



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Remoção de óleo da água produzida por adsorção: estudo de
adsorventes, comparação entre processos e proposição de aumento de
escala**

Dimitri Albuquerque Araújo

João Pessoa – Paraíba

Abril/2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Remoção de óleo da água produzida por adsorção: estudo de
adsorventes, comparação entre processos e proposição de aumento de
escala**

Dimitri Albuquerque Araújo

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre.

Orientadores: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica
Prof. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo

João Pessoa – Paraíba

Abril/2017

A663e Araújo, Dimitri Albuquerque.

Remoção de óleo da água produzida por adsorção: estudo de adsorventes, comparação entre processos e proposição de aumento de escala / Dimitri Albuquerque Araújo. - João Pessoa, 2017.
98 f. : il.

Orientador: Prof. Alfredo Ismael Curbelo Garnica.

Coorientadora: Prof.^a Fabíola Dias da Silva Curbelo.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT

1. Química analítica. 2. Adsorção. 3. Carvão ativado. 4. Curva de ruptura. I. Título.

UFPB/BC

CDU – 543(043)



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ

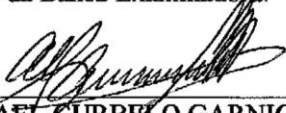
ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO

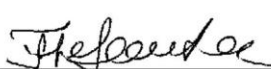
Ao(s) 28 dia(s) do mês de Abril de dois mil e 17, no horário de 14:30 às 18:00 horas, foi realizada, na Sala do PPGEQ do CT, a defesa pública da DISSERTAÇÃO do Mestrado em Engenharia Química/UFPB de DIMITRI ALBUQUERQUE ARAÚJO, cujo projeto de pesquisa intitula-se: REMOÇÃO DE ÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA POR ADSORÇÃO: ESTUDO DE ADSORVENTES, COMPARAÇÃO ENTRE PROCESSOS E PROPOSIÇÃO DE AUMENTO DE ESCALA.

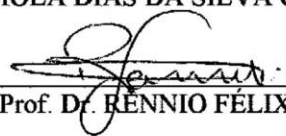
A Banca Examinadora, constituída pelos professores: Dr. ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA (Orientador); Dr^a. FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO (co-orientadora); Dr. RÊNIO FÉLIX DE SENA, Dr. EDSON DE ANDRADE ARAÚJO e Dr^a RENATA MARTINS BRAGA, emitiu o seguinte parecer:

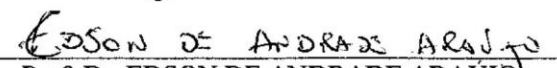
Orientador: Alfredo Ismael Curbelo Garnica Conceito: Aprovado
Co-orientadora: FABIOLA DIAS DA S. CURBELO Conceito: Aprovado
1º Avaliador(a): RÊNIO FÉLIX DE SENA Conceito: Aprovado
2º Avaliador(a): EDSON DE ANDRADE ARAÚJO Conceito: Aprovado
3º Avaliador(a): RENATA MARTINS BRAGA Conceito: APROVADO
O discente foi Aprovado

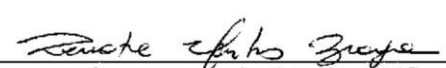
Eu, Prof. Dr. ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA, orientador do trabalho, lavrei a presente ata que segue por mim assinada e pelos demais membros da Banca Examinadora.


Prof. Dr. ALFREDO ISMAEL CURBELO GARNICA (orientador)


Prof^a. Dra. FABIOLA DIAS DA SILVA CURBELO (co-orientadora)


Prof. Dr. RÊNIO FÉLIX DE SENA


Prof. Dr. EDSON DE ANDRADE ARAÚJO


Prof^a. Dra. RENATA MARTINS BRAGA


Secretaria PPGEQ


Coordenação PPGEQ

“A ciência nunca resolve um problema
sem criar pelo menos mais uns dez.”

George Bernard Shaw

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pois sem a perseverança dada por ele a mim nos momentos difíceis não seria possível concluir esta etapa.

Aos meus familiares, que sempre zelaram pela minha educação e me incentivaram a sempre querer ir mais longe.

À minha namorada, Sarah Vicente, por toda a paciência e pelas palavras de apoio proferidas nos momentos mais difíceis destes dois anos de mestrado. Sem ela, esta dissertação de mestrado não teria se materializado.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Alfredo Curbelo e Prof. Dra. Fabíola Curbelo, por todos os conhecimentos passados durante a graduação e o mestrado. Tenho-os como exemplo de profissionalismo e de como ser, de fato, educador.

A todos os meus amigos, que também me aconselharam e me incentivaram a permanecer na caminhada.

Aos meus companheiros de mestrado e de laboratório (LaPet), que sempre ajudaram nos diversos problemas que enfrentei para executar este trabalho.

Ao LCA, pela cessão do carvão ativado e de sua caracterização, ao LabTam e ao LabCim, pelas caracterizações do bagaço de cana-de-açúcar.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que, por meio do PRH-54, financiou o projeto em questão.

RESUMO

Título: Remoção de óleo da água produzida por adsorção: estudo de adsorventes, comparação entre processos e proposição de aumento de escala

Autor: Dimitri Albuquerque Araújo

Orientadores: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica

Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo

Muitos resíduos são gerados na indústria petroquímica, dentre os quais destaca-se a água produzida. Esta deve ser descartada ou reinjetada obedecendo parâmetros estabelecidos por legislação. Neste trabalho, investigou-se a capacidade adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar e do carvão ativado comercial na remoção do querosene emulsionado na água produzida, avaliando as condições de operação em batelada, em leito fixo e propondo um aumento de escala. A morfologia e a organização interna do bagaço foram verificadas a partir da difração de raios-x (DRX) e da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A estrutura porosa do carvão ativado foi determinada a partir da adsorção de N_2 à 77 K, obtendo a área porosa, a área microporosa, a área superficial externa, o diâmetro médio poroso e o volume de microporos, a partir da metodologia de BET e Langmuir. A metodologia de detecção do teor de óleos e graxas adotada não conseguiu quantificar o óleo remanescente nos ensaios envolvendo o bagaço. Para o carvão ativado, a isoterma de adsorção obtida à 25 °C em banho finito foi estatisticamente significativa para o modelo de Freundlich e indicou um processo adsortivo favorável. A água produzida utilizada nos ensaios em coluna apresentou uma concentração de óleo inicial de 228 mg/L. A curva de ruptura para uma massa de 8,0068 g de carvão ativado foi obtida em uma coluna de vidro de 3,2 cm de diâmetro interno, de modo a haver uma rápida saturação do adsorvente. Obteve-se uma capacidade de remoção contínua de querosene na ordem de 90 % até a chegada ao ponto de ruptura. Os modelos de Thomas e de Yoon-Nelson representaram bem a região de ruptura. Para uma mesma carga orgânica, a batelada em um tanque agitado necessitou de uma massa de carvão 9 vezes maior do que o processo em contato contínuo. Para a operação com dois tanques em série, foi necessária uma massa 4,4 vezes maior. A partir dos valores do volume de ruptura ($V_{RUP} = 13,5$ L) e do volume de saturação da coluna ($V_{SAT} = 15,5$ L), calculou-se a porcentagem de leito não utilizada (LUB = 12,9 %), a capacidade adsortiva da coluna ($q_{COL} = 442,34$ mg de óleo/g de carvão) e o volume de efluente que poderia ser tratado por dia ($V_{LAB} = 209,09$ L/dia). A melhor proposta para o aumento de escala, no tratamento de 1000 L/dia de efluente, foi conservar a velocidade superficial e assumir a razão altura do leito-diâmetro da coluna igual a 20. Isto resultou em uma coluna com 7 cm de diâmetro, uma altura de leito de 140 cm, um tempo de ruptura de 4,69 dias e uma taxa de consumo de carvão de 0,58 kg/dia.

Palavras chaves: adsorção, bagaço de cana-de-açúcar, carvão ativado, curva de ruptura, água produzida.

ABSTRACT

Title: Oil removal from produced water by adsorption: adsorbents studies, processes comparison and scaleup proposition

Author: Dimitri Albuquerque Araújo

Advisers: Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica

Profa. Dra. Fabíola Dias da Silva Curbelo

Nowadays, many residues were generated, from oil and gas production and exploration activities, like produced water. This water needs to be discarded or injected (EOR) according to limits established by environmental laws. In this work, the adsorptive capacity of sugarcane bagasse and commercial activated carbon in emulsified oil removal in produced water was studied, investigating batch operation, continuous contact in fixed bed column and scaleup procedure. The internal morphology and organization of the bagasse were verified by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorbent porous structure by N_2 adsorption at 77 K was obtained. Microporous area, external surface area, pore diameter and micropores volume were obtained from BET and Langmuir methodology. The methodology for detection of oil content was not able to quantify the oil remaining in tests involving bagasse. For activated carbon, adsorption isotherm obtained at 25 °C in finite bath was statistically significant for the Freundlich model and indicated a favorable adsorptive process. The initial oil concentration in produced water was 228 mg/L. The Breakthrough curve was obtained through experiments carried out in a glass column of 3.2 cm internal diameter and activated carbon mass of 8.0068 g, reaching a fast adsorbent saturation. The results showed a continuous oil removal capacity of 90%. A good fit for Thomas and Yoon-Nelson models were observed. For the same organic load, batch process in one stirred tank needed 9 times more activated carbon than the continuous process. For two tanks in series, batch process needed 4.4 times more adsorbent. From breakthrough volume, $V_{RUP} = 13.5$ L, and column exhaustion volume, $V_{EXA} = 15.5$ L, could be calculated the fraction of capacity left unused bed (LUB = 12.9 %), the adsorptive capacity demonstrated by column ($q_{COL} = 442.34$ mg/g) and the total amount of effluent that can be treated per day in laboratory scale ($V_{LAB} = 209.1$ L/day). Thus, the best scaleup propose for a effluente filtration rate constant of 1000 L/day was keeping constant the superficial velocity and taking the ratio height of the bed-column diameter equal to 20. Then, the column had 7 cm diameter, 140 cm of bed height, breakthrough time of 4.69 days and a activated carbon rate consumption of 0.58 kg/day.

Keywords: adsorption, sugarcane bagasse, activated carbon, breaktrhough curve, produced water.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	4
2. OBJETIVOS.....	6
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3. ESTADO DA ARTE	7
3.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	7
3.2 CARVÃO ATIVADO	8
4. ASPECTOS TEÓRICOS.....	12
4.1 ADSORÇÃO	12
4.1.1 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	14
4.1.1.1 MODELAGEM MATEMÁTICA	18
4.1.1.1.1 MODELO DE THOMAS.....	18
4.1.1.1.2 MODELO DE YOON-NELSON	19
4.1.1.2 AUMENTO DE ESCALA	20
4.2 ÁGUA PRODUZIDA	21
4.2.1 IMPACTO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	28
4.3 BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	30
4.4 CARVÃO ATIVADO	32
4.4.1 MEIOS DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO.....	33
4.4.1.1 ATIVAÇÃO FÍSICA.....	33
4.4.1.2 ATIVAÇÃO QUÍMICA.....	34
4.4.2 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO.....	35
5. METODOLOGIA.....	37
5.1 BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	37
5.2 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	38
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	38
5.3.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	38
5.3.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	38
5.3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
5.3.2 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	39
5.3.2.1 ANÁLISE SUPERFICIAL DO CARVÃO	39
5.3.2.2 ANÁLISE DE PH.....	39
5.3.2.3 DENSIDADE APARENTE	40

5.4	SÍNTESE DA ÁGUA PRODUZIDA.....	40
5.5	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO REMANESCENTE	40
5.5.1	VARREDURA DA FASE OLEOSA E DA FASE SOLVENTE	41
5.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	41
5.7	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	42
5.7.1	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA DE RUPTURA.....	42
5.7.1.1	CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DA COLUNA.....	44
5.7.2	DETERMINAÇÃO DAS CAPACIDADES ADSORTIVAS (q)	47
5.8	COMPARAÇÃO TEÓRICA DO SISTEMA EM BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO	49
5.9	AUMENTO DE ESCALA	51
5.9.1	CRITÉRIO DO TEMPO DE CONTATO	51
5.9.2	CRITÉRIO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA.....	52
5.9.3	CRITÉRIO DA ALTERAÇÃO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA.....	52
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	54
6.1.1	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	54
6.1.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	54
6.1.1.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	57
6.1.2	CARVÃO ATIVADO	59
6.2	VARREDURA DA FASE OLEOSA E DA FASE SOLVENTE	61
6.3	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	62
6.4	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	66
6.4.1	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA DE RUPTURA.....	66
6.4.2	CÁLCULO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	67
6.5	COMPARAÇÃO DO SISTEMA EM BATELADA E EM COLUNA	68
6.6	AUMENTO DE ESCALA	69
6.6.1	CRITÉRIO DO TEMPO DE CONTATO	70
6.6.2	CRITÉRIO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA.....	71
6.6.3	CRITÉRIO DA ALTERAÇÃO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA.....	71
7.	CONCLUSÃO.....	73
8.	REFERÊNCIAS	74
9.	ANEXOS.....	85

9.1 LAVAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	86
9.2 ENSAIO DE BANHO FINITO PARA O CARVÃO	87
9.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Curva de ruptura para a adsorção em leito fixo	15
Figura 2 – Esquema do experimento de adsorção em leito fixo.....	43
Figura 3 – Curva de ruptura genérica com os pontos referentes a “ V_{RUP} ” e a “ V_{SAT} ”	44
Figura 4 – Curva de ruptura genérica com os pontos a serem retirados para a modelagem matemática.....	44
Figura 5 – Esquema do processo em batelada em tanque único	49
Figura 6 – Esquema do processo em batelada com dois tanques em série.....	50
Figura 7 – Difração de raios X referente à variedade RB867515	54
Figura 8 – Difração de raios X referente à variedade SP791011	55
Figura 9 – Difração de raios X referente à variedade SP813250	55
Figura 10 – Difrações de raios X referentes a todas as variedades estudadas.....	56
Figura 11 – Micrografia da variedade RB867515 em escala micrométrica	57
Figura 12 – Micrografia da variedade SP813250 em escala micrométrica.....	58
Figura 13 – Micrografia da variedade SP791011 em escala micrométrica.....	58
Figura 14 – Micrografia da variedade SP791011 em escala micrométrica ampliada	59
Figura 15 – Varredura do clorofórmio e do querosene entre os comprimentos de onda 190 nm e 300 nm	61
Figura 16 – Diferença em módulo dos valores de absorbância para o clorofórmio e o querosene	62
Figura 17 – Interferência analítica causada pelo bagaço de cana-de-açúcar ao aumentar a massa utilizada, da esquerda para a direita.....	63
Figura 18 – Isoterma de adsorção obtida entre o carvão ativado e a água produzida sintética	64
Figura 19 – Curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Volume Tratado”	66
Figura 20 – Curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Tempo”	66
Figura 21 – Micrografia da variedade RB867515 em escala micrométrica	85
Figura 22 – Micrografia da variedade SP813250 em escala micrométrica.....	85
Figura 23 Micrografia da variedade SP791011 em escala micrométrica.....	86
Figura 24 – Diferenças entre o começo da lavagem do bagaço e o final da lavagem, da esquerda para a direita	86
Figura 25 – Interferência analítica causada pelo bagaço de cana-de-açúcar ao aumentar a massa utilizada (menor massa para maior massa).....	87

Figura 26 Diferença visual entre as amostras com diferentes massas de carvão ativada na adsorção em banho finito (amostra à direita sem carvão – Branco).....	87
Figura 27 – Curva de calibração para o sistema clorofórmio-querosene	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Relação Água/Óleo em diversos campos brasileiros de petróleo no ano de 2013..	22
Tabela 2 – Teor de metais pesados em águas produzidas do Mar do Norte e na água do Mar do Norte	25
Tabela 3 – Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas do Mar do Norte...	26
Tabela 4 – Níveis de diferentes produtos químicos contidos nas águas produzidas do Mar do Norte	26
Tabela 5 – Tecnologias aplicadas na remoção de compostos dissolvidos em água produzida	28
Tabela 6 – Tecnologias aplicadas na remoção de compostos dissolvidos	30
Tabela 7 – Parâmetros do experimento em leito fixo	46
Tabela 8 – Parâmetros das proposições em batelada.....	51
Tabela 9 – Grau de cristalinidade da celulose I para as diferentes variedades de bagaço.....	56
Tabela 10 – Parâmetros do carvão ativado comercial utilizado nos experimentos adsorptivos.	60
Tabela 11 – Parâmetros estruturais de carvões de origem vegetal distinta ativados fisicamente	60
Tabela 12 – Valores dos parâmetros “ K_L ” e “ q_m ” obtidos a partir da regressão não-linear.....	64
Tabela 13 – Valores dos parâmetros “ K_F ” e “ n ” obtidos a partir da regressão não-linear	65
Tabela 14 – Parâmetros calculados a partir das informações coletadas da curva de ruptura ...	67
Tabela 15 – Parâmetros estipulados para os modelos matemáticos estudados	68
Tabela 16 – Valores obtidos para as capacidades adsorptivas da coluna, da isoterma e dos modelos cinéticos, em mg de óleo/g de carvão	68
Tabela 17 – Comparação das taxas de consumo de carvão entre os sistemas em batelada e em coluna	69
Tabela 18 – Parâmetros comuns às propostas de aumento de escala	70
Tabela 19 – Proposição para o aumento de escala mantendo o tempo de contato	70
Tabela 20 – Proposição para o aumento de escala conservando a proporção geométrica	71
Tabela 21 – Proposição para o aumento de escala alterando a proporção geométrica.....	72

1. INTRODUÇÃO

A crescente conscientização ambiental, associada a um maior rigor nas legislações vigentes, tem contribuído significativamente para a implantação de estações de tratamento de efluentes como uma etapa obrigatória no ciclo produtivo dos processos industriais, independente da área de atuação. Não importando o processo utilizado, um dos problemas mais comuns observados na maioria das estações de tratamento industriais é a adequação da qualidade dos efluentes a serem descartados nos corpos receptores, principalmente no que se refere aos elevados teores de óleos e graxas (TOG). Isso acarreta em problemas de contaminação do ambiente, o que exige a introdução de eficientes processos de tratamento.

