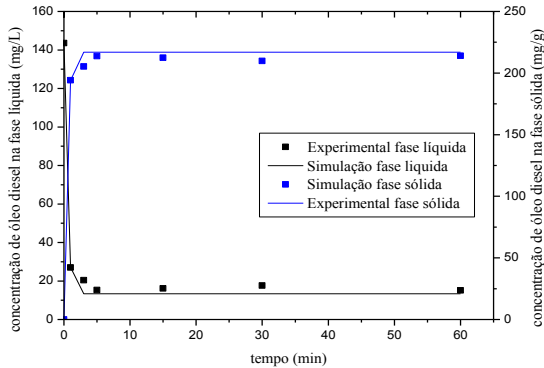


Fonte: o autor.

### 4.7.3. Fibra de carbono -FC

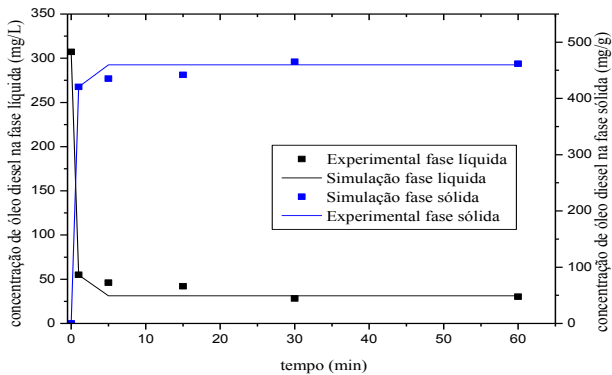
As Figuras 79, 80, 81 apresentam os resultados das simulações em que foram utilizados os valores de cinética de adsorção na temperatura de 25 °C, aumento de concentração inicial e temperatura de 35 °C, com o valor de  $q_{máx}$  da isoterma de Langmuir.

Figura 79. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 143,55$  mg/L e 25 °C para fibra de carbono.



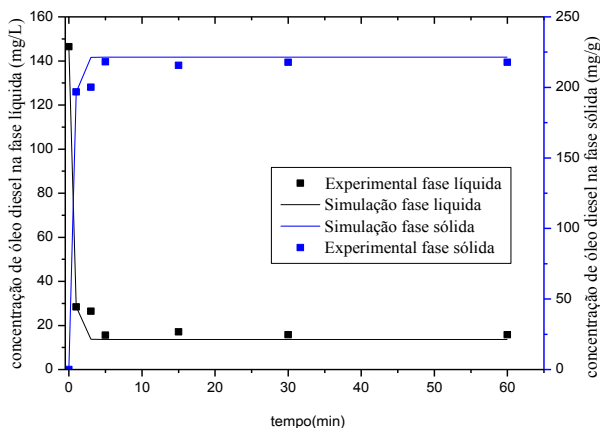
Fonte: o autor.

Figura 80. Simulação das cinéticas levando em conta o modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 307,25$  mg/L e 25 °C para a fibra de carbono.



Fonte: o autor.

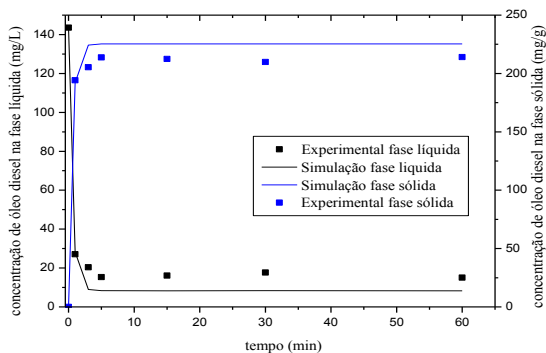
Figura 81. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 146,46 \text{ mg/L}$  e  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  para a fibra de carbono.



Fonte: o autor.

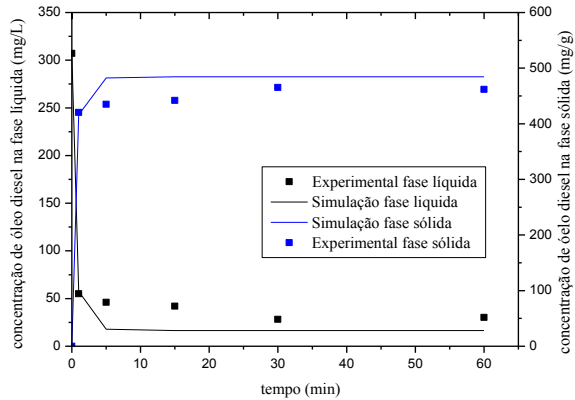
As Figuras 82, 83 e 84 apresentam os resultados das simulações em que foram utilizados os valores de cinética de adsorção na temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  aumento de concentração inicial e temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , com o valor de  $K_f$  da isoterma de Freundlich.

Figura 82. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 143,55 \text{ mg/L}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  para fibra de carbono.



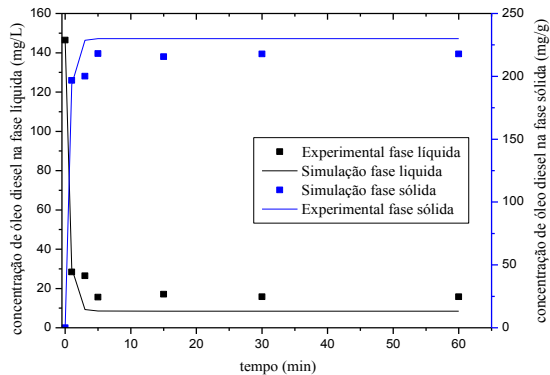
Fonte: o autor.

Figura 83. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 307,24$  mg/L e 25 °C para fibra de carbono.



Fonte: o autor.

Figura 84. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 146,46$  mg/L e 35 °C para fibra de carbono.

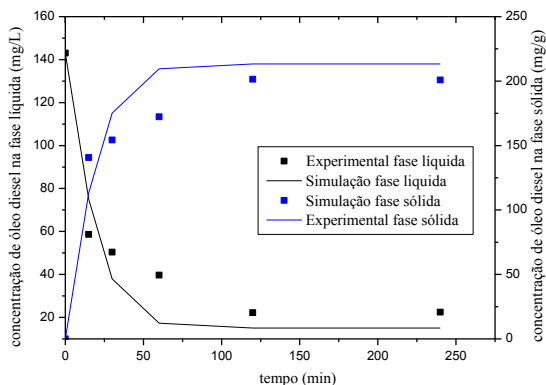


Fonte: o autor.

#### 4.7.4. Fibra de Carbono Oxidada - FCO

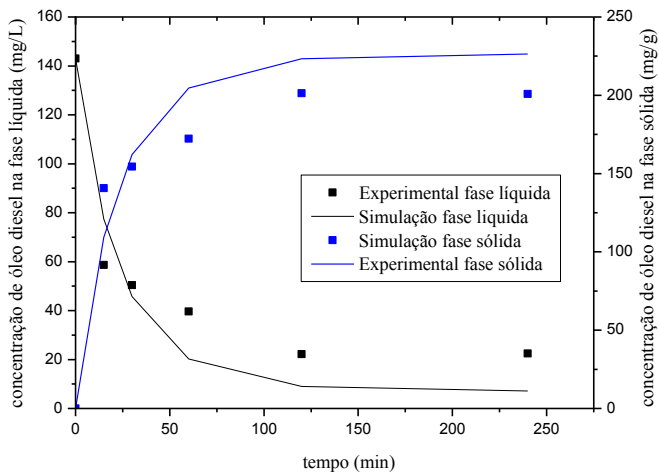
As Figuras 85 e 86 mostram os resultados das simulações do modelo de transferência de massa para a FCO utilizando os parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 85. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Langmuir com  $C_0 = 143,0$  mg/L e  $25^\circ\text{C}$  para fibra de carbono oxidada – FCO.