Nas atividades de produção e exploração de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida, que vem junto com o petróleo e o gás. Ela consiste na água de formação, que é naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo, e na água de injeção, que é aquela injetada no reservatório para o aumento da produção. Geralmente os campos no início da produção geram pequenas quantidades de águas, que aumentam no decorrer do tempo e atingem valores próximos a 90% quando o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica (RAY; ENGELHARDT, 1992).

Dados indicam que, diariamente, no mundo são descartados cerca de 7 milhões de m³ de água produzida em área oceânica, o que resulta em um volume de aproximadamente 2,5 trilhões de m³/ano. No Brasil o volume de água produzida descartado no mar vem aumentando ao longo dos anos, sendo registrados volumes superiores a 73,3 milhões m³/ano a partir do ano de 2006 (GABARDO, 2007).

A água produzida pode ser descartada em corpos receptores ou ser utilizada para a recuperação secundária de poços de petróleo, porém, para essa disposição, faz-se necessário o tratamento correto. No caso do descarte em corpos receptores, o limite é de até 20 mg.L⁻¹ de teor de óleo e graxas (TOG) na água produzida, segundo a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005). Para o descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do CONAMA, que estabelece a média aritmética simples mensal de teor de óleos e graxas de até 29 mg.L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg.L⁻¹. Para injeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5 mg.L⁻¹ de TOG (CONAMA, 2007; SANTIAGO, 2009).

Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação óleo/água mais utilizados pela indústria do petróleo. A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação

gravitacional, enquanto os hidrociclones aceleram esse processo através da força centrífuga (THOMAS, 2004).

A busca por adsorventes eficientes de baixo custo e que não agredam o meio ambiente ao serem descartados tornou a adsorção que se utiliza da biomassa uma tecnologia emergente (COSSICH, 2000; GABARDO, 2007; VEIT et al., 2008; MARTÍNEZ-NODAL et al., 2014). Por ser abundante em território nacional e ser um material lignocelulósico com elevado potencial adsortivo, o bagaço da cana-de-açúcar aparece como uma biomassa promissora.

Por outro lado, o carvão ativado já é amplamente utilizado no tratamento de efluentes. Obtido geralmente a partir de materiais lignocelulósicos, como madeiras, casca de coco, de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e entre outros, o carvão ativado possui um grande desenvolvimento poroso que o permite ser um dos adsorventes mais versáteis já utilizados (OLIVEIRA et al., 2014). Apesar do seu amplo uso, pesquisas envolvendo biosorventes na remoção de óleos e graxas da água produzida são recentes e promissores (OKIEL; EL-SAYED; EL-KADY, 2011; OLIVEIRA et al., 2014).

A adsorção no tratamento de efluentes pode se dar de duas maneiras: em batelada e em fluxo contínuo. Em um processo em batelada, a quantidade de efluente tratado obedece aos parâmetros de equilíbrio para o sistema em questão. O tempo de operação do sistema será o tempo para aferição do equilíbrio (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

O processo em fluxo contínuo ocorre em coluna, podendo ela ser de leito fixo ou de leito fluidizado. Mais comumente realizado em leito fixo, o processo adsortivo é função do tempo e da posição na coluna, de modo que haja a saturação gradativa do adsorvente posto em contato com o efluente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Neste sentido, este trabalho teve o objetivo de estudar a viabilidade do uso do bagaço da cana-de-açúcar e do carvão ativado comercial na remoção de óleos e graxas presentes nas águas produzidas da indústria de petróleo.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a viabilidade e o potencial do bagaço da cana-de-açúcar e do carvão ativado comercial para a remoção do óleo presente nas águas produzidas da indústria do petróleo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar o potencial adsorptivo do bagaço da cana-de-açúcar e do carvão ativado comercial de modo que possa ser implementado na indústria petrolífera;
- b) Determinar os dados de equilíbrio para o sistema com o carvão ativado comercial;
- c) Verificar os ajustes de diferentes isotermas de adsorção, como Langmuir e Freundlich, aos dados experimentais de equilíbrio;
- d) Obter a curva de ruptura do carvão ativado comercial e os parâmetros que caracterizam a mesma;
- e) Comparar o experimento em coluna com os resultados teóricos da operação em batelada;
- f) Propor o aumento de escala do experimento em laboratório para a escala piloto;

3. ESTADO DA ARTE

A água produzida é o efluente com maior abundância na indústria petrolífera. Essa água é um efluente relacionado ao óleo nas etapas de produção e dessalinização do petróleo. Apresenta uma elevada quantidade de compostos indesejáveis em diferentes concentrações e que são nocivos aos sistemas biológicos. O seu descarte sem tratamento pode ocasionar alterações no meio aquático, como alteração de cor, de turbidez, de pH, de nutrientes, de oxigênio dissolvido, de temperatura e entre outros (SANTIAGO, 2009). Dentre os diversos contaminantes, os metais pesados e os compostos orgânicos recebem atenção especial pelo fato de serem, de modo geral, os mais nocivos aos ecossistemas.

A utilização de novos materiais e processos no tratamento de águas produzidas vem se tornando uma alternativa aos tratamentos convencionais. O gradativo aumento no rigor das legislações pelo mundo faz com que se busquem novas tecnologias a fim de tornar o processo de tratamento mais eficiente e menos dispendioso. Para isso, novas tecnologias e materiais vêm sendo estudados ao longo dos anos.

Como materiais já comumente utilizados podem-se citar as zeólitas como adsorventes para o tratamento da água oriunda da extração e da produção do petróleo. Um dos problemas envolvidos está relacionado com o elevado custo destes materiais, o que permite o desenvolvimento de estudos a fim de encontrar alternativas mais economicamente viáveis (SANTOS; DE ALSINA; DA SILVA, 2007).

3.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Há algum tempo diversas biomassas vêm sendo utilizadas em processos adsorptivos, com destaque para o bagaço da cana-de-açúcar, o sabugo de milho, a serragem de madeira e o mesocarpo do coco. (BRANDÃO, 2006; SANTOS; DE ALSINA; DA SILVA, 2007). Ao se estudar comparativamente o desempenho adsorptivo do bagaço da cana, do mesocarpo do coco, do sabugo de milho e da serragem de madeira na remoção de hidrocarbonetos leves verifica-se que os dois primeiros se destacam quantitativamente, mesmo estando em suas formas naturais, ou seja, sem nenhum pré-tratamento que altere as suas características estruturais (SANTOS; DE ALSINA; DA SILVA, 2007).

O bagaço da cana-de-açúcar mostra elevada eficiência adsorptiva quando trata efluentes contendo metais pesados. Isso se dá por causa da interação entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na estrutura do bagaço, o que leva a formação de complexos quimicamente

estáveis (SANTOS et al., 2011). O bagaço *in natura* e pré-tratado com NaOH, com ácido cítrico e com os dois compostos previamente citados mostrou significativa capacidade adsortiva. SANTOS et al. (2011) obtiveram isotermas que mostram uma capacidade adsortiva de equilíbrio na faixa de 5 mg (íon metálico)/g (bagaço) a 20 mg (íon metálico)/g (bagaço). A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Estudos para a extração adsortiva dos íons Cu^{+2} , Cd^{+2} e Pb^{+2} a partir do bagaço de cana-de-açúcar modificado foram realizados por MELO et al. (2007). Todos os bagaços testados removeram consideravelmente os íons metálicos em questão, porém os bagaços tratados com os maiores números de funções amina obtiveram os melhores resultados (MELO et al., 2007).

Além do tratamento de metais, o bagaço de cana-de-açúcar também pode ser utilizado no tratamento da água utilizada na indústria têxtil, a partir da remoção de corantes que podem ser nocivos aos ecossistemas dos corpos receptores. Segundo RAYMUNDO et al. (2010), o bagaço consegue remover consideravelmente através do processo adsortivo o corante vermelho congo, que possui características carcinogênicas. A média de remoção do vermelho congo de efluentes da indústria têxtil foi de 94 %.

COSTA *et al.* (2014) estudaram a capacidade adsortiva do bagacilho, parte mais fina do bagaço da cana-de-açúcar, e a cinética de adsorção no tratamento da água produzida na indústria de petróleo. Os experimentos foram desempenhados em batelada e verificou-se uma redução da ordem de 80 % na quantidade de óleo presente na água produzida, inicialmente em 77 ppm.

Recentemente, EL-GENDY e NASSAR (2015) verificaram a capacidade adsortiva do bagaço de cana para a remoção do óleo diesel e do querosene em água produzida sintética. Com o objetivo de utilizar o bagaço para a remoção de hidrocarbonetos em tratamentos de água, houve a remoção de 41 % a 63 % de óleo diesel e de 50 % a 70 % de querosene de soluções contendo de 5 % a 20 % (m/v) desses hidrocarbonetos. Além disso, a adsorção do diesel e do querosene promoveu um aumento na capacidade calorífica do bagaço estudado, atingindo os valores de 32,91 MJ/kg e 33,61 MJ/kg, respectivamente.

3.2 CARVÃO ATIVADO

Por ser um adsorvente extremamente versátil, pesquisas envolvendo o carvão ativado como adsorvente são constantemente publicadas, seja devido ao ineditismo dos seus materiais lignocelulósicos precursores, seja devido às novas aplicações estudadas. Como principais áreas atuais de pesquisa do carvão ativado podem-se citar a remoção de corantes da indústria têxtil, a remoção de diversos íons metálicos em solução aquosa, os suportes de diversos metais para

aplicações diversas, a remoção de compostos orgânicos diversos de efluentes aquosos na indústria de petróleo e entre outros.

A indústria têxtil é um dos principais setores que produzem efluentes aquosos potencialmente perigosos à natureza. A água a ser descartada por esse setor por vezes contém contaminantes ácidos e básicos e compostos tóxicos ao ser humano. (AHMAD; AHMAD PUAD; BELLO, 2014).

Durante muito tempo o corante Vermelho Congo foi utilizado na indústria, porém o seu caráter altamente tóxico e carcinogênico o fez ser aposentado. NAMASIVAYAM e KAVITHA (2002) estudaram a capacidade do carvão ativado oriundo do mesocarpo do coco em remover esse tipo de corante. Portanto, foram estudadas quais os valores ótimos de pH, a concentração do corante mais favorável à remoção, a quantidade de adsorvente necessária e a temperatura ideal. Os resultados foram positivos e o carvão ativado conseguiu remover 6,72 mg de corante por grama de adsorvente em condições ótimas. Com isso, o dimensionamento para a remoção completa do corante pode ser estipulada de acordo com o rejeito aquoso.

Avaliando a origem do carvão ativado e a sua capacidade de remoção do corante Violeta Reativo 5, RIBAS *et al.* (2014) obtiveram resultados positivos para os carvões estudados. Os carvões comparados inicialmente tinham o mesmo precursor, casca da semente de cacau, porém materiais orgânicos e inorgânicos foram adicionados de modo a se obter adsorventes mais eficientes. O carvão elaborado com a menor fração de compostos inorgânicos (ACC – 1.0) obteve um melhor rendimento, sendo então comparado com um carvão ativado comercial. O ACC – 1.0 e o carvão ativado comercial obtiveram um tempo necessário para aferir o equilíbrio de 45 min e 150 min e as capacidades máximas de remoção do corante foram de 603,3 mg.g⁻¹ e 517,1 mg.g⁻¹, respectivamente. Em uma simulação mais próximas das condições industriais, o ACC – 1.0 removeu 95,62 % de corantes diversos contidos em uma solução aquosa salina, o que o equivale a adsorventes já utilizados para esse fim, como nanotubos de carbono.

Outro corante que teve a sua remoção de meios aquosos estudada foi o Azul Brilhante de Remazol R. Em condições ótimas, AHMAD, AHMAD PUAD e BELLO (2014) mostraram que o carvão ativado oriundo da casca do romã, em condições ótimas de operação, foi capaz de remover 94,36 % do corante em questão em meio aquoso e ácido. Os dados de equilíbrio se mostraram mais ajustados à isoterma de Freundlich. O processo adsorptivo nesse caso foi coordenado tanto pela difusão no interior das partículas quanto pela difusão do corante pelo filme formado ao redor das partículas.

A presença de metais pesados em meios aquosos, mesmo que em pequena quantidade, representa um risco à saúde humana e à ecossistemas diversos. Estudos que se utilizam do

carvão ativado para a remoção de diversos metais pesados por adsorção vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos. KARNIB *et al.* (2014) verificaram a capacidade do carvão ativado comercial em remover alguns dos metais comumente encontrados nos efluentes industriais, como íons de níquel, de chumbo, de cádmio, de cromo e de zinco. O carvão ativado comercial mostrou uma grande capacidade de remoção (acima de 90 %) para íons de níquel. Com exceção do íon de cromo, o carvão ativado comercial conseguiu remover os metais supracitados sempre mais que 80 % para baixas concentrações (abaixo de 50 ppm).

Apesar da baixa remoção do cromo no trabalho supracitado, GUPTA *et al.* (2013) mostra uma boa capacidade adsorptiva do íon cromo (III) a partir do carvão ativado oriundo da borracha de pneus usados. Em comparação com trabalhos anteriores, o carvão ativado a partir de borracha de pneus usados obteve uma capacidade adsorptiva maior do que adsorventes mais amplamente estudados para a remoção de cromo (III). Nesse trabalho, a isoterma de Langmuir, com adsorção em monocamada, foi a que mais se ajustou aos dados experimentais.

Para a remoção do cromo (II) o carvão ativado oriundo da casca da palma também se mostrou eficiente. LING *et al.* (2016) estudaram a influência da quantidade de adsorvente utilizada, concentração de entrada de cromo (II) e do fluxo de operação utilizado em uma coluna de leito fixo de escala laboratorial. Nas melhores condições de operação investigadas, tem-se um tempo de ruptura na ordem de 90 minutos de operação da coluna.

Outro aspecto importante e promissor do carvão ativado diz respeito à sua capacidade de ser suporte para a impregnação de materiais diversos, de modo a potencializar o caráter adsorptivo do mesmo e de servir como suporte catalítico para reações diversas (FERNANDES, 2011; CHEN *et al.*, 2014; MAZAHARI *et al.*, 2015).

De maneira geral, o carvão ativado atua como uma matriz para que nanopartículas de metais reativos se instalem e sirvam como os sítios ativos da substância alvo. O trabalho desenvolvido por MAZAHARI *et al.* (2015) estuda a capacidade adsorptiva do carvão ativado com nanopartículas de rutênio suportadas para a remoção do corante azul de metileno e do íon chumbo (II). Em curtos tempos de contato e em condições ótimas de experimento, obteve-se 99% de remoção para o azul de metileno e 56 % de remoção para o íon chumbo (II), o que mostra a capacidade desse tipo de adsorvente diante do carvão ativado comercial comumente utilizado.

EL-NAAS, ALHAIJA e AL-ZUHAIR (2017) investigaram a capacidade do carvão ativado comercial na remoção de fenóis de águas oriundas de refinarias de petróleo em diferentes condições de operação. O experimento foi realizado continuamente e em leito fixo

com dimensões pequenas. O carvão ativado se mostrou eficiente, atingindo uma remoção de fenóis acima de 90 % em condições de fluxo e concentração de alimentação da coluna ideais.

Recentemente, a eficácia do carvão ativado na remoção de óleos e graxas da água produzida vem sendo estudada. OKIEL, EL-SAYED e EL-KADY (2011) compararam a eficiência do carvão ativado comercial diante de outros adsorventes emergentes para essa função, como a bentonita e o carbono depositado. Após a avaliação das condições ideais de operação, verificou-se que ambos os três adsorventes se destacaram para essa função, tendo valores percentuais maiores de que 90 % de remoção de óleo nas condições ideais de experimento. Todos os adsorventes apresentaram um maior ajuste à isoterma de Freundlich.

O carvão ativado comercial foi utilizado por OLIVEIRA *et al.* (2014) para a remoção de óleo da água produzida sintética (APS). A APS foi sintetizada utilizando-se de óleo Diesel disponibilizado pela rede de postos Petrobrás e foram feitas soluções com $4,0 \times 10^{-5}$ L e $8,0 \times 10^{-5}$ L de óleo Diesel para 450 mL de água destilada. Esse estudo obteve uma capacidade de remoção de 89 % do óleo Diesel emulsionado em condições ideais de operação. Verificou-se também a pouca influência do pH no desempenho adsorativo do carvão ativado utilizado. Os dados experimentais obtidos sugerem um bom ajuste tanto para a isoterma de Langmuir quanto para a isoterma de Freundlich.

Em 2012, AL-MAAMARI e SUEYOSHI estudaram o tratamento de água produzida a partir de uma planta piloto com capacidade de tratamento de 50 dm³/dia. Essa planta foi projetada de modo a ser operacionalmente flexível, permitindo estudar a influência da flotação, da filtração e da adsorção individualmente e em conjunto. A coluna de adsorção utilizada teve o carvão ativado como adsorvente. Nas condições de operação utilizadas, a remoção de óleo foi de, aproximadamente, 90 % até 200 horas de operação. Após isso, houve um crescente aumento na concentração de óleos saindo da coluna, de modo que, após 315 horas, a remoção de óleo estava na faixa de 50 %. Portanto, pode-se inferir que o tempo de operação dessa coluna estudada ficou em torno de 200 horas a 250 horas, pois nesse período começa-se a ter um aumento relativamente brusco na concentração de saída de óleo da coluna.

4. ASPECTOS TEÓRICOS

4.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Atualmente, a adsorção é definida como um fenômeno de superfície no qual uma concentração finita de moléculas de um fluido, por afinidade, adere a uma superfície devido a um não balanceamento de forças. Os principais elementos da adsorção são o fluido (adsortivo), a superfície na qual o fenômeno ocorre (adsorvente) e os componentes retidos pela superfície (adsorbato) (DABROWSKI, 2001).

Existem alguns tipos de adsorção que variam de acordo com a natureza das forças de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material adsorvente. Podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física, e a adsorção química (CASTELLAN, 1978).

A adsorção física é um processo reversível no qual uma molécula entra em contato com a superfície do adsorvente e adere a ela através de forças mecânicas. A energia, por exemplo a cessão de calor, pode causar às moléculas o desligamento da superfície do meio filtrante. Dessa maneira, o meio filtrante pode ser regenerado e reusado.

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos, o que envolve, principalmente, interações de Van der Waals e eletrostáticas, o que compreende nas interações de polarização, tipo dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo. As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica, tais como zeólitas (RUTHVEN, 1984).

A energia liberada quando uma espécie é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação de moléculas ($1 \text{ a } 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (RUTHVEN, 1984). A pequena variação da entalpia é insuficiente para resultar em uma quebra de ligação, portanto uma espécie fisissorvida preserva sua identidade química, sendo assim, esse tipo de adsorção tem caráter não específico. Essa propriedade indica que o mesmo fenômeno pode ser observado para diferentes adsorbatos, sendo necessário que apresente apenas dipolo induzido (RUTHVEN, 1984). A adsorção física é do tipo não localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do adsorvente.

No caso da adsorção química, ou quimissorção, tem-se um compartilhamento ou uma troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Esse fenômeno faz com que a adsorção perca

suas características puramente físicas, passando a haver ligações covalentes ou iônicas entre os constituintes do processo adsorptivo. Pode-se dizer que as energias envolvidas durante o processo de quimissorção se aproximam de valores observados em reações químicas (CRITTENDEN; THOMAS, 1998a).

O processo de adsorção pode ser influenciado por vários fatores, tais como: temperatura, natureza e concentração do adsorbato, natureza do adsorvente e seu estado de agregação, pH, tamanho de partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (SHUKLA et al., 2002).

Experimentalmente, um sistema adsorbato-adsorvente é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida, não há variação na concentração da fase fluida. Este equilíbrio de fases pode ser representado por isothermas de adsorção, ou seja, curvas à temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração do adsorbato e a massa do adsorvente.

Um dos modelos adsorptivos mais estudados é o proposto por LANGMUIR (1918). Este considera a formação de uma única camada sobre o adsorvente, podendo também existir a formação de multicamadas através dos mecanismos de evaporação e condensação. A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo altamente idealizado na qual são feitas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados “sítios de adsorção”;
- Cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida (adsorção em monocamada).
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, ou seja, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético.
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios disponíveis.

A Equação 1 é comumente denominada de Equação de Langmuir e é utilizada nos casos no qual se considera o equilíbrio de adsorção e dessorção física em monocamada:

$$q_L = \frac{K_L C_e q_m}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Em que “ q_L ” corresponde à massa do soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio; “ C_e ”, a concentração de equilíbrio do adsorbato; “ K_L ” é a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação adsorbato-adsorvente; “ q_m ” é constante que representa a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida. A determinação das constantes “ K_L ” e “ q_m ” podem ser realizadas a partir de uma regressão não-linear, de modo a adequar o modelo aos valores experimentais.

Dentre os modelos de adsorção clássicos, a equação de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (ARAÚJO; SOBRINHO, 2000). Este modelo não considera a equivalência energética dos sítios de adsorção, admitindo que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e pode assim ser representado:

$$q_{FR} = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Em que “ q_{FR} ” e “ C_e ” têm o mesmo significado daqueles já definido para a isoterma de Langmuir, “ K_F ” e “ n ” são respectivamente constantes empíricas indicadoras da capacidade e intensidade da energia de adsorção (LEVAN; CARTA; YON, 2007). Do mesmo modo, pode-se determinar os parâmetros “ n ” e “ K_F ” a partir de uma regressão não-linear. O valor de “ n ” é sempre maior que 1; quando se encontra no intervalo entre 1 e 10 é um indicativo da natureza favorável da adsorção (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004).

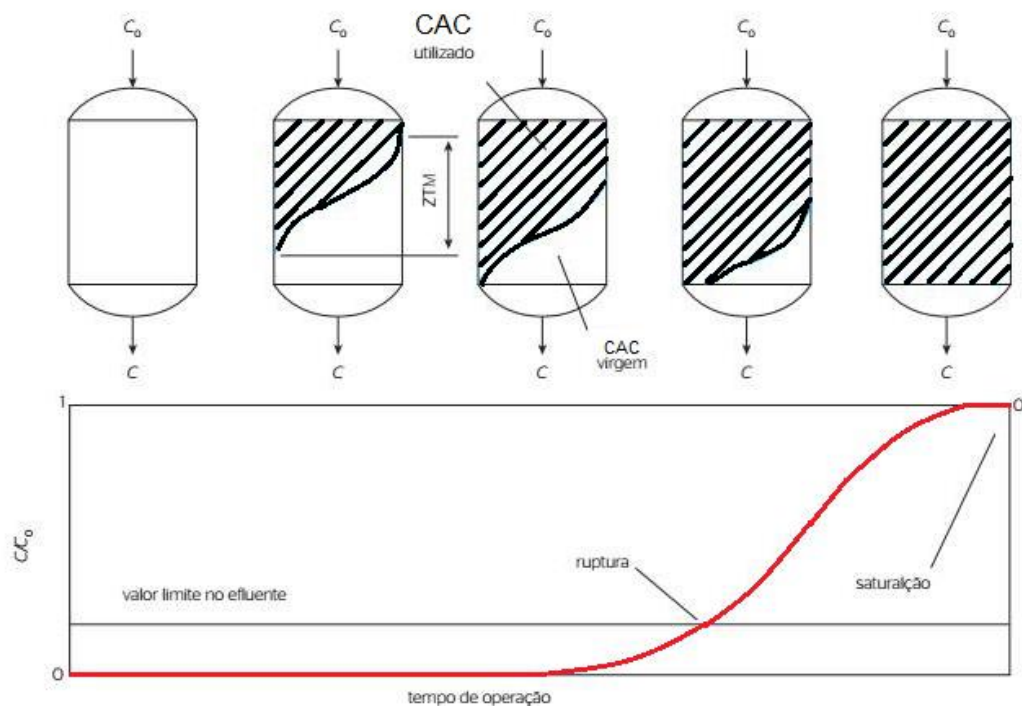
4.1.1 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Na adsorção em leito fixo a concentração da fase fluida muda de acordo com o tempo e com a posição na coluna. A região onde está ocorrendo a transferência de massa em função do tempo é chamada de ZTM (Zona de Transferência de Massa) e a suas características dependem de alguns fatores, como diâmetro da coluna, adsorvente utilizado, fase fluida utilizada e entre outros (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A capacidade adsortiva de um leito fixo é estimada através das curvas de ruptura (*breakthrough curves*), como mostrado na Figura 1. Considerando uma solução binária, gasosa ou líquida, que contém um soluto com concentração “ C_0 ”; o fluido passará continuamente no

sentido descendente através de um leito de adsorvente suficientemente profundo, inicialmente livre do adsorbato.

Figura 1 – Curva de ruptura para a adsorção em leito fixo (VOLTAN et al., 2016 - Adaptado)



A camada superior da coluna, em contato com a solução concentrada, primeiramente adsorve soluto de maneira rápida e efetiva; A pequena quantidade de soluto que permanece na solução é totalmente removida pelas camadas inferiores do leito. O efluente no final do leito é praticamente livre de soluto e apresenta uma concentração muito próxima de zero (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). O avanço gradativo da ZTM é indicada na parte superior da Figura 1.

A camada superior do leito é praticamente saturada, enquanto que na ZTM há uma mudança brusca de concentração do adsorbato no fluido. Se a solução continuar a fluir, a ZTM se move para baixo como uma onda, a uma taxa mais baixa do que a velocidade linear do fluido através do leito. Posteriormente, a ZTM se aproxima da base da coluna, porém a concentração do efluente continua aproximadamente zero (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Quanto a ZTM atinge a base da coluna, a concentração do efluente começa a se elevar rapidamente. Nesse ponto, diz-se que o sistema atingiu a ruptura.

A concentração do soluto no efluente sobe rapidamente se a ZTM passar no final do leito e atinge subitamente o valor inicial “ C_0 ”. A parte da curva de formato ondulatório é

denominada curva de abertura. A ZTM, onde grande parte das mudanças na concentração ocorre, possui comumente limites que vão de C/C_0 de 0,10 até 0,95. Se a solução continua a fluir, apenas uma pequena adsorção adicional ocorre, já que o leito está praticamente em total equilíbrio com a solução de alimentação (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

O momento do aparecimento da curva de ruptura e sua forma influenciam muito no método de operação de um adsorvedor de leito fixo. As curvas de ruptura, geralmente, têm forma de “S”, podem ser achatadas ou terem forma de degraus e, em alguns casos, podem ser deformadas. Se o processo de adsorção for infinitamente rápido, na parte inferior da Figura 1, a curva de ruptura será uma linha vertical reta (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). A taxa real e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e o comprimento do leito adsorvente (particularmente, para uma concentração de soluto na alimentação alta) contribuem para a forma da curva produzida (LEVAN; CARTA; YON, 2007).

O método de análise das curvas de ruptura baseia-se em balanços materiais globais. O cálculo da área entre a curva de ruptura e a reta $C/C_0 = 1$ pode ser usado para a determinação da capacidade do leito, capacidade não utilizada, volume estequiométrico e velocidade média do leito saturado. Essa região pode ser calculada também a partir da área retangular em um tempo “ t^* ”, no qual considera-se um processo adsorativo extremamente rápido, o que produz uma curva de ruptura no formato de uma reta, ao invés do comum formato de “S”. Na maioria dos casos, o tempo “ t^* ” compreende o tempo no qual atingiu-se a concentração $C/C_0 = 0,5$ (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A partir de um balanço material simples, considera-se que a taxa de alimentação do soluto por unidade de área transversal do leito “ F_A ” é igual a multiplicação entre a velocidade superficial “ μ_0 ” e a concentração de entrada do adsorbato “ C_0 ”:

$$F_A = \mu_0 C_0 \quad (3)$$

Ainda considerando a idealidade, o soluto que entra na coluna até o tempo “ t^* ” é adsorvido e a concentração de adsorbato no adsorvente atinge o equilíbrio. Com isso, tem-se:

$$\mu_0 C_0 t^* = h \rho_b (q_{COL} - q_0) \quad (4)$$

$$t^* = \frac{h\rho_b(q_{COL} - q_0)}{\mu_0 C_0} \quad (5)$$

Em que “h” é o comprimento do leito, “ ρ_b ” é a densidade aparente do leito, “ q_0 ” é a concentração inicial mássica do soluto no adsorvente, “ q_{COL} ” é a concentração de equilíbrio do soluto no adsorvente, “ μ_0 ” é a velocidade superficial, “ C_0 ” é a concentração inicial da fase fluida e “ t^* ” é o tempo de ruptura ideal.

De modo geral, o tempo de ruptura real “ t_b ” é sempre menor do que o tempo de ruptura ideal “ t^* ”. O quão afastado serão esses tempos dependerá da forma no qual a curva de ruptura se apresenta, ou seja, quanto mais sinuosa e espaçada for a curva de ruptura, maior será a distância entre os tempos e, conseqüentemente, menor será a fração de leito utilizado no processo (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A porcentagem de leito não utilizado “LUB” é um parâmetro importante na interpretação da eficiência do sistema montado. Ele fornecerá a proporção de leito que não será utilizado no processo adsorativo, visto que a operação é interrompida quando se atinge uma concentração de saída limite do efluente tratado na coluna. Quanto mais achatada for a curva de ruptura do sistema, menor será o LUB e, conseqüentemente, quanto mais espaçada for, maior será o LUB.

Portanto, para calcular a porcentagem de leito não utilizado “LUB” tem-se:

$$LUB = \left(\frac{V_{SAT} - V_{RUP}}{V_{SAT}} \right) * 100\% \quad (6)$$

Em que “LUB” é a porcentagem de leito não utilizado, “ V_{SAT} ” é o volume de efluente tratado após a completa saturação do leito e “ V_{RUP} ” é o volume de efluente tratado no momento de aferição da concentração limite estipulada para a interrupção de funcionamento da coluna.

Com a proporção de leito não utilizado da coluna, pode-se calcular o tempo de ruptura “ t_b ” a partir da relação:

$$t_b = t^* * \left(1 - \frac{LUB}{100\%} \right) \quad (7)$$

Em que “ t_b ” é o tempo de ruptura, “ t^* ” é o tempo de ruptura ideal e “LUB” é a porcentagem do comprimento de leito não utilizado.

4.1.1.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

A dinâmica do processo adsorptivo em leito fixo pode ser, por vezes, de difícil previsão devido aos diferentes fenômenos que ocorrem simultaneamente à transferência de massa, além de uma considerável variação de concentração do adsorbato em regiões específicas do fluido e do adsorvente (CANTELI, 2013; OLIVEIRA, 2014).

A modelagem matemática, nesse caso, tem como papel principal fornecer uma previsão do comportamento de um sistema com o mesmo conjunto adsorbato-adsorvente, porém com dimensões de coluna e condições de operação mais flexíveis. Os modelos matemáticos podem ser validados a partir de dados experimentais obtidos em menor escala (OLIVEIRA, 2014).

De maneira geral, esses modelos descrevem o processo de adsorção em leito fixo como tendo apenas uma etapa limitante, o que reduz a quantidade de equações e, conseqüentemente, a complexidade da problemática. Soluções numéricas e analíticas podem ser utilizadas pelos modelos, a depender da complexidade de resolução (TIEN, 1994; OLIVEIRA, 2014).

4.1.1.1.1 MODELO DE THOMAS

O modelo adsorptivo descrito por Thomas é um dos principais modelos utilizados na previsão da capacidade adsorptiva do adsorvente e das curvas de ruptura de diversos conjuntos adsorbato-adsorvente (XU; CAI; PAN, 2013). Este assume condições cinéticas e fenomenológicas específicas que simplificam o equacionamento do processo adsorptivo (EL-NAAS; ALHAIJA; AL-ZUHAIR, 2017).

THOMAS (1944) assume que as propriedades físicas do adsorbato e do adsorvente se mantêm constantes durante o processo, assim como as condições de temperatura e de pressão. A difusão intra-partícula e a resistência externa à transferência de massa são consideradas de pouca relevância; o mesmo vale para a dispersão axial e radial na coluna. A isoterma de adsorção que representa o equilíbrio é descrito pelo modelo de Langmuir e a cinética de adsorção é descrita por uma reação de pseudo segunda ordem.

Uma observação importante acerca do modelo de Thomas é de que o equacionamento pode não ser representativo para sistemas que se utilizem de baixos fluxos ou concentrações de

entrada do adsorbato muito pequenas (XU; CAI; PAN, 2013; OLIVEIRA, 2014; EL-NAAS; ALHAIJA; AL-ZUHAIR, 2017).

A Equação 8 expressa o modelo proposto por THOMAS (1944):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{K_{TH} q_{TH} m}{Q} \right) - K_{TH} C_0 t \right]} \quad (8)$$

Em que “C/C₀” é a relação entre as concentrações de saída e de entrada da coluna, “K_{TH}” é a constante cinética de Thomas, “q_{TH}” é a capacidade adsortiva do adsorvente, “m” é a massa de adsorvente utilizada, “Q” é a vazão volumétrica de efluente na coluna e “t” é o tempo de operação. Para a obtenção dos parâmetros inerentes ao modelo, “K_{TH}” e “q_{TH}”, realiza-se uma regressão não-linear com os pontos experimentais contidos na região de ruptura da coluna.

4.1.1.1.2 MODELO DE YOON-NELSON

O modelo de Yoon-Nelson possui uma forma bastante resumida. A sua principal consideração é a de que a diminuição da probabilidade de cada molécula do adsorbato ser adsorvida é proporcional à probabilidade de sua adsorção e ruptura no adsorvente (CANTELI, 2013; XU; CAI; PAN, 2013; EL-NAAS; ALHAIJA; AL-ZUHAIR, 2017). A principal vantagem deste modelo é não necessitar de dados específicos do sistema, como características do adsorbato e do adsorvente e as propriedades físicas do leito adsortivo (OLIVEIRA, 2014).