Fonte: o autor.

Figura 86. Simulação das cinéticas em relação ao modelo de isoterma de Freundlich com  $C_0 = 143,0$  mg/L e  $25^\circ\text{C}$  para fibra de carbono oxidada – FCO.



Fonte: o autor.

As Tabelas 47 a 54 resumem os valores de  $k_p \times a_p$  obtidos após as simulações que utilizaram o modelo de transferência de massa de força motriz linear pra resolução da equação diferencial ordinária (problema com valor inicial). Além disso, a partir dos valores de  $k_p \times a_p$ , foram calculados pela Equação 18, os valores de constante de tempo de difusão  $\tau_d$ , os coeficientes de difusividade homogênea dos hidrocarbonetos no interior da partícula  $D_h$  (utilizando o valor de espessura de placas planas 0,1 mm,  $R=0,05$  mm), as variâncias  $S_R^2$ , modelos de Langmuir e Freundlich,  $S_R^2(A)$  e  $S_R^2(B)$ , respectivamente. Esses resultados foram utilizados para análise estatística (Teste-F) na comparação dos dois modelos analisados.

Tabela 47. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para o carvão ativado utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir.

Carvão ativado						
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$	
84,01 mg/L, 25 °C	$7,80 \times 10^{-3}$	385	$1,08 \times 10^{-9}$	35,37	0,962	
125,87 mg/L, 25 °C	$6,63 \times 10^{-3}$	452	$9,22 \times 10^{-10}$	32,33	0,980	
82,22 mg/L, 35 °C	$3,00 \times 10^{-3}$	1000	$4,17 \times 10^{-10}$	49,08	0,914	

Fonte: o autor.

Tabela 48. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para o carvão ativado utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich.

Carvão ativado						
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$	
84,01 mg/L; 25 °C.	$7,42 \times 10^{-5}$	$40,4 \times 10^3$	$1,03 \times 10^{-11}$	23,54	0,975	
125,87 mg/L, 25 °C.	$4,07 \times 10^{-5}$	$70,7 \times 10^3$	$5,89 \times 10^{-12}$	28,50	0,982	
82,22 mg/L, 35 °C.	$3,30 \times 10^{-5}$	$90,9 \times 10^3$	$4,58 \times 10^{-12}$	36,94	0,936	

Fonte: o autor.

Tabela 49. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para o carvão ativado calcinado - CAC utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir.

Carvão Ativado Calcinado – CAC					
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$
84,57 mg/L, 25 °C.	$7,35 \times 10^{-3}$	408	$1,02 \times 10^{-9}$	36,27	0,953

Fonte: o autor.

Tabela 50. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para o carvão ativado calcinado - CAC utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich.

Carvão Ativado Calcinado - CAC					
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$
84,57 mg/L, 25 °C.	$1,00 \times 10^{-4}$	$30,0 \times 10^3$	$1,39 \times 10^{-11}$	22,21	0,971

Fonte: o autor.

Tabela 51. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para a fibra de carbono utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir.

Fibra de Carbono					
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$
143,55 mg/L, 25 °C.	$2,85 \times 10^{-1}$	10,5	$3,97 \times 10^{-8}$	13,67	0,994
307,24 mg/L, 25 °C.	$4,27 \times 10^{-1}$	7,03	$5,93 \times 10^{-8}$	69,39	0,994
146,46 mg/L, 35 °C.	$2,81 \times 10^{-1}$	10,7	$3,98 \times 10^{-8}$	31,14	0,957

Fonte: o autor.



Tabela 52. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para a fibra de carbono utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich.

Fibra de Carbono					
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$
143,55 mg/L, 25 °C.	$8,63 \times 10^{-2}$	34,8	$1,20 \times 10^{-8}$	62,50	0,972
307,24 mg/L, 25 °C	$8,12 \times 10^{-2}$	37,0	$1,13 \times 10^{-8}$	358,7	0,970
146,46 mg/L, 35 °C.	$8,25 \times 10^{-2}$	36,4	$1,14 \times 10^{-8}$	88,23	0,962

Fonte: o autor.

Tabela 53. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para a fibra de carbono oxidada - FCO utilizando parâmetros da isoterma de Freundlich.

Fibra de Carbono Oxidada - FCO					
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$
143,0 mg/L, 25 °C.	$1,27 \times 10^{-3}$	2362	$1,76 \times 10^{-10}$	231,30	0,886

Fonte: o autor.

Tabela 54. Valores de  $k_p \times a_p$  obtidos através das simulações para a fibra de carbono oxidada - FCO utilizando parâmetros da isoterma de Langmuir.

Fibra de Carbono Oxidada - FCO					
Condições experimentais	$k_p \times a_p$ (L/min)	$\tau_d$ (min)	$D_h$ (cm <sup>2</sup> /s)	$S_R^2$ (mg/L) <sup>2</sup>	$R^2$
143,0 mg/L, 25 °C	$9,78 \times 10^{-3}$	307	$1,3610^{-9}$	205,51	0,899

Fonte: o autor.

De acordo com as informações apresentadas nas Tabelas 47 a 54, percebe-se que o modelo de transferência de massa, utilizando a rotina baseada no modelo de força motriz linear, pode ser aplicado perfeitamente às cinéticas, pois os dados experimentais tiveram bons ajustes, principalmente na situação em que o adsorvente é a fibra de carbono e o modelo de isoterma utilizado é o de Langmuir. Essa conclusão foi obtida através da análise dos coeficientes de correlação  $R^2$ .

Além disso, os valores dos coeficientes de difusividade homogênea dos hidrocarbonetos no interior da partícula  $D_h$  são maiores para fibra de carbono, ou seja, a difusão ocorre mais rapidamente, independentemente das condições experimentais, para o adsorvente fibra de carbono do que para o carvão ativado.

Para o carvão ativado, os valores de  $D_h$  diminuíram com o aumento da concentração inicial e com o aumento de temperatura. Como consequência da maior resistência à difusão no interior da partícula, com o aumento da temperatura verificou-se que a adsorção foi prejudicada. A modificação dos adsorventes, o carvão ativado calcinado – CAC, o coeficiente de difusão ( $D_h$ ) se manteve próximo aos valores obtidos para o material sem modificação. O maior valor de  $q_{\text{máx}}$  pode ter sido resultante do aumento da afinidade dos adsorbatos pelos novos grupos químicos superficiais do carvão. Já para a fibra de carbono oxidada – FCO, a modificação superficial resultou em uma diminuição do coeficiente de difusão quando comparada a fibra não modificada. Acredita-se que superficialmente a FCO ficou com características semelhantes ao carvão ativado.

Por esse motivo, pode-se dizer que o modelo de transferência de massa, é capaz de detalhar o fato das fibras demonstrarem altas taxas de remoção de óleo já nos primeiros minutos e na cinética como um todo.

Tabela 55. Testes-F para variância residual.

Adsorventes	Concentração inicial (mg/L)	Modelos de Equilíbrio		Estatisticamente Melhor
		$F_{cal} = S_R^2(A) / S_R^2(B)$	$F_{1-\alpha}$	
Carvão Ativado	84,01, 25°C	1,503	4,284	Sem diferença
	125,87, 25°C	1,134	4,284	Sem diferença
	82,22, 35°C	1,329	4,284	Sem diferença
Fibra de Carbono	143,55, 25°C	4,571	4,284	Langmuir
	307,24, 25°C	5,169	5,050	Langmuir
	146,46, 35°C	2,834	4,284	Sem diferença
CAC	84,57, 25°C	1,633	4,284	Sem diferença
FCO	143,0, 25°C	1,125	4,284	Sem diferença

Fonte: o autor.

A análise estatística, através do Teste-F (Tabela 51), confirma o melhor ajuste estatístico dos dados experimentais ao modelo de força motriz linear usando o modelo de Langmuir para fibra de carbono na temperatura de 25 °C. Para os demais resultados, não existiram diferenças estatisticamente significantes, ou seja, as simulações tiveram ajustes próximos tanto para os dados de Langmuir quanto para os de Freundlich.

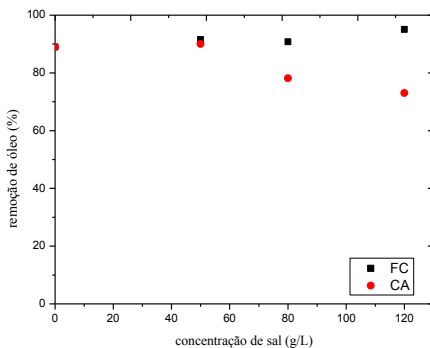
#### 4.8. EFEITO DA SALINIDADE

A seguir serão apresentados os resultados da influência da salinidade na solução de óleo disperso. Buscou-se estudar esse efeito, pois a água produzida durante à exploração do petróleo apresenta

grandes quantidades de sais dissolvidos devido ao contato com a água do mar (GONÇALVES Jr. et al., 2011).

Na Figura 87 são apresentados os resultados do efeito da salinidade nas concentrações de 50, 80 e 120 g/L de NaCl.

Figura 87. Efeito da salinidade na remoção de óleo pelos adsorventes Fibra de carbono - FC e carvão ativado – CA.



Fonte: o autor.

O carvão ativado teve sua capacidade de adsorção de óleo diesel reduzida, principalmente nas concentrações de 80 e 120 g/L, onde constatou-se uma redução para 78,16 e 73,03 %, respectivamente. Nessas concentrações salinas essa redução era esperada, visto que, em maior quantidade dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , esses ocupam os poros mais expostos, macroporos, presentes na superfície do adsorvente e até microporos, competindo, dessa forma, com os hidrocarbonetos que constituem o óleo. Para a FC, a salinidade não promoveu a redução na remoção de óleo sendo que na concentração de 120 g/L de NaCl, observou-se até um leve aumento na remoção de óleo, ou seja, os íons presentes não ocuparam a superfície da FC, confirmando a maior afinidade desse material pelos hidrocarbonetos.

Dessa forma, pode-se afirmar que a fibra de carbono apresenta um melhor desempenho do que o carvão ativado quando se fala de águas produzidas que apresentam altos teores de sais.

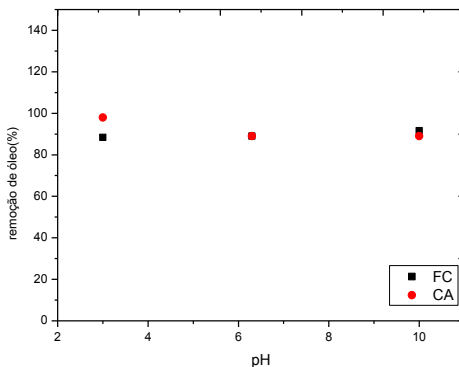
#### 4.9. EFEITO DA VARIAÇÃO DE pH

A Figura 88 apresenta o efeito do pH na adsorção do óleo diesel. Sabe-se que o pH de águas produzidas, na maioria das vezes, apresenta valores próximos à neutralidade. Porém, estes podem variar de uma região para outra. Assim, como pH influencia nos processos adsorptivos, esse efeito também foi considerado.

As emulsões foram preparadas em pH próximo da neutralidade sem qualquer adição de ácidos ou bases e o valor verificado foi de 6,33. Esse pH é próximo do que é normalmente verificado para água produzida que está entre 6-9.

Para verificar a influência do pH, as emulsões foram preparadas em soluções ácidas (pH 3) e básicas (pH 10).

Figura 88. Efeito da variação do pH na remoção de óleo pelos adsorventes Fibra de carbono - FC e carvão ativado - CA.



Fonte: o autor.

O que se verifica é que a alteração do pH teve pouca influência no comportamento dos adsorventes, ou seja, o percentual de remoção se manteve alto, próximo de 89 % tanto para o CA como para a FC. Este comportamento não foi observado por SYED, ALHAZZAA e ASIF, (2011), que observaram a influência do pH na remoção de óleo diesel.

Em pH 3 foi possível verificar até um pequeno aumento da adsorção (91,54%). A diminuição do pH e o aumento da adsorção foi

também observada por outros autores (XIAOBING; CHUNJUAN e JIONGTIAN, 2010).

Dessa forma, pode-se dizer que os íons  $H^+$  e  $OH^-$  não influenciaram no comportamento dos adsorventes, competindo com os adsorbatos e nem alterando as gotas de óleo presentes na emulsão através de coalescência ou saponificação. E nem foi necessário o ajuste de pH para realização das adsorções (SIDIK, et al., 2012).

#### 4.10. DESSORÇÃO

Os experimentos de dessorção tiveram como propósito a verificação do reúso dos adsorventes, para que possam ser realizados ciclos de adsorção-dessorção, economizando adsorvente, aumentando seu tempo de uso antes do descarte e com possibilidade de uso como agente dessorvente ou solvente dessorvente o próprio solvente utilizado na metodologia de extração do óleo, o clorofórmio.

Além disso, um motivo adicional de se realizar uma dessorção é que ao se descartar os adsorventes em aterros ou ao ser incinerados o teor de óleo presente nos mesmos pode ser diminuído, evitando a contaminação de solo e da água próximos ao depósito.

As Tabelas 56 e 57 apresentam inicialmente os resultados da amostra de óleo e sua absorvância inicial, anterior ao tratamento com os materiais, e em seguida, a adsorção de óleo indicada pelo seu percentual de remoção, como mostrado nas cinéticas de adsorção. O tempo para retirada da batelada foi aquele definido nas cinéticas, nas mesmas concentrações e temperatura. Após, as amostras com óleo adsorvido foram colocadas em contato com o solvente clorofórmio e quantificado, o percentual de dessorção de óleo.

Com os resultados apresentados, pode-se perceber que o solvente clorofórmio consegue remover 37,54 % e 43,30 % do óleo diesel que havia sido adsorvido para duas amostras de carvão ativado, ou seja, resultados em duplicata. Como se pretendia reutilizar o próprio solvente da metodologia de análise de óleos, o clorofórmio, não se avaliou outros solventes apolares como o hexano (INAGAKI, 2002). Mas, observa-se que o percentual atingido foi interessante e o clorofórmio é uma boa opção para dessorver o óleo de uma coluna de adsorção com carvão ativado.

Tabela 56. Percentuais de adsorção e dessorção de óleo diesel com carvão ativado.

Amostras	$A_0$	Adsorção1	Adsorção2	Dessorção1	Dessorção2
1	0,2135	0,0255	0,0236	0,0702	0,0811
2	0,2054	0,0228	0,0222	0,0681	0,0792
3	0,1992	0,0219	0,0210	0,0674	0,0784
média	0,2060	0,0234	0,0223	0,0686	0,0796
remoção (%)	-	88,64	89,19	-	-
dessorção (%)	-	-	-	37,54	43,30

Fonte: o autor.