O modelo determina o tempo necessário para que o adsorvente sature 50 % do leito, que também é o tempo de ruptura ideal descrito como “t*”, a constante cinética de Yoon-Nelson e a capacidade adsortiva do conjunto adsorbato-adsorvente.

A Equação 9 descreve o modelo proposto por YOON e JAMES (1984):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [K_{YN} (\tau - t)]} \quad (9)$$

Em que “C/C₀” é a relação entre as concentrações de saída e de entrada da coluna, “K_{YN}” é a constante cinética de Yoon-Nelson, “τ” é o tempo para a coluna atingir 50 % da saturação e “t” é o tempo do processo adsortivo.

Para o cálculo da capacidade adsorptiva do adsorvente, tem-se a consideração de que a quantidade de adsorbato adsorvida é a metade do total de adsorbato que entra na coluna em um período de tempo “ 2τ ” (OLIVEIRA, 2014). Portanto, tem-se:

$$q_{YN} = \frac{1}{2} C_0 Q 2\tau m \quad (10)$$

Em que “ q_{YN} ” é a capacidade adsorvida do adsorbato por unidade de massa do adsorvente, “ C_0 ” é a concentração de entrada do adsorvente na coluna, “ Q ” é a vazão volumétrica do efluente, “ τ ” é o tempo para a coluna atingir 50 % da saturação e “ m ” é a massa do adsorvente na coluna.

4.1.1.2 AUMENTO DE ESCALA

Para um aumento de escala a partir de dados experimentais obtidos em laboratório sem a necessidade de procedimentos computacionais, é importante que o diâmetro médio da partícula e a velocidade superficial permaneçam os mesmos nos sistemas a serem comparados. Com as mesmas condições de fluxo preservadas no aumento de escala, os mecanismos predominantes de transferência de massa da fase fluida para a fase sólida também são conservados, o que implica em uma tendência de conservação da forma da ZTM. (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Além da manutenção de todo o padrão hidrodinâmico e de transferência de massa, a ZTM mantém um comportamento padrão na varredura do leito quando o sistema possui um processo adsorptivo favorável. Para um processo adsorptivo não favorável, a ZTM não se mantém com o mesmo comportamento em um aumento de escala no qual haja uma mudança no comprimento do leito. Sendo assim, o aumento de escala deve ser feito conservando, também, o comprimento do leito originalmente utilizado na obtenção dos dados experimentais (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Outros fatores de projeto devem ser levados em consideração em um aumento de escala, como a razão diâmetro médio da partícula e diâmetro da coluna, altura do leito e diâmetro da coluna e altura da coluna e diâmetro médio da partícula. Todo o conjunto de proposições e relações desenvolvidas ao longo do século XX visa assegurar a não formação de caminhos preferenciais e o correto empacotamento da coluna (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

4.2 ÁGUA PRODUZIDA

A crescente demanda energética mundial, que se utiliza principalmente dos derivados de petróleo, é um dos fatores que contribuem para o aumento nos índices de poluição marinha devido à indústria petrolífera. Em muitos casos tem-se que essa poluição ocorre devido ao lançamento de efluentes industriais contaminados por óleo. O principal efluente contaminado por óleo é a chamada água produzida (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

A origem da água produzida se relaciona com a origem do petróleo. Ela pode estar relacionada ou não à formação geológica do reservatório produtor de petróleo. Um ambiente geológico no qual tenha ocorrido intensa deposição de matéria orgânica, associada com um posterior soterramento e condições físico-químicas adequadas, são fatores que podem levar ao aparecimento de petróleo nas rochas matrizes. O petróleo gerado migra por rochas permeáveis até encontrar armadilhas formadas por rochas impermeáveis que o retém. Com o passar de milhares de anos, o petróleo se concentra nessas regiões e segregam-se da água dos aquíferos, porém o óleo e a água continuam em contato (SANTIAGO, 2009).

A denominação de água produzida pode ser dada à água contida originalmente no reservatório e à água injetada durante o processo produtivo (NUNES, 2013). Em poços que operam com recuperação secundária a partir da injeção de água é comum se produzir parte da água utilizada. Isso acarreta em grandes volumes de água produzida que devem ser descartados após o correto tratamento (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

Na maioria dos poços recém-abertos, a produção da água original, chamada conata, é pequena. Com o avançar da produção, a pressão no interior do reservatório diminui, o que altera o nível de contato entre o óleo e a água conata. Esse aumento de contato em conjunto com a agitação dos fluidos devido às suas migrações dentro do reservatório permite a solubilização e dispersão de alguns hidrocarbonetos na água, elevando as quantidades de emulsões. Essas emulsões são constituídas pela fase dispersa, que é o óleo na forma de gotículas, e pela fase contínua, que é a água (ARPEL, 2005).

A proporção água/óleo na produção de um poço varia ao longo de sua vida produtiva. Em um poço no início de sua vida produtiva, essa proporção é normalmente baixa, porém, com o avanço da produção, a proporção água/óleo aumenta consideravelmente (GABARDO, 2007).

Em 2009, a estimativa global de produção de água estava na ordem de 250 milhões de barris/dia, enquanto que a de óleo estava na ordem de 80 milhões de barris/dia. De modo geral, a proporção água/óleo era de aproximadamente 3:1 (CARVALHO, 2016). De acordo com

THOMAS (2004), a proporção água/óleo de fato varia entre 3:1 a 4:1, podendo chegar até 7:1 em alguns casos específicos.

No ano de 2013, as operações *offshore* no Brasil registraram aproximadamente 95 milhões de m³ de água produzida, enquanto que a quantidade de óleo produzida foi de 107 milhões de m³, o que gera uma relação água/óleo de 0,89:1 (MORAIS, 2013). A diferença entre a média brasileira e a mundial se deve à recente exploração *offshore* brasileira se comparada com o resto do mundo, onde os poços se encontram em um estágio de produção mais avançado.

Mesmo com uma média mais baixa, em campos com maiores tempos de produção encontrou-se uma relação água/óleo próxima a média mundial e, por vezes, maior, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1 – Relação Água/Óleo em diversos campos brasileiros de petróleo no ano de 2013 (CARVALHO, 2016 - Adaptado)

Bacia	Campo	Operador	Início da Produção	Produção de petróleo (m ³)	Produção de água (m ³)	Água/ Óleo
Potiguar	Agulha	Petrobrás	30/06/1979	16.865,19	66.706,91	3,96
	Arabaiana	Petrobrás	06/08/2002	8.639,11	4.337,59	0,5
	Aratum	Petrobrás	31/03/1987	12.601,07	258.901,39	20,55
	Cioba	Petrobrás	16/03/2007	31.715,40	310,32	0,01
	Pescada	Petrobrás	01/05/1999	16.896,54	692,58	0,04
	Serra	Petrobrás	28/02/1997	226.210,92	782.625,21	3,46
	Ubarana	Petrobrás	30/06/1976	111.892,56	23.934,15	0,21
	Total			430.575,89	1.137.516,44	2,64
Recôncavo	Dom João Mar	Petrobrás	31/12/1954	26.038,12	16.191,37	0,65
	Total			26.038,12	16.191,37	0,65
Sergipe	Caioba	Petrobrás	28/02/1971	3.517,06	9.890,90	2,84
	Camorim	Petrobrás	31/07/1971	58.091,90	10.316,85	0,18
	Guaricema	Petrobrás	30/11/1968	118.786,76	33.353,33	0,28
	Piranema	Petrobrás	10/10/2007	374.193,94	6.041,10	0,02
	Salgo	Petrobrás	31/12/1986	6.667,05	13.176,30	1,98
	Tartaruga	UP Petróleo do Brasil	31/12/1994	12.637,79	256,34	0,02
	Tatui	Petrobrás	31/08/1982	1.254,33	2.998,91	2,39
	Total			575.148,33	76.131,92	0,13
Espírito Santo	Camarupim	Petrobrás	10/09/2009	47.508,11	27,44	0,00
	Camarupim Norte	Petrobrás	05/01/2010	108.223,01	62,52	0,00

Espírito Santo	Canapu	Petrobrás	30/09/2010	35.740,69	50,46	0,00
	Cangoá	Petrobrás	30/05/2009	3.737,44	1.198,61	0,32
	Golfinho	Petrobrás	06/02/2006	1.048.407,39	3.135.842,28	2,99
	Peroá	Petrobrás	22/02/2006	37.769,64	8.932,60	0,24
	Total			1.281.386,28	3.146.113,90	2,46
Campos	Albacora	Petrobrás	24/10/1987	3.363.796,89	1.463.754,00	1,50
	Albacora Leste	Petrobrás	01/06/1998	3.071.143,58	12.948.484,25	1,60
	Anequim	Petrobrás	31/01/1985	36.021,84	3.612.566,63	0,30
	Argonauta	Shell Brasil	29/01/2010	356.693,54	13.538.963,21	0,49
	Badejo	Petrobrás	01/12/1981	36.031,00	909,64	0,03
	Bagre	Petrobrás	31/05/1984	361,97	6.932,94	19,15
	Baleia Azul	Petrobrás	10/09/2012	3.544.396,00	363.249,42	0,10
	Baleia Franca	Petrobrás	20/12/2010	122.914,06	554,52	0,00
	Barracuda	Petrobrás	29/09/1997	6.003.365,06	3.044.514,02	0,51
	Bicudo	Petrobrás	15/01/1982	249.195,53	779.222,81	3,13
	Bijupirá	Petrobrás	31/08/1993	444.878,59	667.120,69	1,50
	Bonito	Petrobrás	01/05/1979	294.452,81	153.600,22	0,52
	Cachalote	Petrobrás	16/12/2008	2.456.476,90	1.613.733,87	0,66
	Carapeba	Petrobrás	31/12/1988	653.477,06	2.755.168,00	4,22
	Caratinga	Petrobrás	24/11/1997	2.129.056,56	3.161.103,22	1,48
	Cherne	Petrobrás	31/12/1983	887.106,97	1.611.397,18	1,82
	Congro	Petrobrás	30/11/1992	134.660,84	31.227,91	0,23
	Corvina	Petrobrás	31/08/1983	255.513,25	286.049,56	1,12
	Enchova	Petrobrás	01/08/1977	62.354,45	37.314,64	0,60
	Enchova Oeste	Petrobrás	01/09/1984	213.632,63	65.463,22	0,31
	Espadarte	Petrobrás	05/08/2000	848.791,03	1.441.844,63	1,70
	Frade	Chevron Brasil	20/06/2009	658.897,82	119.983,51	0,18
	Garoupa	Petrobrás	28/02/1979	204.537,28	212.724,70	1,04
	Jubarte	Petrobrás	12/12/2002	8.036.677,03	8.421.364,64	1,05
	Linguado	Petrobrás	01/12/1981	67.740,70	76.183,97	1,12
	Malhado	Petrobrás	30/11/1990	257.695,45	288.015,36	1,12
	Marimbá	Petrobrás	30/04/1985	1.132.096,99	1.463.754,00	1,29
	Marlim	Petrobrás	17/03/1991	10.486.057,15	12.984.484,25	1,23
	Marlim Leste	Petrobrás	09/14/2000	6.298.492,10	3.612.566,63	0,57
	Marlim Sul	Petrobrás	04/05/1994	16.711.472,51	13.538.963,21	0,81
	Namorado	Petrobrás	30/06/1979	748.545,15	3.012.489,66	4,02

Campos	Ostra	Shell Brasil	29/09/2009	1.165.526,97	2.069.900,59	1,78
	Pampo	Petrobrás	06/08/1998	894.846,24	3.900.488,71	4,36
	Parati	Petrobrás	31/12/1982	10.864,35	56.491,92	5,20
	Pargo	Petrobrás	31/12/1988	141.790,10	691.604,00	4,88
	Peregrino	Statoil Brasil	09/04/2011	4.167.438,54	1.789.286,14	0,43
	Pirambu	Petrobrás	25/03/2013	211.695,44	3.076,92	0,01
	Piraúna	Petrobrás	31/12/1983	167.962,14	354.396,00	2,11
	Polvo	HRT O&G	04/08/2007	671.854,14	1.659.574,56	2,47
	Roncador	Petrobrás	25/01/1999	14.827.830,13	5.368.399,60	0,36
	Salema	Shell Brasil	31/12/1993	158.177,72	308.660,85	1,95
	Trilha	Petrobrás	01/03/1984	20.379,42	420,02	0,02
	Tubarão Azul	OGX	09/05/2012	240.630,41	4.359,80	0,02
	Vermelho	Petrobrás	31/01/1989	380.746,17	2.560.872,00	6,73
	Viola	Petrobrás	31/01/1985	133.017,98	197.568,46	1,49
	Voador	Petrobrás	17/11/1992	568.967,10	832.648,81	1,46
	Total			93.528.459,59	89.651.012,65	0,96
Santos	Baúna	Petrobrás	19/02/2012	2.087.863,87	30.058,17	0,01
	Lagosta	Petrobrás	25/04/2009	83.144,59	5.197,77	0,06
	Lula	Petrobrás	29/12/2010	6.262.162,88	32,25	0,00
	Mexilhão	Petrobrás	19/04/2011	173.245,31	27.426,21	0,16
	Sapinhoá	Petrobrás	05/01/2013	1.655.328,22	65,32	0,00
	Tambaú	Petrobrás	04/08/2012	6.927,01	1.510,03	0,22
	Uruguá	Petrobrás	14/07/2010	567.360,50	60.447,14	0,11
	Total			10.836.032,38	124.736,89	0,01

Da Tabela 1 observa-se uma maior incidência de água produzida nas bacias Potiguar, no Rio Grande do Norte, de Campos, no litoral do estado do Rio de Janeiro, e Espírito Santo, no estado de mesmo nome. Para as bacias Potiguar e Espírito Santo, vê-se uma razão Água/Óleo de 2,46:1 e 2,64:1, respectivamente, o que se aproxima da média mundial (CARVALHO, 2016).

A quantidade de óleo contida na água produzida depende de diversos fatores, como o pH, a salinidade, a razão óleo/água, a temperatura, a composição do óleo, o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

A água produzida geralmente possui componentes que incluem minerais dissolvidos, óleo dissolvido e disperso, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Alguns desses sólidos podem conter metais pesados e, em alguns casos,

elevados níveis de radiação através dos elementos estrôncio e rádio (ARPEL, 2005). Alguns dos componentes dissolvidos não são facilmente separados pelos processos convencionais de tratamento (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

A Tabela 2 mostra o teor de metais pesados da água produzida na região do Mar do Norte, situado no norte europeu:

Tabela 2 – Teor de metais pesados em águas produzidas do Mar do Norte e na água do Mar do Norte (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013 - Adaptado)

Metal	Teor de metais pesados (mg/L)		
	Água produzida		Água do mar
	Típica	Faixa	Típica
Cádmio (Cd)	50	0 – 100	0,02
Cromo (Cr)	100	0 – 390	0,001
Cobre (Cu)	800	1 – 1500	0,2
Chumbo (Pb)	500	0 – 1500	0,03
Mercúrio (Hg)	3	0 – 10	0,001
Níquel (Ni)	900	0 – 1700	0,3
Prata (Ag)	80	0 – 150	0,3
Zinco (Zn)	1000	0 - 5000	0,6

Com relação aos compostos orgânicos dissolvidos e solubilizados na água produzida, pode-se dividi-los em quatro grupos principais: alifáticos, incluindo os naftênicos, aromáticos, polares e ácidos graxos. As suas quantidades e a distribuição dos seus pesos moleculares confere uma característica peculiar de cada reservatório (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

Dentre os grupos, o de maior interesse é o dos alifáticos leves, com cadeias menores que cinco carbonos, visto que eles são mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono volátil. Os compostos aromáticos, tais como o benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, são pouco solúveis em água. A classe dos compostos alifáticos e dos compostos aromáticos constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013). A Tabela 3 mostra o teor de compostos orgânicos na água produzida do Mar do Norte:

Tabela 3 – Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas do Mar do Norte (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013 - Adaptado)

Constituintes	Campo de petróleo (mg/L)		Campo de gás (mg/L)	
	Típico	Faixa	Típico	Faixa
Alifáticos (<C ₅)	1	0 – 6	1	0 – 6
Alifáticos (>C ₅)	5	0 – 30	10	0 – 60
Aromáticos (BTX)	8	0 – 20	25	0 – 50
Naftalenos	1,5	0 – 4	1,5	0 – 4
Fenóis	5	1 – 11	5	0 – 22
Ácidos Graxos	300	30 – 800	--	--

Além dos compostos naturalmente encontrados na água produzida, tem-se a utilização de aditivos químicos utilizados durante a exploração do reservatório. Esses aditivos têm como função prevenir eventuais problemas operacionais, que são característicos de cada reservatório. Os principais aditivos adicionados durante o processo de produção de petróleo são: biocidas, inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, coagulantes, floculantes, desemulsificantes, antiespumantes e inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos. Para o processamento de gases utiliza-se, na maioria dos casos, inibidores de formação de hidratos, removedores de H₂S e redutores de umidade (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

A Tabela 4 mostra o teor de diferentes produtos químicos nas águas produzidas no Mar do Norte:

Tabela 4 – Níveis de diferentes produtos químicos contidos nas águas produzidas do Mar do Norte (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013 - Adaptado)

Produto Químico	Campo de petróleo (mg/L)		Campo de gás (mg/L)	
	Típico	Faixa	Típico	Faixa
Inibidor de corrosão	4	2 – 10	4	2 – 10
Inibidor de incrustação	10	2 – 10	--	--
Desemulsificante	1	0 – 2	--	--
Polieletrólito	2	0 – 10	--	--
Metanol	--	--	2000	1000 – 15000
Glicol	--	--	1000	500 – 20000

A presença de água em conjunto com o petróleo gera alguns problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Com relação à produção e ao transporte, o principal inconveniente é a necessidade de um superdimensionamento nas instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo todos os equipamentos da planta, como bombas, linhas, tubulação e entre outros. Devido à presença de diversos compostos químicos e de microrganismos, a água de produção torna-se altamente danosa à tubulação e aos equipamentos pelos quais ela passa (BRASILEIRO; VILAR; TONHOLO, 2005).