Tabela 57. Percentuais de Adsorção e dessorção de óleo diesel com fibra de carbono.

Amostras	$A_0$	Adsorção1	Adsorção2	Dessorção1	Dessorção2
1	0,5112	0,0526	0,0745	0,2480	0,1890
2	0,5074	0,0474	0,0704	0,2430	0,1540
3	0,5060	0,0448	0,0699	0,2370	0,1520
média	0,5082	0,0483	0,0716	0,2430	0,1650
remoção (%)	-	90,50	85,91	-	-
dessorção (%)	-	-	-	52,90	37,80

Fonte: o autor.

Os resultados para as duas amostras de fibra de carbono, mostram que, os percentuais de dessorção foram superiores aos do carvão

ativado, ou seja, o solvente clorofórmio é capaz de remover mais óleo da fibra, com dessorções de 52,90 % e 37,80 %.

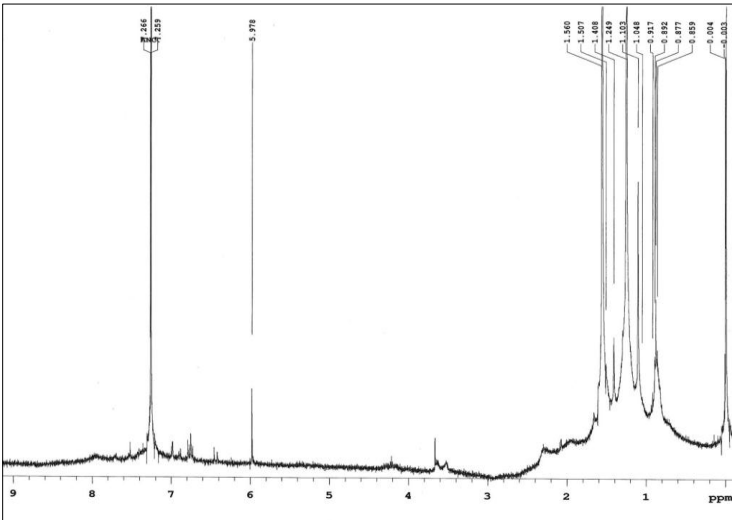
Quando se estabelece uma comparação entre os dois adsorventes, conclui-se que o solvente tem um acesso mais fácil aos poros internos da fibra e a sua superfície externa mais exposta. Por outro lado, o carvão ativado, possui microporos de acesso mais difícil.

Os solventes apolares são alternativas para dessorção de óleo de adsorventes, com as vantagens já comentadas. Os dados da literatura mostram outras opções, como o uso de água aquecida, surfactantes e biosurfactantes para dessorção de óleos (KUYUKINA et al., 2005).

#### 4.11. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR – RMN $^1\text{H}$

Nas Figuras 89 e 90 são apresentados os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio das amostras sem adsorvente e após 30 minutos de adsorção com carvão ativado.

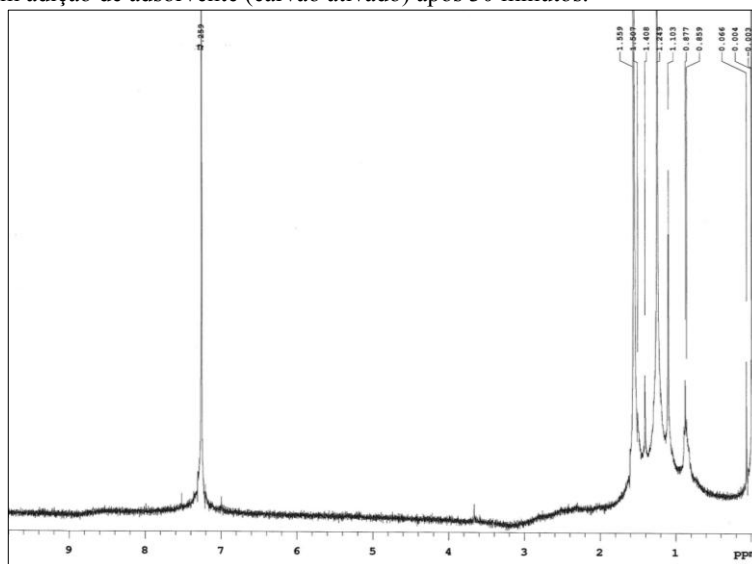
Figura 89. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo diesel S-50 na emulsão óleo/água sem adição de adsorvente.



Fonte: o autor.



Figura 90. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo diesel S-50 na emulsão óleo/água com adição de adsorvente (carvão ativado) após 30 minutos.



Fonte: o autor.

Pode-se verificar que muitos hidrogênios que estavam presentes no espectro do óleo diesel (emulsão óleo/água) sem adsorvente (Figura 89) desapareceram no espectro de hidrogênio do óleo diesel (emulsão óleo/água) com adsorvente (Figura 90). Os hidrogênios que estavam localizados na faixa de deslocamentos químicos entre 6,0-8,0 ppm (região onde normalmente estão localizados os hidrogênios de compostos aromáticos e poliaromáticos que fazem parte da composição do óleo diesel) não se encontram mais. Também estão ausentes os sinais de hidrogênios entre 3-4 ppm, 4,2 ppm e 1,8-2,4 ppm, região normalmente atribuída a hidrogênios ligados a carbonos próximos a centros insaturados (benzílicos). Para este tempo de adsorção e com este adsorvente, na região 0,8-1,6 ppm, onde se encontram grupos saturados, metilas de hidrocarbonetos, não ocorreram modificações.

O experimento mostrou que o adsorvente atua preferencialmente em compostos aromáticos pelas forças de Van der Waals, interações intermoleculares fracas e interações hidrofóbicas.

Esses resultados dos espectros de RMN de hidrogênio podem confirmar o que se comentou nos experimentos de cinéticas e isotermas

de adsorção. Para o adsorvente carvão ativado, a ausência de sinais de hidrogênios de aromáticos e próximos a carbonos insaturados indica que esses compostos foram os primeiros a serem adsorvidos, provavelmente por apresentarem menores cadeias que aqueles hidrocarbonetos alifáticos com vários carbonos.

#### 4.12. EXPERIMENTO EM COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os materiais adsorventes tem sua aplicação industrial para o tratamento de efluentes através de colunas de adsorção em leito fixo, como previamente já descrito na revisão de literatura.

A Figura 91 mostra o perfil da curva de ruptura do ensaio em coluna de adsorção recheada com carvão ativado. A Tabela 58 mostra os dados obtidos do experimento de adsorção em coluna de leito fixo.

Nas condições experimentais utilizadas, pode-se calcular o tempo em que ocorreu a saturação da coluna de carvão ativado. Este tempo foi de 7 h após a passagem da emulsão pela coluna de adsorção.

Pelo gráfico obtido pode-se observar que o tempo de ruptura encontrado foi de 30 h. Com este tempo de experimento, registrou-se grande queda de pressão devido à obstrução da coluna com adsorbato. Com isso a vazão de operação caiu de 3,5 mL/min para menos de 1 mL/min<sup>-1</sup>. Após o tempo de ruptura, não ocorre mais adsorção adicional e este é o momento que o leito deve ser regenerado por algum dessorvente, como o clorofórmio, por exemplo, (RAJAKOVI et al., 2007).

Tabela 58. Dados experimentais de adsorção de óleo diesel em coluna de leito fixo.

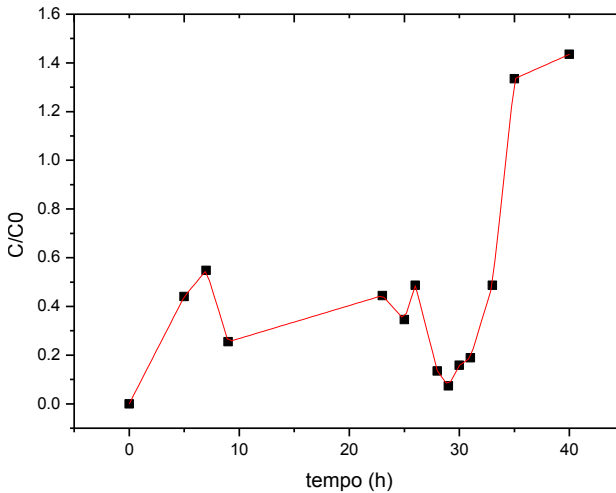
Carvão ativado			
Tempo (h)	Absorbância	Concentração Corrigida (mg/L)	$C/C_o$
0	0,3190	1081,76	0
5	0,1405	476,45	0,4404
7	0,1749	593,11	0,5483
9	0,0812	275,36	0,2545
23	0,1418	480,86	0,4445
25	0,1102	373,70	0,3455
26	0,1553	526,64	0,4868
28	0,0430	145,82	0,1348
29	0,0234	79,35	0,07335
30	0,0504	170,91	0,1580
31	0,0604	204,82	0,1893
33	0,1553	526,64	0,4868
35	0,4258	1443,94	1,3348
40	0,4578	1552,46	1,4351

Fonte: o autor.

A saturação do leito ocorre após 35 h e o valor medido de absorbância foi acima da absorbância inicial. A competição pelos sítios ativos dos adsorventes pelos diversos multicomponentes do óleo pode resultar neste efeito conhecido como “overshoot”. Neste fenômeno, os

compostos com menor afinidade fazem a concentração da amostra na saída da coluna apresentar valores superiores ao de entrada. Os estudos de adsorção de metais multicomponentes descrevem este fato (HACKBARTH, 2014). Como o diesel é uma mistura de hidrocarbonetos, a adsorção competitiva também pode ser observada não só em coluna como nos ensaios de cinéticas e isotermas em batelada.

Figura 91. Curva de ruptura da adsorção de óleo diesel com carvão ativado.



Fonte: o autor.

Nas Figuras 92 e 93 percebe-se o aspecto da coluna no momento em que ocorre a saturação completa e da emulsão oleosa.

Figura 92. Aspecto da coluna de adsorção em leito fixo antes e após a saturação com óleo.



Fonte: o autor.

Figura 93. Aspecto da emulsão oleosa após a saturação do leito fixo.



Fonte: o autor.

O perfil de concentração x tempo apresentado na Figura 91 corrobora o fato de haver adsorção preferencial e diferenças de afinidade entre os adsorbatos. Além disso, como a concentração inicial foi de 1081,76 mg/L, uma concentração muito mais alta do que as trabalhadas, a concentração da amostra após a saída da coluna e leitura no espectrofotômetro pode ter variado em consequência da coalescência das gotas de óleo após esse tempo de espera. Além disso, ocorreram variações de vazão por queda de pressão, como já comentado. Outra questão é a razão do diâmetro da coluna em relação ao diâmetro das partículas de carvão ativado. Tal fato deve ser mais bem avaliado, pois o resultado deste problema pode ser a presença de caminhos preferenciais no leito com perfil de velocidade não linear. O fato de não existir um

controle da temperatura da coluna, as variações da mesma influenciaram na adsorção, resultando neste perfil (COHEN; METZNER, 1981; DELGADO, 2006).

Conclui-se que o adsorvente carvão ativado tem boas características para aplicação em colunas de leito fixo e seu tempo de saturação foi superior ao teoricamente previsto que era de aproximadamente 6 h, o que é interessante industrialmente e financeiramente, pois sua aplicação é mais duradoura. O processo de recuperação do leito pode ser feito após a operação de um dia de tratamento de efluente com as características analisadas.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- o adsorvente carvão ativado apresenta grupos químicos superficiais basicamente polares (IV) e alto valor de área superficial e alta porosidade (método BET). A fibra de carbono é um material sem grupos químicos polares e sua estrutura é formada principalmente por carbonos com duplas ligações. A estrutura é fibrosa com rugosidades e apresenta baixo valor de área superficial, estando a porosidade localizada no interior das estruturas. A crisotila possui grupos químicos com caráter polar, um baixo valor de área superficial e estrutura fibrosa;
- os materiais iniciais foram modificados através de calcinação e oxidação. Desses tratamentos, se obtiveram a crisotila calcinada - CC, o carvão ativado calcinado - CAC e a fibra de carbono oxidada - FCO. As modificações em relação aos materiais iniciais foram observadas através de espectros no IV: para o carvão ativado calcinado, com a presença de mais grupos superficiais polares e, para a fibra de carbono oxidada - FCO, também com a presença de grupos superficiais polares. Já para a crisotila calcinada não foram percebidas grandes alterações;
- a metodologia de análise do teor de óleos e graxas utilizados neste trabalho foi validada. O método foi seletivo, sendo os dados experimentais da curva de calibração ajustados à linha de regressão. Além disso, se registrou boa precisão e exatidão, observadas pelos altos percentuais de recuperação, apesar de todas as dificuldades de manipulação de amostras oleosas. Os limites de quantificação estão próximos aos valores mais baixos utilizados neste trabalho;
- as condições experimentais para o preparo das emulsões, como a velocidade de agitação, a proporção óleo/água e o tempo de agitação foram suficientes para a formação de emulsões com diferentes tamanhos de gotas de óleo. A maioria dos experimentos foi realizada com emulsões com gotas de óleo menores do que 10  $\mu\text{m}$ , registrado através da análise (DTG), sendo que nesse tamanho as gotas são mais difíceis de serem

removidas. Em repouso, as emulsões foram estáveis por até 3 h, onde se percebe a coalescência parcial das gotas de óleo, formando agregados de gotas maiores, alterando as características iniciais da mesma. Porém, para todos os experimentos, as emulsões foram submetidas à agitação constante e as análises sempre foram feitas nos primeiros minutos de repouso;

- o estudo das cinéticas de adsorção nas condições utilizadas permitiu avaliar a velocidade de remoção de óleo, bem como o tempo necessário para alcançar o equilíbrio. O equilíbrio foi alcançado mais rapidamente para a crisotila, crisotila calcinada - CC e fibra de carbono do que para o carvão ativado e fibra de carbono oxidada - FCO. A fibra de carbono mostrou elevados percentuais de remoção já nos primeiros minutos. A remoção de óleo para o carvão ativado e fibra de carbono oxidada foi gradual, sendo que nesses materiais existe maior resistência à difusão devido à dificuldade de acesso aos sítios ativos;
- os dados experimentais tiveram, de forma geral, melhores ajustes ao modelo conhecido de pseudo-segunda ordem de para todos adsorventes. Os valores de capacidade de adsorção,  $q_t$  tiveram um pequeno aumento com o aumento de temperatura para a crisotila calcinada - CC. Os valores de capacidade de adsorção,  $q_t$ , tiveram uma diminuição com o aumento de temperatura para o carvão ativado calcinado - CAC. Os valores de capacidade de adsorção,  $q_t$  tiveram um pequeno aumento com aumento de temperatura para fibra de carbono oxidada - FCO. Os percentuais de remoção foram baixos para a crisotila e CC e altos para carvão ativado, CAC, fibra de carbono e FCO;
- os estudos das isotermas de adsorção mostraram que tanto os modelos conhecidos de Langmuir quanto ao de Freundlich tiveram bons ajustes aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos das isotermas mostram que as capacidades máximas de adsorção para a fibra de carbono e FCO foram maiores do que para o carvão ativado e CAC;