Apesar dos problemas associados à produção conjunta da água e do petróleo, ambos possuem uma elevada imiscibilidade, o que facilita em parte o seu processo de separação. O óleo produzido é separado e dele são retirados água, sais e sólidos presentes. A partir daí, envia-se o óleo para a etapa de refino. A água que contém outros rejeitos e óleo residual é tratada e dada um destino final (SANTIAGO, 2009).

Com o início da etapa de separação entre o óleo e a água, tem-se inicialmente uma separação rápida, que dá origem a chamada “água livre”. Após a remoção da “água livre”, devem-se remover as emulsões formadas entre a água e o óleo. Pelo fato de a película formada entre a água e o óleo não se quebrar facilmente, processos adicionais são necessários para que haja o rompimento dessa película e a posterior separação da água remanescente do óleo produzido (SANTIAGO, 2009).

Os modos para o tratamento da água produzida dependem de diversos fatores, tais como a constituição da água, os volumes envolvidos, a localidade do campo e entre outros. Obviamente, a viabilidade das tecnologias depende de um baixo custo operacional e de elevada eficiência. Nas instalações *offshore* as instalações devem ser compactas, devido à limitação de espaço das plataformas (SANTIAGO, 2009; OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2013).

Os processos utilizados no tratamento da água produzida devem ser capazes de remover o óleo disperso, diminuir a salinidade, remover partículas em suspensão, remover componentes orgânicos que estejam solubilizados, remover gases dissolvidos, diminuir a sua dureza, diminuir a atividade microbológica e, em alguns casos, remover componentes radioativos. Para realizar isso, diversos processos físicos, químicos e biológicos são utilizados ao redor do mundo (IGUNNU; CHEN, 2013).

Um resumo das tecnologias comumente utilizadas para a remoção de componentes dissolvidos em águas produzidas é mostrado na Tabela 5. Alguns desses processos têm como foco a remoção de metais pesados, enquanto que outros tem o foco na remoção de produtos químicos dissolvidos e de compostos orgânicos (FAKHURU’L-RAZI et al., 2009; SANTIAGO, 2009; IGUNNU; CHEN, 2013).

Tabela 5 – Tecnologias aplicadas na remoção de compostos dissolvidos em água produzida

Processos de remoção de contaminantes dissolvidos	
Material orgânico e produtos químicos	Metais pesados
Tratamento biológico	Troca iônica
Filtração por membrana	Precipitação Química
Adsorção em zeólitas sintéticas	Tratamento biológico
Adsorção em carvão ativado	Coagulação e floculação
Flotação a gás	Adsorção
Extração por solvente	--
Coagulação ou floculação	--

4.2.1 IMPACTO E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Devido à presença de vários compostos químicos que a compõe, a água produzida torna-se um rejeito perigoso ao meio ambiente. Com isso, diversos fatores, como a combinação de um ou mais elementos químicos, a quantidade e as características do local onde o efluente é descartado devem ser levados em consideração na avaliação de um possível impacto ambiental (SANTIAGO, 2009). Após o descarte, alguns dos contaminantes permanecem dissolvidos, enquanto que outros tendem a esvair-se; Os efeitos mais nocivos ao meio ambiente estão relacionados aos compostos que ainda permanecem em solução após o seu descarte (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

Vários são os parâmetros em potencial que podem afetar um ecossistema da localidade onde será efetuado o descarte (SANTIAGO, 2009):

- **Alta salinidade** – Esse fator pode afetar os mananciais de água doce que se destinam à agricultura e ao consumo humano. O sódio é nocivo quando a água for usada na irrigação de plantações diversas, pois a alta salinidade pode tornar o solo estéril;
- **Sólidos suspensos** – A presença de uma elevada quantidade de sólidos pode interferir na autopurificação de rios e promover depósitos de lama, além de interferir em pontos de pesca;
- **Metais pesados** – Esses compostos se acumulam ao longo da cadeia alimentar, o que os tornam um grande problema ambiental. Metais como o Mercúrio (Hg),

Bário (Ba), Manganês (Mn) e Chumbo (Pb) são encontrados na água produzida e são tóxicos aos seres humanos;

- **Orgânicos solúveis e emulsificados** – São de difícil remoção e ocasionam efeitos tóxicos agudos;
- **Orgânicos insolúveis** – São tóxicos para peixes e causam gosto desagradável à água;
- **Produtos químicos** – Diversos produtos podem ser adicionados durante o processo produtivo de petróleo, podendo destacar os biocidas, surfactantes, desemulsificantes e entre outros. Esses produtos são tóxicos, em sua maioria, a muitos organismos vivos;
- **Radioatividade** – Alguns elementos radioativos podem ser encontrados na água produzida, como o Ra-226, Ra-228 e o Es-90. Embora raros, esses isótopos radioativos podem se acumular na cadeia alimentar, assim como os metais pesados;

Comumente, apenas leva-se em consideração na escolha do processo de tratamento e do local de descarte adequado a salinidade da água produzida e o teor de óleos e graxas (TOG). Em 1993, a agência de proteção ao meio ambiente dos EUA (*Environmental Protection Agency* – EPA) estabeleceu novos limites para o TOG livres no descarte de águas produzidas em ambiente *offshore* (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013). Em termos de legislação, existem muitas diferenças a nível mundial para o TOG permitido para o descarte de águas produzidas. De modo geral, a maioria dos países estabeleceram que a média mensal é de 40 mg.L⁻¹ e o valor máximo permitido para descarte é de 100 mg.L⁻¹ (SANTIAGO, 2009). Recentemente na Convenção de Paris, que teve como foco a prevenção de poluição marinha a partir de fontes baseadas em terra, reduziu-se o limite de TOG livre médio mensal de 40 mg.L⁻¹ para 30 mg.L⁻¹ nos oceanos Ártico e Atlântico Nordeste (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

No Brasil, têm-se duas perspectivas diferentes acerca do descarte da água produzida. Para o descarte em corpos receptores, o limite é de 20 mg.L⁻¹ de TOG na água produzida, estabelecida pela Resolução 357/2005 do CONAMA e mantida na Resolução 430/2011 do CONAMA (CONAMA, 2011). Para o descarte em plataformas marítimas de petróleo, a resolução vigente é a 393/2007 do CONAMA, que estabelece a média aritmética simples mensal de TOG de até 29 mg.L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg.L⁻¹. Para injeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5mg.L⁻¹ de TOG (SANTIAGO, 2009).

4.3 BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

O Brasil é um dos cinco maiores países em extensão territorial do mundo, o que lhe confere potencial para a produção de diversas culturas (IBGE, 2015). Aproximadamente 600 milhões de hectares são destinados ao plantio, destacando-se as culturas de café, cana-de-açúcar, soja e entre outros (MAPA, 2015).

Com elevada área de plantio e clima favorável, não é surpresa que o Brasil seja o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido de Índia e China (FAO, 2010; MAPA, 2015). O seu grande potencial energético e seu caráter renovável atraem continuamente o interesse industrial e tecnológico na sua exploração e pesquisa (PHILIPPINI, 2012). A cana-de-açúcar pode ser aproveitada quase que em sua totalidade, pois se tem a extração do seu caldo para a produção de etanol e açúcar e se tem o aproveitamento dos seus subprodutos (palha, bagaço e melaço) na alimentação animal, na geração de energia, na obtenção de produtos por vias biotecnológicas e em outros setores industriais, como o tratamento de efluentes (HERNÁNDEZ-SALAS et al., 2009).

As variedades de cana-de-açúcar possuem composições químicas diferentes. Mesmo as que pertencem à mesma variedade podem apresentar pequenas diferenças, visto que fatores externos contribuem para essas alterações. Pode-se citar como fatores influenciadores o solo no qual a variedade está inserida, o clima, a forma como a colheita é realizada, o tempo de maturação da cana e entre outros (TRENT FILHO, 2008; PHILIPPINI, 2012). A composição química média da cana-de-açúcar está evidenciada na Tabela 6:

Tabela 6 – Tecnologias aplicadas na remoção de compostos dissolvidos (TRENT FILHO, 2008)

Componentes	% (m/m)
Água	74,5
Cinzas	0,5
Fibras	10
Açúcares	14
Corpos Nitrogenados	0,4
Graxas e Ceras	0,2
Pectinas, Gomas e Mucilagem	0,2
Ácidos Livres	0,08
Ácidos Combinados	0,12

O bagaço da cana-de-açúcar faz parte da classe dos materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos principalmente por celulose, hemicelulose, e lignina (BALAT, 2011). Esta classe de materiais é a biomassa mais abundante no planeta Terra, sendo produzido anualmente cerca de 1×10^{16} toneladas (GURGEL, 2007; ALVIRA et al., 2010).

A celulose é o composto orgânico renovável mais abundante no mundo. Esta é a principal constituinte estrutural da parede celular dos vegetais e um dos mais importantes componentes da madeira (BALAT, 2011). A celulose representa de 23 % a 53 % da composição química dos vegetais; O bagaço da cana-de-açúcar possui valores próximos a 45 % (RODRIGUES et al., 2010).

A molécula de celulose apresenta um grau de polimerização entre 100 e 15000 unidades de glicose, que se dispõem linearmente (LIMA, 2011). Essas cadeias lineares podem se apresentar de modo ordenado, ou seja, cristalino, ou de modo desorganizado, ou seja, amorfo. A parcialidade cristalina da celulose faz com que seu grau de cristalinidade, mensurado por difração de raios X, varie entre 50 % a 70 % (KLOCK et al., 2005). A região amorfa da celulose se altera com as regiões cristalinas da celulose a cada 600 Å, de acordo com métodos de difração de raios X (KLOCK et al., 2005).

A hemicelulose é o segundo mais abundante polissacarídeo, sendo um dos principais constituintes da parede celular de alguns vegetais. Possui a função de conectar as fibrilas de celulose e a lignina (PHILIPPINI, 2012). A hemicelulose representa de 20 % a 35 % da composição química dos vegetais; O bagaço da cana-de-açúcar possui valores próximos a 25 % (RODRIGUES et al., 2010).

A molécula de hemicelulose apresenta baixos níveis de polimerização, entre 100 e 200 unidades, e é considerada um heteropolímero amorfo, embora possa apresentar alguma ordem cristalográfica em algumas espécies de vegetais (PHILIPPINI, 2012).

A lignina é um heteropolímero amorfo de grande complexidade molecular e representa a porção não-polissacarídica mais abundante dos materiais lignocelulósicos, com cerca de 10 % a 25 % da composição química de alguns vegetais; O bagaço de cana-de-açúcar possui valores próximos a 25 % (RODRIGUES et al., 2010; BALAT, 2011).

Portanto, a celulose, a hemicelulose e a lignina encontram-se ligadas entre si em uma macroestrutura, o que resulta na formação do corpo vegetal. De acordo com FENGEL e WEGENER (1984), quatro fibrilas elementares de celulose são postas juntas por uma monocamada de hemicelulose, o que resulta em uma estrutura filiforme de 25 nm de largura enclausuradas por uma matriz de hemicelulose e lignina. A hemicelulose e a lignina interagem entre si a partir de interações físicas e ligações covalentes.

A cristalinidade parcial dos materiais lignocelulósicos é um fator importante para a determinação da sua capacidade adsortiva, pois, quanto mais organizado estruturalmente o material for, maior será a disponibilidade de sítios adsortivos. Essa cristalinidade parcial é originada devido à presença, principalmente, da celulose no bagaço da cana, o que torna importante a investigação da sua composição química (CORRALES et al., 2012).

Portanto, o bagaço de cana-de-açúcar se sobressai devido à sua abundância em território nacional e devido à sua capacidade adsortiva, sendo bastante utilizado em colunas de leito fixo ou em processos em batelada para o tratamento de efluentes diversos contendo metais pesados, hidrocarbonetos dispersos, corantes têxteis e entre outros (BRANDÃO, 2006; SILVA; SILVA; DA SILVA, 2010; SOLIMAN; AHMED; FADL, 2011; COSTA et al., 2014; RANA; SHAH; LIMBACHIYA, 2014; ORSOLETTA; ROCHA, 2015).

4.4 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados mundo a fora no tratamento de água e de rejeitos aquosos. Pode-se dizer que o carvão, sem ativação, era utilizado por Scheele desde 1773 no tratamento de gases. O mesmo também se utilizou do carvão *in natura* para descolorir soluções aquosas em 1786 e foi o responsável por realizar a primeira quantificação do poder adsortivo do carvão em fase líquida (BHATNAGAR et al., 2013).

O carvão ativado comercialmente viável surgiu no início do século XX com o cientista sueco *von Ostreijko*, que obteve duas patentes em 1900 e em 1901. Essas patentes continham os conceitos básicos acerca da ativação química e física, essa última também chamada de termal (BHATNAGAR et al., 2013). A partir daí, pesquisas envolvendo diferentes métodos de ativação do carvão foram desenvolvidas.

O termo carvão ativado refere-se à matrizes carbonáceas que possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida. Como características principais, pode-se citar uma grande área de superfície, elevada porosidade, estrutura micro, meso e macro porosa bem desenvolvida assim como uma grande quantidade de diferentes grupos funcionais presentes na superfície da matriz ativada. Essas características asseguram que o carvão ativado tenha capacidade adsortiva considerável. (BHATNAGAR et al., 2013; ARAÚJO, 2015).

Os carvões de origem vegetal são, geralmente, materiais lignocelulósicos. Esses possuem como principais componentes químicos os polissacarídeos, a lignina e outros compostos orgânicos e inorgânicos. A celulose possui composição uniforme nos vegetais em geral, porém

a lignina e a hemicelulose variam de acordo com a espécie vegetal (BALAT, 2011; PHILIPPINI, 2012; ARAÚJO, 2015).

O carvão ativado geralmente é elaborado a partir da decomposição térmica de matéria orgânica e posterior meio de ativação: física ou química. Em um primeiro momento, as principais matérias-primas utilizadas na elaboração do carvão ativado eram carvão natural, madeiras e resíduo da indústria do petróleo (WERLANG et al., 2013; BOLIGON, 2015). Atualmente, o carvão ativado é preparado por meio da pirólise oxidativa com a utilização de madeiras macias e duras, turfa, linhita, carvão mineral, casca de coco e resíduos de origem vegetal (GONÇALVES, 2008; HERNÁNDEZ-MONTOYA; BONILLA-PETRICIOLET, 2012; ARAÚJO, 2015).

A matéria-prima que irá originá-lo tem influência significativa nas características finais do mesmo. A superfície carbonácea porosa possui afinidade tanto com substâncias inorgânicas quanto com substâncias orgânicas, o que viabiliza sua principal utilidade nos dias atuais: filtragem de água destinada ao consumo humano (GONÇALVES, 2008).

Os carvões ativados podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros existentes. Os carvões macroporosos são aqueles que possuem diâmetro de poro maior que 50 nm, mesoporosos aqueles que possuem diâmetro de poro entre 2 e 50 nm e microporosos aqueles que possuem diâmetro de poro menor que 2 nm. É válido ressaltar que qualquer carvão ativado possui todos os tipos de poros, porém sempre há uma variação na sua proporção relativa, de acordo com o precursor e o processo de elaboração, síntese e ativação, utilizado (CRISPIM, 2009).

4.4.1 MEIOS DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO

O processo de ativação proporciona uma modificação dos grupos funcionais contidos na superfície carbonácea, de modo que diferentes meios de ativação gerem diferentes interações entre adsorbatos líquidos e gasosos (ARAÚJO, 2015). As diferentes configurações superficiais possíveis fazem com que o carvão ativado seja estudado e utilizado em diferentes campos da indústria e da ciência (BHATNAGAR et al., 2013).

4.4.1.1 ATIVAÇÃO FÍSICA

A ativação física clássica consiste em submeter o carvão a elevadas temperaturas, próximas de 1000 °C, de modo a retirar componentes oxigenados e hidrogenados. Essa retirada

é feita com o auxílio de fluxo de vapor d'água, dióxido de carbono e outros gases (RAMOS et al., 2009; ARAÚJO, 2015).

Temperaturas maiores são aferidas durante a ativação física, se comparado à química. Tem-se um rendimento inferior, porém não se tem dano ambiental considerável, pois a geração de resíduos se restringe ao monóxido de carbono e dióxido de carbono em baixas quantidades (ARAÚJO, 2015).