- o modelo de transferência de massa através do modelo de força motriz linear pode ser bem aplicado aos dados experimentais obtidos neste trabalho. Além disso, permitiu o cálculo dos coeficientes de difusão  $D_h$ . Os valores de  $D_h$  foram maiores para a fibra de carbono e FCO do que para carvão ativado e CAC. Esse resultado confirma a tendência que havia sido indicada pelos resultados experimentais obtidos. As moléculas de hidrocarbonetos menores são as primeiras a serem removidas, pois ocupam os sítios disponíveis mais facilmente do que as moléculas maiores;
- a salinidade não afetou a remoção de óleo das fibras de carbono, mas o carvão ativado teve sua remoção de óleo diminuída. O pH pouco afetou a remoção de óleo de ambos adsorventes;
- a dessorção, visando à reutilização dos adsorventes, foi possível e o percentual de dessorção foi maior para a fibra de carbono do que para o carvão ativado. O dessorvente usado foi o solvente clorofórmio;
- os experimentos de RMN de hidrogênio se mostraram adequados para o acompanhamento das cinéticas de adsorção e remoção dos compostos orgânicos presentes no óleo diesel com o tempo para os diferentes adsorventes. No espectro, confirma-se primeiramente a remoção dos hidrocarbonetos aromáticos ou poliaromáticos comparativamente a dos hidrocarbonetos maiores, de cadeia aberta, com longas cadeias e ramificações;
- os experimentos em coluna de adsorção em leito fixo com carvão ativado demonstram a possibilidade de aplicação deste adsorvente em estações de tratamento de efluentes. A curva de ruptura foi verificada em um tempo maior do que o previsto, com saturação alcançada com 35 horas de experimento. Os últimos dados experimentais de concentração foram superiores ao da concentração inicial, o que indica a existência da competição de diferentes hidrocarbonetos pelos sítios ativos do adsorvente;

Como continuidade deste trabalho, sugere-se o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- utilização de amostras reais de água produzida para os testes de adsorção, em substituição ao óleo diesel;
- testes em coluna de adsorção em leito fixo com a fibra de carbono e misturas de fibra de carbono- FC com carvão ativado;
- verificação da influência de agentes tensoativos na remoção do óleo em suspensão;
- utilização de uma estrutura de tecido têxtil de fibra de carbono e misturas de FC com fibras naturais como lã para avaliar o processo de remoção.

## 6. REFERÊNCIAS

AHMADUN, F. et al. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530-551, 2009.

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. **Produced water treatment: Application of Air Gap Membrane Distillation.** Desalination, v. 309, p. 46–51, 2013.

ANGELOVA, D. et al. **Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks.** Chemical Engineering Journal, v. 172, p.306-311, 2011.

ANP. Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=69132&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1391081588178>>. Acesso em 10 de maio de 2015. 2015.

ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B. G.; PATEL, C. **Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies.** Disponível em: < <http://www.all-llc.com/page.php?92> >. Acesso em: 20 fevereiro 2013.

BAYATI, F.; SHAYEGAN, J. NOORJAHAN, A. **Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 80, p. 26–31, 2012.

BASTANI, D. et al. **Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15K.** Separation and Purification Technology, v. 52, p. 295-300, 2006.

BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** Arabian Journal of Chemistry, v. 4, p. 361-377, 2010.

BESSA, E.; SANT'ANNA Jr, G. L.; DEZOTTI, M. **Photocatalytic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of oil field produced waters.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 29, p. 125–134, 2001.

- BOEHM, H. P. **Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment.** Carbon, v. 40, p. 145-149, 2002.
- BONFÁ, M. et al. **Biodegradation of aromatic hydrocarbons by Haloarchaea and their use for the reduction of the chemical oxygen demand of hypersaline petroleum produced water.** Chemosphere, v. 84, p. 1671-1676, 2011.
- BRASIL. **Ministério da Saúde.** Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução RE n.899. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), BRASIL: 29 de maio de 2003.
- CARO, M. S. B. et al. **Absolute Configuration of Franganine.** Journal of Natural Products, v. 75, p. 1220-1222, 2012.
- CARVALHO, R. M. de; KUBOTA, L. T.; ROHWEDDER, J. J. **Fibras de Carbono: Aplicações em Eletroanalítica como Material Eletródico.** Química nova, v. 22, p. 591-599, 1999.
- CHEN, Y.; WANG, Y. Z. Z.; WANG, L.; DING, L. GAO, X.; MA, Y. GUO, Y. **Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 163, p. 39–52, 2011.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003, 89p. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- COHEN, Y.; METZNER, A. B. **Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds.** AIChE Journal, v.27, p. 705–715, 1981.
- COMERLATO, M. H. **Imobilização de enzimas no suporte crisotila.** 1995, 90 p. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.393, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas

de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 2007.

CRISAFULLY, R.; MILHOME, M. A. L.; CAVALCANTE, R. M.; SILVEIRA, E. R.; DE KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. **Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin.** Bioresource Technology, v. 99, p. 4515–4519, 2008.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. **Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 214, p. 181-193, 2003.

DALTIN, D. **Tensoativos: químico, propriedades e aplicações.** 1. ed. São Paulo: Blucher, 2011.

DA LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** 2012, 193 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DELGADO, J. M. P.Q. **A critical review of dispersion in packed beds.** Heat and Mass Transfer, v. 42, p. 279–310, 2006.

DOBBINS, R. A. et al. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in flames, in diesel fuels, and in diesel emissions.** Combustion and Flame, v. 144, p. 773-781, 2006.

ĐOLIĆ, B. M.; RAJAKOVIĆ-OGNJANOVIĆ, V. N.; MARKOVIĆ, J. P.; JANKOVIĆ-MANDIĆ, L. J.; MITRIĆ, M. N.; ONJIA, A. E.; RAJAKOVIĆ, L. V. **The effect of different extractants on lead desorption from a natural mineral.** Applied Surface Science, v. 324, p. 221–231, 2015.

PETROLEUM ENVIRONMENTAL RESEARCH FORUM (PERF). N. 70, 2006, Paris, France. **"Comparison of two international approaches to controlling risk from produced water discharges"**. Paris, PERF, 2006.

EDIE, D. D. **The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers.** Carbon, v. 36, p. 345-362, 1998.

EVANGELHO, M. R. et al. **Comparação de metodologias para óleos e graxas.** VII Seminário de Química - Petrobrás, n.VII, p.1-10, 2002.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados.** 1 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2013, 261p.

**GATE.** Methanol in Produced Water Discharge. **Disponível em:** <<http://www.gateinc.com/tag/gkp-2012/>>. **Acesso em: 5 março 2013.**

GAUTO, M. A. **Petróleo S.A.: Exploração, produção, refino e derivados.** Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2011, 130p.

GONÇALVES JR. et al. CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS. n. 6, 2011, Florianópolis, SC. **Remoção de óleo em água produzida usando xisto retornado** Natal, RN: ABPG, 2011.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. 241. **Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation.** Journal of the Chemical Society (Resumed), v. 0, n. 0, p. 1315-1321, 1947.