Outro modo de ativação física vem sendo estudado nos últimos anos; Este é a ativação hidrotermal assistida por micro-ondas. A utilização desse princípio é baseada no aquecimento de substâncias polares, como processos de secagem, polimerização de resinas por eliminação de solventes polares, processamento de alimentos e entre outros. Como principais vantagens desse novo método, tem-se a diminuição considerável dos tempos de ativação, uma maior eficiência energética e uma maior seletividade (MENÉNDEZ et al., 2010; YANG et al., 2010; ARAÚJO, 2015).

4.4.1.2 ATIVAÇÃO QUÍMICA

A ativação química consiste na modificação dos grupos superficiais do carvão a partir de reações químicas particulares utilizando reagentes como ZnCl_2 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , K_2CO_3 , além de reagentes básicos como KOH e NaOH (RAMOS et al., 2009).

Dentre os reagentes citados, o ZnCl_2 e o K_2CO_3 são os mais utilizados nos estudos desenvolvidos até agora, pois permite um bom desenvolvimento poroso. Apesar disso, os seus elevados custos e as elevadas temperaturas que se deve aferir são fatores negativos nas suas utilizações (FOO; HAMEED, 2011; ARAÚJO, 2015).

Comparativamente à ativação física, a ativação química se utiliza de menores picos de temperatura, além de um melhor rendimento, melhor reorganização porosa e baixo custo energético (YANG et al., 2010).

O principal efeito da ativação química se dá pelo fato de o produto químico impregnado fixar-se no interior particulado da matriz carbonácea, o que faz com que seja necessária a lavagem do conjunto para criar as microporosidades. Com isso, a distribuição porosa do carvão ativado está intrinsecamente atrelada à distribuição e à quantidade utilizada do composto químico ativante (WERLANG et al., 2013).

4.4.2 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO

Desde a sua criação e estudos preliminares, o carvão ativado é utilizado amplamente no tratamento de água para o consumo humano e na remoção de corantes em meios aquosos. As atuais vertentes nas quais está inserido o carvão ativado variam desde o tratamento de água potável até o tratamento de meios aquosos contaminados com fármacos (BORGES et al., 2016).

De maneira geral, o carvão ativado é mais eficiente na remoção de compostos orgânicos do que de metais e de compostos inorgânicos. Apesar disso, pesquisas atuais visam aumentar o potencial do carvão ativado diante dessas classes de compostos com remoção menos eficiente (BHATNAGAR et al., 2013).

Além do uso direto do carvão na remoção de diversos compostos, o mesmo também é utilizado como suporte para a impregnação do agente ativo do processo. Como exemplos, se pode citar a remoção simultânea do corante azul de metileno e do íon Pb^{+2} a partir de nanopartículas de Ru suportadas em carvão ativado desenvolvida por MAZAHARI et al. (2015) e a utilização do carvão ativado como suporte para nanopartículas de Pd no estudo da descarboxilação catalítica de ácidos graxos estudada por FERNANDES (2011) e por ARAÚJO (2015).

Tradicionalmente, o carvão ativado é utilizado no tratamento da água potável, de modo a remover compostos orgânicos hidrofóbicos em concentrações na ordem de partes por milhão. Geralmente pesticidas e compostos responsáveis por conferir sabor e odor à água são removidos pelos processo tradicionais de tratamento com carvão ativado (MCKAY; BINO; ALTAMEMI, 1985; WESTPHALEN; CORÇÃO; BENETTI, 2016). Dentre os compostos geralmente investigados, destaca-se a classe dos fenóis, sulfatos e metais ionizados, como íons de mercúrio e íons de cromo (MCKAY; BINO; ALTAMEMI, 1985).

O uso de carvão ativado no processo de remoção de corantes por adsorção é amplamente utilizado em estações de tratamento. Como principais corantes capazes de serem removidos pelo carvão ativado, pode-se destacar o azul de metileno (LI et al., 2013), o violeta reativo 5 (RIBAS et al., 2014), o vermelho congo (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002) e o azul brilhante de remazol R (AHMAD; AHMAD PUAD; BELLO, 2014).

A poluição causada por íons metálicos, como Cd^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} ou $+4$ e Cr^{+3} , é um problema grave dos dias atuais, pois, além dos efeitos danosos quando em contato com seres vivos, são compostos quimicamente estáveis (KARNIB et al., 2014; MOHAN et al., 2014). Para a remoção desses íons de soluções aquosas por adsorção, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado (MOHAN et al., 2014). Por causa da sua vasta área superficial e desenvolvimento

poroso, se mostra versátil na remoção de vários íons de um mesmo rejeito aquoso (KARNIB et al., 2014).

Estudos envolvendo a utilização do carvão ativado para a remoção de óleo da água produzida são recentes. Originalmente, o carvão ativado é utilizado no tratamento da água produzida para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos, de metais pesados e de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) (FERREIRA, 2016).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), o carvão ativado é classificado como uma das melhores tecnologias para a remoção de contaminantes orgânicos, dentre eles óleos e graxas contidas na água produzida (OKIEL; EL-SAYED; EL-KADY, 2011; OLIVEIRA et al., 2014). Com isso, o carvão ativado se credencia como um potencial removedor de óleos e graxas da água produzida.

Os resultados mostrados por OKIEL, EL-SAYED e EL-KADY (2011) evidenciam que o carvão ativado comercial em pó utilizado removeu pelo menos 80 % do óleo contido em uma amostra real de água produzida de uma empresa local, o que mostra o seu potencial de utilização como adsorvente de matéria orgânica.

5. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias e os materiais utilizados para obtenção dos dados empregados no desenvolvimento deste trabalho.

Os adsorventes deste estudo foram o bagaço de cana-de-açúcar e o carvão ativado comercial (Carbomafra). O bagaço de cana-de-açúcar possui um caráter inovador neste tipo de aplicação, o que induz a uma análise estrutural mais profunda do mesmo. Devido à sua estrutura interna já conhecida, o carvão ativado apresenta uma versatilidade em processos adsorptivos diversos, como na remoção de óleo emulsionado em meios aquosos.

5.1 BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

Antes do acondicionamento, o bagaço de cana-de-açúcar deve passar por algumas etapas que permitam o seu uso tanto na adsorção em banho finito quanto na coluna de leito fixo:

- **Coleta do bagaço** – O bagaço coletado no Engenho São Paulo foi separado de acordo com as variedades: RB867515, SP791011 e SP913250;
- **Lavagem do bagaço** – Lavou-se o bagaço com água potável à 60 °C e, ao final, enxaguou-se com água destilada para remoção de materiais indesejáveis, como bagacilho, areia ou madeira, e para a remoção da sacarose residual. Estes materiais causam interferência nas leituras dos resultados;
- **Secagem do bagaço** – O bagaço foi seco a uma temperatura de 60 °C por aproximadamente 48 horas em estufa com recirculação de ar;
- **Moagem do bagaço** – Moeu-se o bagaço em um moinho de facas para a obtenção de uma granulometria inferior a 2 mm;
- **Peneiramento do bagaço** – Peneirou-se o bagaço utilizando peneiras da série Tyler de malhas, com o objetivo de obter partículas com diâmetro médio variando entre 0,7 mm e 2,0 mm;

As variedades de cana-de-açúcar são assim denominadas de acordo com os institutos de pesquisa nas quais foram catalogadas. O prefixo “RB” está relacionado à Planalsucar – Ridesa, enquanto que o prefixo “SP” está relacionado à Copersucar. Cada variedade de cana possui características peculiares, como nível de exigência nutricional do solo, período de maturação, resistência a pragas, florescimento e entre outros.

5.2 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

O carvão ativado comercial utilizado nos experimentos de adsorção foram cedidos pelo Laboratório de Carvão Ativado (LCA), sediado no Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O adsorvente foi elaborado pela Carbomafra.

O carvão é de origem vegetal e com um diâmetro médio de partícula de 3,0 mm, de modo que permita a realização dos ensaios em laboratório e do uso em escala piloto e industrial. Pelo fato de ser comercial, não necessita de pré-tratamento para o seu uso nos testes adsorptivos de banho finito e de coluna em leito fixo.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.3.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.3.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As análises de difração de raios X de todas as amostras de bagaço foram realizadas no Laboratório de Cimentos (Labcim) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento utilizado foi o D8 Advance da marca Bruker, utilizando a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 25mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5 a 60° com velocidade de $0,52^\circ/\text{seg.}$ e passos de $0,05^\circ$.

A análise por difração de raios X teve como objetivo determinar o índice de cristalinidade da celulose contida no bagaço de cana-de-açúcar. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir do método proposto por SEGAL *et al.* (1959), como mostrado pela Equação 11:

$$Crl = \left(\frac{I_{Total} - I_{am}}{I_{Total}} \right) * 100\% \quad (11)$$

Em que “Crl” é o grau de cristalinidade da amostra referente a celulose I, “ I_{Total} ” é a intensidade do pico principal da celulose I, em $2\theta = 22,5^\circ$, e “ I_{am} ” é a intensidade devido a porção amorfa presente no material lignocelulósico, em $2\theta = 17,5^\circ$.

5.3.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na microscopia eletrônica de varredura, a região analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons e como resultado da sua interação com a amostra, uma série de radiações são emitidas como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x, etc. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (SE) e os retroespalhados (BSE). Os sinais SE fornecem imagem de topografia e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Todas as amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura, a qual tem a função principal de mostrar o perfil morfológico do adsorvente estudado. As micrografias foram registradas pelo Laboratório de Refino e Tecnologias Ambientais (LabTam) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura SSX – 550 da marca Shimadzu operando em 15,0 kV e em uma escala indo de 5 μm a 100 μm .

5.3.2 CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

5.3.2.1 ANÁLISE SUPERFICIAL DO CARVÃO

A análise estrutural do carvão foi obtida no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba. Portanto, a determinação das áreas superficiais, volume microporoso e diâmetro médio poroso foram obtidos por meio do Porosímetro ASAP, modelo 2020 da marca Micrometrics.

Pesou-se 0,25 g de carvão comercial e desgaseificou-se essa amostra à vácuo na temperatura de 250 °C. Posteriormente, os dados da superfície do carvão foram obtidos a partir da adsorção de N₂ à 77 K na faixa de pressão relativa de 0,06 a 0,32 (COSTA, 2014).

5.3.2.2 ANÁLISE DE PH

As medições de pH também foram realizadas no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba. Para esta análise, colocou-se 1,00 g de carvão ativado em contato com 100 mL de água deionizada em um erlenmeyer de 200 mL e mediu-se o pH. Levou-se a mistura à ebulição por 5 minutos e, após o resfriamento, mediu-se o pH do sobrenadante com um pHmetro com precisão de $\pm 0,01$ (COSTA, 2014).

5.3.2.3 DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente do adsorvente foi realizada com o auxílio de uma proveta e de uma balança com precisão analítica de 4 casas decimais. Diferentes massas de carvão foram pesadas e postas no interior da proveta, de modo a se ter a relação entre a massa do carvão e o volume aparente ocupado. A partir de três medições distintas, a densidade aparente do adsorvente foi determinada realizando-se uma média aritmética dos valores.

5.4 SÍNTESE DA ÁGUA PRODUZIDA

A utilização da água produzida sintética tem como motivação principal o fato de conter uma menor quantidade de interferentes analíticos que pudessem prejudicar os ensaios adsorptivos. Os componentes principais da água produzida sintética são: água destilada, cloreto de sódio e querosene comercial. A água foi preparada a partir de uma concentração de 100.000 mg/L de cloreto de sódio e de 400 mg/L de querosene comercial, de modo a simular uma água produzida com um teor de óleos e graxas próximo à 400 ppm (GOMES, 2009). Devido às perdas de óleo no processo de emulsificação, a concentração de querosene obtida no fim da síntese é menor do que os 400 ppm propostos.

Com o contato de todos os constituintes, a água produzida sintética foi posta em agitação vigorosa no Dispensor SL 115 – SOLAB pelo tempo de 15 minutos.

5.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO REMANESCENTE

A determinação da concentração de óleo remanescente em meio aquoso foi realizada a partir do método desenvolvido por CURBELO (2002). Este método utiliza como princípio analítico a espectrofotometria UV-Vis com a utilização do clorofórmio como fase solvente para a extração do óleo emulsionado.

Primeiramente, faz-se uma curva de calibração utilizando o querosene comercial e o clorofórmio. Essa curva (Anexo 9.3) foi composta por pontos compreendidos dentro da faixa de interesse, ou seja, de 0 ppm e 400 ppm de óleo em clorofórmio. A curva de calibração é importante para que se possa mostrar qual a concentração do óleo na fase aquosa ao fim do processo adsorptivo em banho finito a partir do valor da absorbância medida no espectrofotômetro UV-Vis (CURBELO, 2002).

A metodologia de análise consiste em coletar 100 mL do sobrenadante ao fim do banho finito, adicionar 10 mL de clorofórmio (solvente), com o auxílio de um agitador magnético, agitar por 5 minutos, coletar a fase solvente após a separação das fases, centrifugar a fase solvente durante 2 minutos e ler a absorbância no espectrofotômetro UV-Vis U2M – QUIMIS no comprimento de onda de 260 nm. Com o valor da absorbância, aplicar na curva de calibração para visualizar qual a concentração de óleo no clorofórmio e, conseqüentemente, na fase aquosa que estava em contato com o adsorvente (CURBELO, 2002).

5.5.1 VARREDURA DA FASE OLEOSA E DA FASE SOLVENTE

A fim de comprovar que o comprimento de onda ideal é o de 260 nm, realizou-se uma varredura manual no equipamento de análise, o espectrofotômetro U2M – QUIMIS. Para isso, utilizando cubetas de quartzo, colocou-se no interior do equipamento uma cubeta contendo clorofórmio P.A. e outra contendo o querosene comercial utilizado para a síntese da água produzida sintética.

A varredura foi feita manualmente entre os comprimentos de onda 190 nm e 320 nm. Essa faixa compreende os comprimentos de onda utilizados em trabalhos anteriores na detecção de óleo em clorofórmio (CURBELO, 2002; MELO et al., 2015).

5.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A obtenção das isotermas de adsorção se basearam no método do banho finito. Massas conhecidas do bagaço de cana-de-açúcar, variando entre 0,01 g a 0,60 g, foram postas em contato com 150 mL de água produzida sintética com concentração nominal de 400 ppm em um agitador de bancada MARCONI, assim como massas de carvão variando entre 0,02 g a 1,60 g. A temperatura do experimento foi controlada em 25 °C.

A partir do estudo realizado por BONI (2012), verificou-se que um tempo de contato de 1 hora é suficiente para a aferição do equilíbrio do sistema água produzida sintética-bagaço de cana-de-açúcar. Porém, devido à agitação empregada, o tempo de contato para a aferição do equilíbrio necessitou ser maior. Com isso, fixou-se o tempo de ensaio em 4 horas, de modo a assegurar o equilíbrio entre as fases nas condições experimentais disponíveis.

Do mesmo modo, OKIEL, EL-SAYED e EL-KADY (2011) verificaram que o tempo necessário para aferir o equilíbrio com um sistema querosene-carvão ativado comercial em pó

foi de 2 horas. Com isso, fixou-se a realização do experimento para 5 horas, já que, além da agitação empregada, o carvão ativado comercial não é em pó, mas sim granulado.

Com a obtenção da concentração final de equilíbrio do óleo na fase aquosa pode-se calcular o “ q_{EXP} ”, que expressa a quantidade de óleo adsorvida por massa de adsorvente. Este parâmetro é comumente expresso em mg de adsorbato/g de adsorvente:

$$q_{EXP} = \frac{V(C_{inicial} - C_{final})}{m} \quad (12)$$

Em que “ V ” é o volume da solução (mL), “ $C_{inicial}$ ” e “ C_{final} ” são, respectivamente, as concentrações inicial e final de equilíbrio do óleo no meio aquoso (mg.L⁻¹), “ m ” é a massa de adsorvente (g) e “ q_{EXP} ” representa a massa de óleo adsorvido pela massa de adsorvente (mg/g). Um gráfico de “ q_{EXP} ” versus “ C_{eq} ” é plotado e, assim, tem-se a isoterma de adsorção. Com isso, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais.

Para o ajuste dos modelos, assim como na determinação dos parâmetros característicos das Equações 1 e 2 para Langmuir e Freundlich, respectivamente, foi utilizado a técnica da regressão não-linear com o auxílio do software Statistica 7.0, de modo a verificar a consistência dos dados com um nível de confiança de 95%.

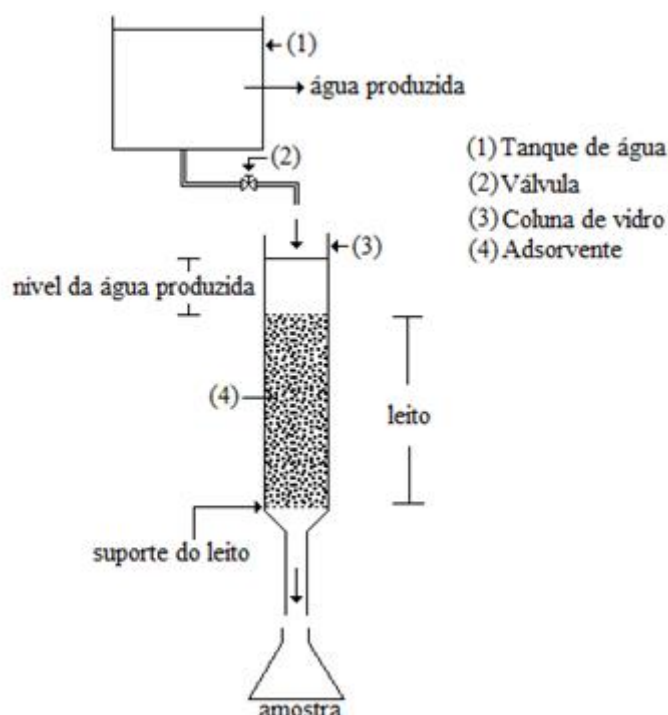
5.7 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os procedimentos a seguir foram realizados apenas para o carvão ativado comercial. A metodologia adotada de quantificação do óleo em meio aquoso não foi eficaz quando se utilizou o bagaço de cana-de-açúcar. Essa dificuldade se deveu à quantidade significativa de interferentes contidos no bagaço mesmo após seguidas lavagens.

5.7.1 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA DE RUPTURA

Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (25 °C) em um sistema construído mostrado pela Figura 2:

Figura 2 – Esquema do experimento de adsorção em leito fixo (CURBELO, 2002)



A Figura 2 mostra o esquema utilizado nesse experimento. A coluna utilizada foi de vidro e com um diâmetro interno “D” de 3,2 cm, de modo que se possa obter uma saturação do leito relativamente rápida. No seu interior, colocou-se uma massa conhecida “m” do carvão ativado comercial. O sistema foi composto também por um compartimento de alimentação colocado na parte superior da coluna para alimentar o sistema por gravidade e, ao mesmo tempo, possibilitar a manutenção da altura de líquido na coluna, a fim de que o diferencial de pressão fosse mantido constante, o que evita, assim, a formação de caminhos preferenciais.

Alimentou-se a coluna com a água produzida sintética de concentração inicial “ C_0 ” e operou-se com uma vazão volumétrica “Q” medida pela base da coluna. Nessa mesma base, a cada 10 minutos coletou-se 100 mL do efluente tratado para análise no espectrofotômetro U2M – QUIMIS e determinação da concentração de óleo remanescente “C”, seguindo o mesmo procedimento analítico utilizado para o experimento de banho finito. O procedimento experimental foi conduzido até a obtenção do ponto de ruptura (saturação do leito), ou seja, curva de ruptura.

A partir dos dados de concentração “ C_0 ” e “C”, gerou-se a curva de ruptura do sistema água produzida sintética- carvão ativado comercial. Plotaram-se os gráficos “ C/C_0 ” versus “ V_{TRATADO} ”, de modo a obter os volumes de ruptura “ V_{RUP} ” e de saturação “ V_{SAT} ”, como

mostra a Figura 3, e “ C/C_0 ” versus “ t ”, de modo a retirar os pontos do gráfico úteis à geração dos modelos matemáticos de Thomas e Yoon-Nelson, como mostra a Figura 4.

Figura 3 – Curva de ruptura genérica com os pontos referentes a “ V_{RUP} ” e a “ V_{SAT} ”

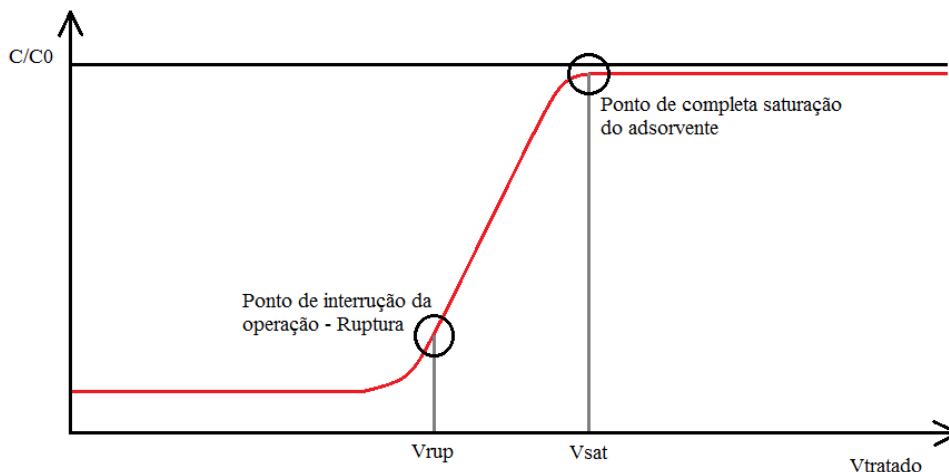
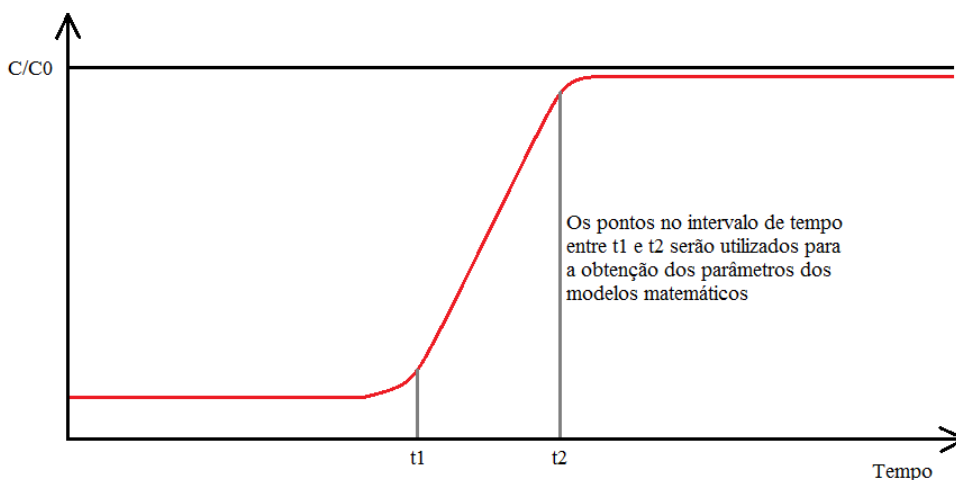


Figura 4 – Curva de ruptura genérica com os pontos a serem retirados para a modelagem matemática



5.7.1.1 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DA COLUNA

A partir da curva de ruptura foi possível calcular os principais parâmetros da coluna em leito fixo, sendo estes: velocidade superficial “ μ_0 ”, a porcentagem de leito não utilizado “LUB”, o tempo de contato (residência) “ t_{res} ”, a capacidade adsortiva da coluna “ q_{COL} ” e a taxa de consumo de carvão “ M ”.

A velocidade superficial é um parâmetro de projeto fundamental no momento de relacionar um experimento em menor escala com uma projeção em maior escala. A sua

manutenção é fundamental para que haja a reprodução do perfil de fluxo do fluido no interior da coluna (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). O seu valor é calculado relacionando a vazão volumétrica de operação e a área da seção transversal da coluna, como mostra a Equação 13:

$$\mu_0 = \frac{Q}{A} \quad (13)$$

Em que “ μ_0 ” é a velocidade superficial, “ Q ” é a vazão volumétrica e “ A ” é a área da seção transversal do escoamento.

A porcentagem de leito não utilizado “LUB” relaciona a fração do leito na coluna que não será utilizada devido à interrupção da operação ao atingir a concentração limite na saída da coluna. Consequentemente, relaciona o quanto de carvão que não será utilizado pela coluna durante sua operação (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). A sua determinação se dá pela Equação 6:

$$LUB = \left(\frac{V_{SAT} - V_{RUP}}{V_{SAT}} \right) * 100\% \quad (6)$$

Em que “LUB” representa a porcentagem de leito não utilizado, “ V_{SAT} ” representa o volume total de efluente tratado até a completa saturação do adsorvente e “ V_{RUP} ” representa o volume de efluente tratado até a interrupção de operação da coluna, já que a operação em leito fixo é interrompida no momento em que se atinge uma concentração limite do poluente no efluente que sai da coluna. Esse ponto de interrupção da operação foi fixado em “ C/C_0 ” igual a 0,30.

O tempo de contato “ t_{res} ”, também chamado de tempo de residência, fornece quanto tempo um elemento volumétrico diferencial de fluido permanece em contato com o leito fixo durante o processo de escoamento. Quanto maior for seu valor, maior será o tempo de contato entre efluente e adsorvente e, consequentemente, tem-se um maior período de tempo para que o processo adsorativo ocorra (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; CRITTENDEN; THOMAS, 1998). A Equação 14 determina como é obtido o seu valor:

$$t_{RES} = \frac{V_{LEITO}}{Q} \quad (14)$$

Em que “ t_{res} ” é o tempo de contato, “ V_{LEITO} ” é o volume aparente que o adsorvente ocupa no leito e “ Q ” é a vazão volumétrica.

A taxa de consumo de carvão “ M ” é um parâmetro fundamental na estimativa da quantidade de carvão a ser utilizada no processo adsorativo, expresso normalmente por dia de operação. O cálculo do seu valor permite orçar parte do custo operacional envolvido no processo adsorativo. A sua determinação é feita a partir da Equação 15:

$$M = \left(\frac{C_{ORG}}{q_{COL}} \right) * \left(1 + \frac{LUB}{100\%} \right) \quad (15)$$

Em que “ M ” representa a taxa de consumo de carvão por dia, “ C_{ORG} ” representa a carga orgânica a ser tratada diariamente, “ q_{COL} ” representa a capacidade adsorativa da coluna em massa de óleo por massa de adsorvente e “ LUB ” representa a porcentagem de leito não utilizado.

O cálculo da capacidade adsorativa da coluna será feito no tópico seguinte, juntamente com os cálculos da capacidade adsorativa pela isoterma e pelos modelos matemáticos de Thomson e Yoon-Nelson.

Na Tabela 7 tem-se um resumo dos parâmetros utilizados no experimento em leito fixo:

Tabela 7 – Parâmetros do experimento em leito fixo

Parâmetros operacionais da coluna em leito fixo			
D (cm)	C_0 (mg/L)	Q (L/h)	μ_0 (cm/h)
3,2	228,5	8,71	1083,25
h (cm)	ρ_b (g/L)	m (g)	t_{res} (s)
1,93	516,57	8,0068	6,40

Além dos parâmetros previamente citados, tem-se “ h ” representando a altura do leito e “ ρ_b ” representando a densidade aparente do leito. O parâmetro “ C_0 ” foi obtido a partir da leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis de uma amostra contida no reservatório acima da

coluna. A partir da curva de calibração (Anexo 9.3), estipulou-se a concentração da água produzida sintética que adentra a coluna.

5.7.2 DETERMINAÇÃO DAS CAPACIDADES ADSORTIVAS (q)

O valor da capacidade adsortiva do conjunto adsorvente-adsorbato pode ser predito a partir das informações fornecidas pela isoterma de adsorção. Entretanto, o processo em leito fixo nem sempre se desempenha em condições ideais de equilíbrio, como acontece no ensaio em banho finito. Com isso, necessitou-se calcular, além da capacidade adsortiva fornecida pela isoterma, as capacidades adsortivas real da coluna e as preditas pelos modelos matemáticos de Thomas e de Yoon-Nelson.

O cálculo da capacidade adsortiva a partir da isoterma de adsorção foi realizado após o ajuste dos modelos aos dados experimentais. Para o modelo de Langmuir, tem-se que a capacidade adsortiva é determinada pela Equação 1:

$$q_L = \frac{K_L C_{ef} q_m}{1 + K_L C_{ef}} \quad (1)$$

Em que “ q_L ” é a capacidade adsortiva de Langmuir, “ K_L ” é a constante de Langmuir, “ C_{ef} ” é a concentração do efluente em equilíbrio com o adsorvente e “ q_m ” é a capacidade adsortiva máxima do sistema adsorbato-adsorvente. Os parâmetros “ K_L ” e “ q_m ” são constantes previamente determinadas a partir dos ajustes do modelo de Langmuir aos dados experimentais a partir de uma regressão não-linear.

Para o modelo de Freundlich, o cálculo da capacidade adsortiva se dá a partir da Equação 2:

$$q_{FR} = K_F C_{ef}^{1/n} \quad (2)$$

Em que “ q_{FR} ” é a capacidade adsortiva de Freundlich, “ K_F ” e “ n ” são respectivamente constantes empíricas indicadoras da capacidade e intensidade da energia de adsorção e “ C_{ef} ” é a concentração do efluente em equilíbrio com o adsorvente (LEVAN; CARTA; YON, 2007). Os parâmetros “ K_F ” e “ n ” são obtidos anteriormente a partir do ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais a partir de uma regressão não-linear.

A capacidade adsorptiva da coluna foi calculada a partir da obtenção do volume de fluido tratado até a completa saturação do carvão ativado, “ V_{SAT} ”, como descrito pela Figura 3. Relacionando esse volume à massa de adsorvente presente na coluna e à concentração de entrada do efluente a ser tratado, tem-se a Equação 16:

$$q_{COL} = \frac{C_0 V_{SAT}}{m} \quad (16)$$

Em que “ q_{COL} ” é a capacidade adsorptiva da coluna, “ C_0 ” é a concentração de entrada do efluente na coluna, “ V_{SAT} ” é o volume de saturação (ou de exaustão do leito) do ensaio em coluna e “ m ” é a massa do adsorvente na coluna.

Os modelos matemáticos de Thomas e Yoon-Nelson descrevem o comportamento do processo adsorptivo em leito fixo. Em ambos os modelos, os valores da capacidade adsorptiva do sistema e as constantes cinéticas são determinadas a partir de uma regressão não-linear dos modelos considerando os pontos contidos no intervalo $[t_1; t_2]$, como mostra a Figura 4.

Para o modelo descrito por Thomas, tem-se a Equação 8:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{K_{TH} q_{TH} m}{Q} \right) - K_{TH} C_0 t \right]} \quad (8)$$

Em que “ C/C_0 ” é a razão entre a concentração de óleo de saída e de entrada do efluente, “ K_{TH} ” é a constante cinética de Thomas, “ q_{TH} ” é a capacidade adsorptiva da coluna de acordo com o modelo de Thomas, “ m ” é a massa de adsorvente na coluna, “ Q ” é a vazão volumétrica e “ t ” é o tempo de operação.

Para o modelo de Yoon-Nelson, estima-se primeiro os parâmetros “ K_{YN} ” e “ τ ” pela Equação 9 e, depois, estima-se a capacidade adsorptiva do sistema a partir da relação exposta pela Equação 10:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [K_{YN} (\tau - t)]} \quad (9)$$

Em que “ C/C_0 ” é a razão entre a concentração de óleo de saída e de entrada do efluente, “ K_{YN} ” é a constante cinética do modelo de Yoon-Nelson, “ τ ” é o tempo necessário para atingir 50 % de saturação da coluna e “ t ” é o tempo de operação.

$$q_{YN} = \frac{1}{2} C_0 Q 2\tau m \quad (10)$$

Em que “ q_{YN} ” é a capacidade adsortiva de acordo com o modelo de Yoon-Nelson, “ C_0 ” é a concentração de óleo na entrada da coluna, “ Q ” é a vazão volumétrica, “ τ ” é o tempo necessário para atingir 50 % de saturação da coluna e “ m ” é a massa de adsorvente na coluna.

5.8 COMPARAÇÃO TEÓRICA DO SISTEMA EM BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO

A comparação entre os sistemas em batelada e em coluna tem como principal objetivo verificar a diferença entre as taxas de consumo de carvão dentre as proposições feitas. Os parâmetros do processo em batelada foram determinados de modo que o volume de efluente tratado e a carga orgânica a ser removida sejam os mesmos dos processados pela coluna.

Duas proposições em batelada foram feitas: batelada em tanque único e batelada em dois tanques em série, como mostram as Figura 5 e 6:

Figura 5 – Esquema do processo em batelada em tanque único

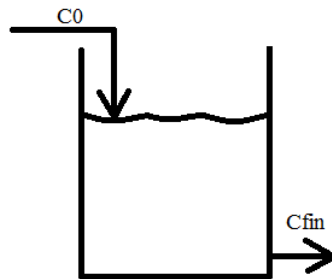
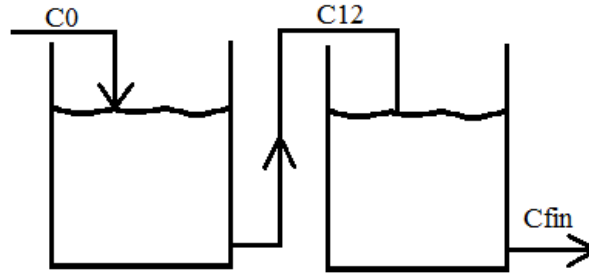


Figura 6 – Esquema do processo em batelada com dois tanques em série



Os parâmetros “ C_0 ” e “ C_{fin} ” representam as concentrações de óleo de entrada e de saída do processo, que serão iguais aos valores do experimento em coluna. O parâmetro “ C_{12} ” é a concentração de saída do primeiro tanque que alimenta o segundo tanque e foi estipulada com o auxílio da ferramenta Solver do Microsoft Excel 2013, de modo a minimizar a quantidade total de carvão utilizada. As capacidades adsorptivas dos processos em batelada são obtidas a partir das Equações 1 e 2, que representam os modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich, respectivamente.