HACKBARTH, F. V. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha peltetia canaliculata como adsorvente.** 2014, 216p Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E.; J. **Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters,** Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 401-411, 2007.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. **Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms.** Marine Pollution Bulletin, v. 38, p. 1141-1151, 1999.

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

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. Chapter 21. Emulsions **and Emulsifiers, in Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2 ed, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

HOSSEINI, A. et al. **Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment**. *Science of the Total Environment*, v. 438, p. 325-333, 2012.

INAGAKI, M.; KAWAHARA, A.; NISHIB, Y.; IWASHITAB, N. **Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts**. *Carbon*, v. 40, p. 1487-1492, 2002.

INMETRO. **INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA**. DOQ-CGCRE-008 - Revisão 3. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. p. 20, 2010.

JEREZ VEGUERIA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. **Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshores platforms, Brazil**. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 62, p. 29-38, 2002.

JOHNSON, D. J. **Structure property relationships in carbon fibers**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 20, p. 287-291, 1987.

KUYUKINA, M. S.; IVSHINA, I. B.; MAKAROV, S. O.; LITVINENKO, L. V.; CUNNINGHAM, C. J.; PHILP, J. C. **Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system**. *Environment International*, v. 31, p. 155– 161, 2005.

LAVICH, R. R. **Simulação de uma coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de poluentes de gás e petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003, 55p.

LAMPERT, A. D. C.; MACHADO, V. G.; MACHADO, C. **Estudo da Adsorção do Corante Indigotina sobre Crisotila Ativada**. In: XXXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2008. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2008.

LEE, K.; NEFF, J. **Produced Water: Environmental risks and advances in mitigation technologies**. 1 ed. Nova York, Springer. p. 608. 2011.

LI, Q.; QI, Y.; GAO, C. **Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for the pharmaceutical industry**. Journal of Cleaner Production, v. 86, p. 424-431, 2015.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas (SP): Átomo, 2010, 494p.

LIN, S. H.; HUANG, C. Y. **Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins**. Journal of Hazardous Materials A, v. 70, p. 21-37, 1999.

MACKENZIE, K. J. D.; MEINHOLD, R. H. **Thermal reactions of chrysotile revisited: A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{25}\text{Mg}$  MAS NMR study**. American Mineralogist, v. 79, p. 43-50, 1994.

MASTOURI, R.; NADIM, F.; KARGARI, N. **A time to review the produced water treatment technologies, a time to look forward for new management policies**. Conferência internacional de petróleo e meio ambiente. Disponível em: <<http://ipec.utulsa.edu/Conf2010/Powerpoint%20presentations%20and%20papers%20received/Mastouri.pdf>>. Acesso em 7 de novembro de 2014. 2010.

MIDDLEDITCH, S. B. **Ecological Effects of Produced Water Effluents from Offshore Oil and Gas Production Platforms**. Ocean Management, v. 9, p. 191-316, 1984.

MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. **Removal of Oil from Water by Bentonite Organoclay**. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, v. 9, p. 130-134, 2005.



MORIWAKI, H. et al. **Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water.** Journal of Hazardous Materials, v. 165, p. 266-270, 2009.

NABAIS, J. M. V.; CARROT, P. J. M.; CARROT, M. L. R. **Fibras de carbono ativadas produzidas a partir de precursores acrílicos.** Boletim da sociedade Portuguesa de Química. Disponível em: <<http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/616/article/30001166/pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2014. 1996.

NDLOVU, B. N. et al. **The effects of chrysotile mineralogical properties on the rheology of chrysotile suspensions.** Minerals Engineering, v. 24, p. 1004-1009, 2011.

NEFF, J. **Bioaccumulation in Marine Organisms.** Oxford: Elsevier, 2002, 452p.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI, M. **Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study.** Chemical Engineering Journal, v. 191, p. 341-348, 2012.

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

PAMULA, E.; ROUXHET, P. G. **Influence of surface properties of carbon fibres on the adsorption of catalase.** Carbon, v. 43, p. 1432–1438, 2005.

PAPIRER, E. **Unusual application of chrysotile asbestos: the elimination of used oil emulsions.** Clays e Clay Minerals, v. 29, p. 69-70, 1981.

PETROBRAS. **PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO.** Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/busca/?q=FISPQ>>. Acesso em: 30 de dezembro de 2011.

PETROLEUM ENVIRONMENTAL RESEARCH FORUM (PERF). N. 70, 2006, Paris, France. **“Comparison of two international approaches to controlling risk from produced water discharges”**. Paris, PERF, 2006.

PITTMAN JR, C. U.; HE, G. –R.; WU, B.; GARDNER, S. D. **Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine**. Carbon, v. 35, p. 317-331, 1997.

PRADHAN, B. K.; SANDLE, N. K. **Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons**. Carbon, v. 37, p. 1323–1332, 1999.

PURKUAIT, M. K.; MAITI, A.; DASGUPTA, S.; DE, S. **Removal of congo red using activated carbon and its regeneration**. Journal of Hazardous Materials, v. 145, p. 287-295, 2007.

PUNDSACK, F. L. **The pore structure of chrysotile asbestos**. Journal of Physical Chemistry, v. 65, p. 30-33, 1961.

QUEIROGA, N. C. M. et al. **Amianto. In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro, 2005. p. 85-106.

RAJAKOVIC, V. et al. **Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials**. Journal of Hazardous Materials, v. 143, p. 493-499, 2007.

RAND, B.; ROBINSON, R. **Surface characteristics of carbon fibres from pan**. Carbon, v. 15, p. 257-263, 1977.

RENGASAMY, R. S.; DAS, D.; KARAN, C. P. **Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers**. Journal of Hazardous Materials, v. 186, p. 526-532, 2011.

RODRIGUES, S. C. G. et al. **Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 4, p. 49-58, 2010.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química Nova, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; GOMEZ-SERRANO, V.; ALVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. **Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview.** Journal of Hazardous Materials, v. 187, p. 1–23, 2011.

SALAGER, J. L.; PEREZ-SANCHEZ, M.; GARCÍA, Y. **Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size.** Colloid and Polymer Science, v.274, p. 81-84, 1996.

SAOUDI, F.; HAMD AOUI, Q. **Innovative technique for 4-chlorophenol desorption from granular activated carbon by low frequency ultrasound: Influence of operational parameters.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 141, p. 69-76, 2011.

SHAHALAM, A. B., BIOUSS, A., AYOUB, G. M., and ACRA, A. **Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands.** Water, Air, & Soil Pollution, v. 95, p. 221-235, 1997.

SCHNEIDER, C. G. **Utilização de crisotila modificada quimicamente como carga em polietileno de alta densidade.** 2008, 165 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas.** 2005, 164p Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

SHEN, W.; WANG, H.; GUAN, R.; LI, Z. **Surface modification of activated carbon fiber and its adsorption for vitamin B1 and folic acid.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 331, p. 263–267, 2008.

SIDIK, S. M. et al. **Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal.** Chemical Engineering Journal, v. 203, p. 9-18, 2012.

SILVA, J. C. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo.** 2010, 142p. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

SILVA JR. et al. **Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 260, p. 302-304, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2000, 460p.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis,** John Wiley, Toronto, 2001.

SYED, S.; ALHAZZAA, M. I.; ASIF, M. **Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica.** Chemical Engineering Journal, v. 167, p. 99-103, 2011.

TAVARES, W. H. **Estudo dos impactos do descarte da água produzida no entorno das plataformas marítimas de produção de petróleo, como ferramenta de gestão ambiental.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. **Comparison of purge and trap GC/MS and spectrophotometry for monitoring petroleum hydrocarbon degradation in oilfield produced waters.** Microchemical Journal, v. 81, p. 12–18, 2005.

TORAY CARBON FIBERS AMERICA, INC. **Carbon Fiber.** Disponível em: < <http://www.toraycfa.com/>>. Acesso em: 20 de março de 2015.

TURKEVICH, J.; HILLIER, J. **Electron microscopy of colloidal systems.** Analytical Chemistry, v. 21, p. 475–485, 1949.

USEPA. **ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES.** Oil and Gas Extraction Effluent Guidelines.

Disponível em:

<<http://water.epa.gov/scitech/wastetech/guide/Oilandgas/>>. Acesso em 7 de maio de 2015.

VALENTIM, I. B.; JOEKES, I. **Adsorption of sodium dodecylsulfate on chrysotile**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 290, p. 106-111, 2006.

VAUTARD, F.; DENTZER, J.; NARDIN, M.; SCHULTZ, J.; DEFOORT, B. **Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers**. Applied Surface Science, v. 322, p. 185–193, 2014.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK JR., R. J. “**A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil Natural Gas and Coal Bed Methane**”. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?rep=rep1&type=pdf&doi=10.1.1.211.8898>>. Acesso em 20 de junho de 2015. 2004.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S. BOAVENTURA, R. A. R. **Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae Gelidium and agar extraction algal waste**. Water Research, v. 40, p. 291–302, 2006.

VITI, C.; MELLINI, M. **Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy**. European Journal of Mineralogy, v. 9, p. 585-596, 1997.

VLAEV, L. et al. **Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, p. 957-962, 2011.

XIAOBING, L.; CHUNJUAN, Z.; JIONGTIAN, L. **Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism**. Mining Science and Technology, v. 20, p. 0778–0781, 2010.

YANG, H. et al. **Physicochemical dispersion of chrysotile**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 301, p. 341-345, 2007.

YANG, M.; NEL, T. **Oil in Produced Water Analysis and Monitoring in the North Sea**. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, San Antonio, Texas, 2006.

YUE, Z. R. et al. **Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers**. Carbon, v. 37, p. 1607–1618, 1999.

WANG, G. et al. **Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution**. Desalination, v. 263, p. 183-188, 2010.

WENDHAUSEN, R.; FRIGATO, M.; FERNANDES, P.; CARVALHO, C. C. C. R.; CRUZ, A.; PINHEIRO, H. M. CABRAL, J. M. S. **Chrysotile as a support for the immobilisation of *Mycobacterium* sp. NRRL B-3805 cells for the bioconversion of  $\beta$ -sitosterol in an organic–aqueous two-liquid phase system**. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 32, p. 61–65, 2005.

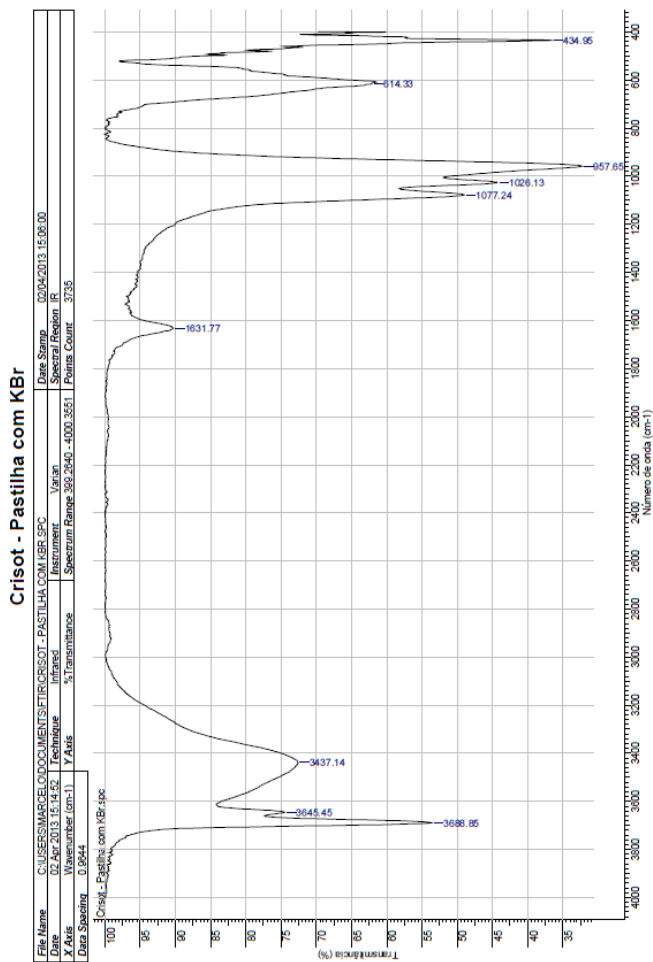
WERKA, H. A. et al. Avaliação da adsorção do corante azul brilhante G sobre crisotila em diferentes temperaturas. In: XXXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2008. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2008.

WU, Z.; PITTMAN JR., C. U. **Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH**. Carbon, v. 33, p. 597-605, 1995.

ZAINI, M. A. A.; AMANO, Y.; MACHIDA, M. **Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber**. Journal of Hazardous Materials, v. 180, p. 552–560, 2010.

## 7. ANEXOS

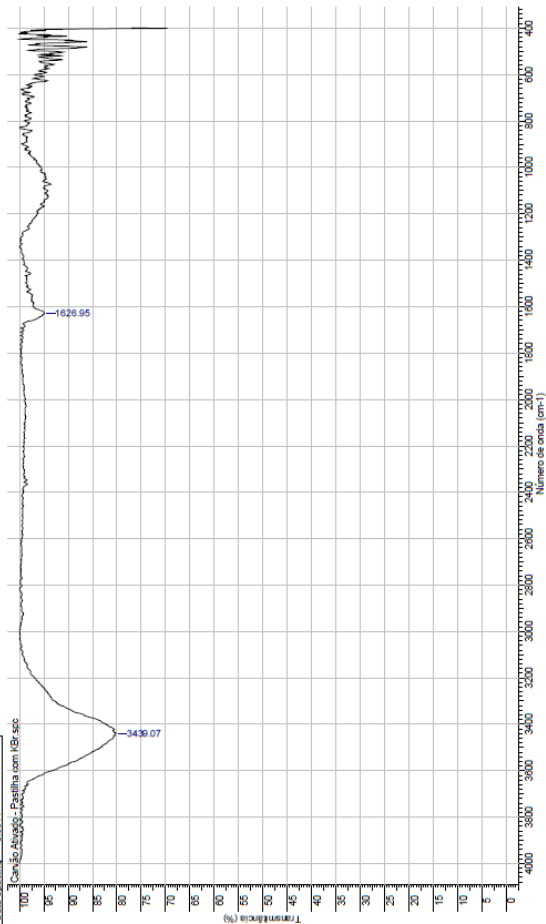
### INFRAVERMELHO - CRISOTILA



## INFRAVERMELHO – CARVÃO ATIVADO

## Carvão Ativado - Pastilha com KBr

File Name	C:\USERS\MARCELO\DOCUMENTS\FTR\CARVÃO ATIVADO - PASTILHA COM KBR.SPC	Date Stamp	02/04/2013 14:55:00
Date	02 Apr 2013 14:57:24	Technique	Infrared
X Axis	Wavenumber (cm-1)	Instrument	Varian
Date Shipped	02/04	% Transmittance	Spectrum Range 359-2549 - 4000-3501
	X Axis	Points Count	3726





## INFRAVERMELHO – FIBRA DE CARBONO