As taxas de consumo de carvão para os processos em batelada, para um tanque e para dois tanques em série, foram calculadas pelas Equações 17 e 18, respectivamente:

$$M_1 = \frac{C_{ORG(1)}}{q_{ISO(1)}} \quad (17)$$

$$M_{12} = \frac{C_{ORG(1)}}{q_{ISO(1)}} + \frac{C_{ORG(2)}}{q_{ISO(2)}} \quad (18)$$

Em que “ M_1 ” e “ M_{12} ” são as taxas de consumo de carvão para um tanque e para dois tanques em série, respectivamente, “ $C_{ORG(1)}$ ” e “ $C_{ORG(2)}$ ” são as cargas orgânicas contidas no primeiro e no segundo tanque, respectivamente, e “ $q_{ISO(1)}$ ” e “ $q_{ISO(2)}$ ” são as capacidades adsorptivas no primeiro e no segundo tanque.

A Tabela 8 apresenta o resumo dos parâmetros utilizados nos processos em batelada:

Tabela 8 – Parâmetros das proposições em batelada

Parâmetros operacionais dos tanques			
V_{TANQUES} (L)	C_0 (mg/L)	C_{fin} (mg/L)	C_{ORG} (mg/dia)
209,09	228,5	22,8	$4,29 \times 10^4$

Além dos parâmetros previamente definidos, tem-se o “ V_{TANQUES} ”, que representa o volume total processado pelos tanques por batelada.

5.9 AUMENTO DE ESCALA

As propostas para o aumento de escala têm como objetivo o tratamento de um volume total de efluente de 1000 L/dia e o fornecimento das principais dimensões da nova coluna (coluna protótipo), que são o diâmetro (D_{SP}) e altura do leito (h_{SP}). A proposta de aumento de escala teve como base os dados da curva de ruptura obtida a partir do experimento em laboratório, mantendo sempre constante a velocidade superficial do processo e o diâmetro médio de partícula do carvão ativado comercial.

Para todos os procedimentos a seguir, calcula-se o diâmetro da coluna protótipo de modo que se obtenha a vazão volumétrica proposta acima mantendo a mesma velocidade superficial. Logo, tem-se a Equação 19:

$$D_{\text{SP}} = \sqrt{\frac{4Q}{\pi\mu_0}} \quad (19)$$

Em que “ D_{SP} ” é o diâmetro da coluna protótipo, “ Q ” é a vazão volumétrica e “ μ_0 ” é a velocidade superficial.

5.9.1 CRITÉRIO DO TEMPO DE CONTATO

Uma dos procedimentos elencados por BISIO e KABEL (1985) é a manutenção do tempo de contato entre a coluna experimental e a coluna protótipo. Com a manutenção do tempo de contato, mantém-se, por consequência, a altura de leito entre as colunas.

A principal motivação dessa vertente é a manutenção da forma da curva de ruptura, variando apenas a capacidade de processamento do equipamento.

A taxa de consumo de carvão por dia é calculado através da Equação 15 utilizando o mesmo valor para a porcentagem de leito não utilizado “LUB”.

5.9.2 CRITÉRIO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA

Outro procedimento proposto por BISIO e KABEL (1985) é a manutenção da proporção geométrica, ou seja, a relação “h/D” da coluna experimental é mantida para a coluna protótipo. Esta proposição visa assegurar, juntamente com a manutenção da velocidade escalar, o mesmo perfil fluidodinâmico nas duas escalas, o que torna os dados a serem obtidos no aumento de escala mais previsíveis.

Conhecendo a relação “h/D” da coluna experimental e o diâmetro da coluna protótipo, pode-se calcular a altura da coluna protótipo a partir da Equação 20:

$$h_{SP} = \left(\frac{h}{D} \right) * D_{SP} \quad (20)$$

Em que “h_{SP}” é a altura da coluna protótipo, “h” é a altura da coluna experimental, “D” é o diâmetro da coluna experimental e “D_{SP}” é o diâmetro da coluna protótipo.

O cálculo da taxa de consumo de carvão por dia também é calculado através da Equação 15 utilizando o mesmo valor para a porcentagem de leito não utilizado “LUB”.

5.9.3 CRITÉRIO DA ALTERAÇÃO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA

CRITTENDEN e THOMAS (1998) reportaram que, para assegurar uma operação isotérmica da coluna, a razão “h/D” deve ser maior do que 20. Nesse sentido, o cálculo da altura do leito será determinado a partir da Equação 21:

$$h_{SP} = 20D_{SP} \quad (21)$$

Em que “h_{SP}” é a altura do leito na coluna protótipo e “D_{SP}” é o diâmetro da coluna protótipo.

Nesse caso, a porcentagem de leito não utilizado “LUB” não será a mesma. Deve-se calcular qual o comprimento não utilizado na manutenção da proporção geométrica e aplica-lo aqui. Com isso, o cálculo do novo “LUB” foi feito a partir da Equação 22:

$$LUB = \frac{h_N}{h_{SP}} * 100\% \quad (22)$$

Em que “LUB” porcentagem de leito não utilizado, “ h_N ” é a altura de leito não utilizado na coluna protótipo, “ h_{SP} ” é a altura do leito na coluna protótipo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das caracterizações e dos ensaios de adsorção, o bagaço de cana-de-açúcar e o carvão ativado comercial se mostraram promissores para o uso em processos adsorptivos, que inclui a adsorção de querosene emulsionado em meio aquoso. Os resultados referentes à adsorção, isoterma de adsorção e ensaio em leito fixo, foram obtidos apenas para o carvão ativado comercial, o que não extingue o potencial do bagaço para tal aplicação.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

6.1.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

6.1.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas referentes às análises das três variedades coletadas, RB867515, SP791011 e SP813250, estão expostos nas Figuras 7, 8, 9 e 10.

Figura 7 – Difração de raios X referente à variedade RB867515

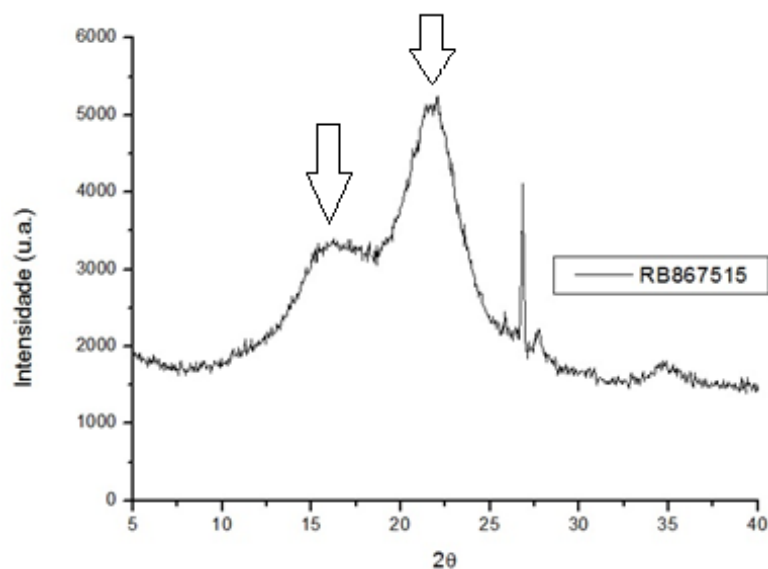


Figura 8 – Difração de raios X referente à variedade SP791011

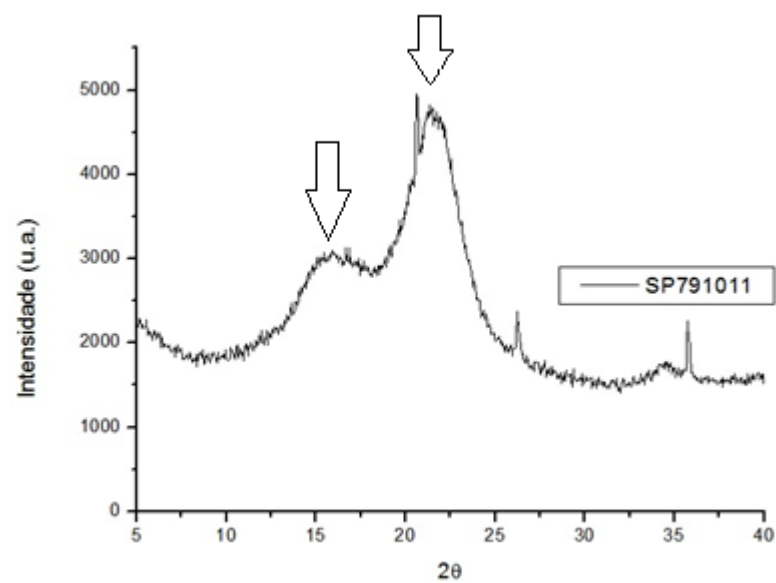


Figura 9 – Difração de raios X referente à variedade SP813250

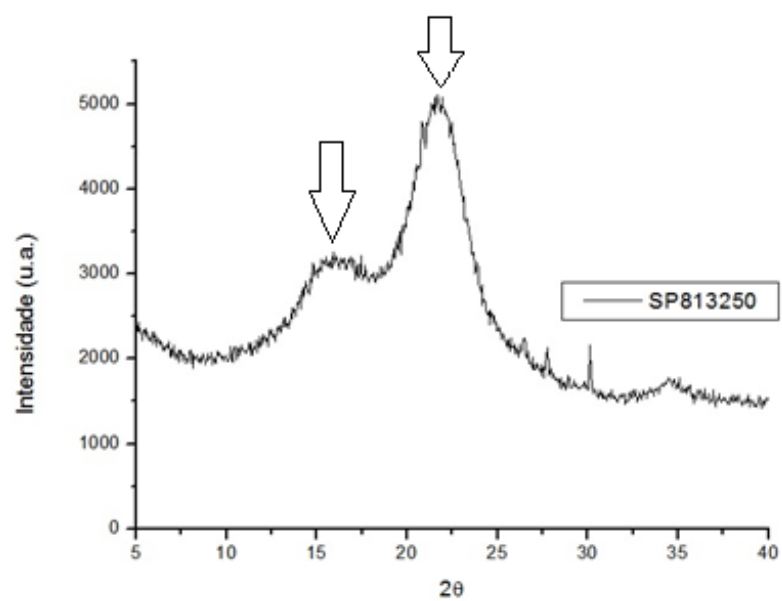
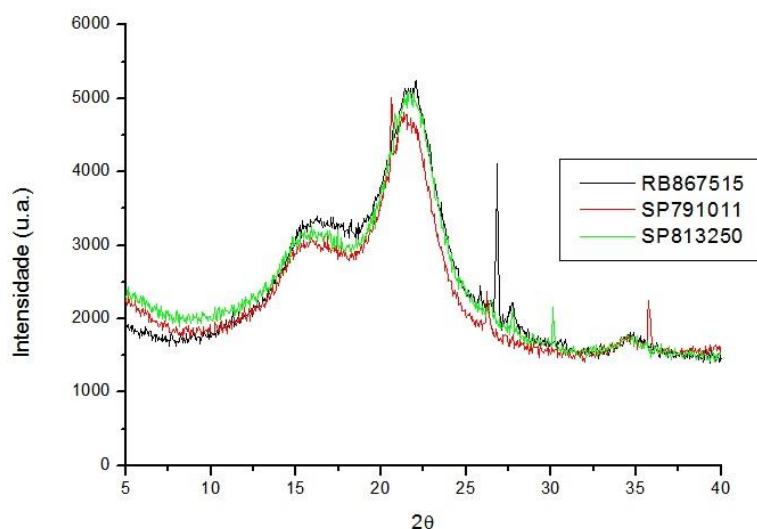


Figura 10 – Difrações de raios X referentes a todas as variedades estudadas



Apesar dos perfis dos difratogramas se apresentarem similares, como mostra a Figura 10, as variedades de bagaço se diferenciam inicialmente com relação a intensidade dos picos contidos nos ângulos $2\theta = 22,5^\circ$ e $2\theta = 16^\circ$. A intensidade do maior pico e o vale compreendido entre os picos indicados foram tomados como referência para o cálculo do grau de cristalinidade pelo método de SEGAL *et al.* (1959) e estão destacados com setas nas Figuras 7, 8 e 9. Com isso, a Tabela 9 mostra os valores calculados para os graus de cristalinidade da celulose I nas amostras de bagaço:

Tabela 9 – Grau de cristalinidade da celulose I para as diferentes variedades de bagaço

Variedade de bagaço	Grau de cristalinidade (%)
RB867515	37,85
SP791011	41,30
SP813250	40,87

A Tabela 9 acima mostra pequenas diferenças entre as amostras. O bagaço RB867515 se mostrou com um menor grau de cristalinidade, o que pode acarretar em pequenas diferenças nos resultados adsorptivos, já que, quanto menor o nível de organização do material, menor será a capacidade adsorptiva do mesmo.

Os valores comumente reportados na literatura sobre o grau de cristalinidade do bagaço de cana-de-açúcar sem pré-tratamento variam entre 35 % a 45 % (PURI, 1984; ZHAO L.; LIU,

D., 2007; SINDHU et al., 2010; BINOD et al., 2012). Portanto, os resultados obtidos para as diferentes variedades de bagaço estão dentro da faixa reportada.

ZHAO L. e LIU, D. (2007) verificaram, ainda, que o aumento do grau de cristalinidade do bagaço está ligado a um aumento do percentual de celulose intrínseca do material (celulose I). Isto sugere que os bagaços oriundos das variedades SP791011 e SP813250, provavelmente, possuem uma porcentagem maior de celulose I em sua constituição se comparados com a variedade RB867515.

6.1.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Todas as amostras de bagaço foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual tem a função de evidenciar a morfologia estrutural dos adsorventes estudados. As Figuras 11, 12 e 13 mostram os perfis observados nas três variedades de bagaço:

Figura 11 – Micrografia da variedade RB867515 em escala micrométrica

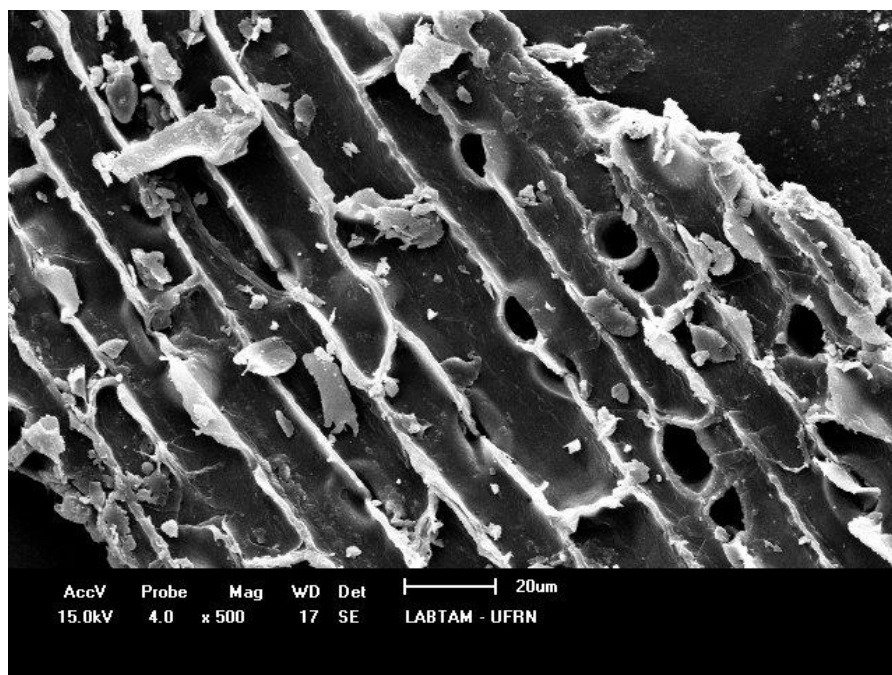


Figura 12 – Micrografia da variedade SP813250 em escala micrométrica

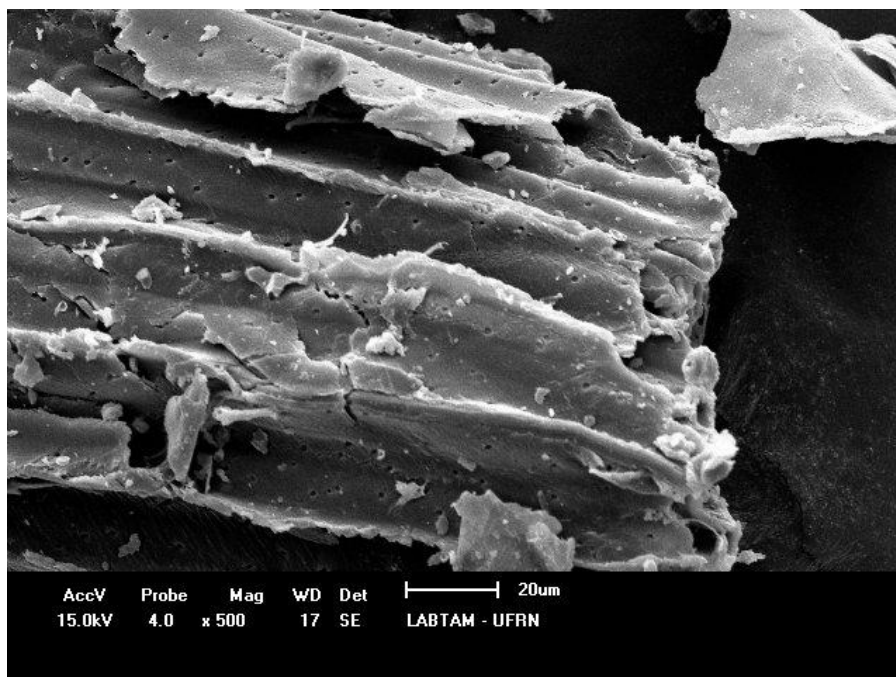
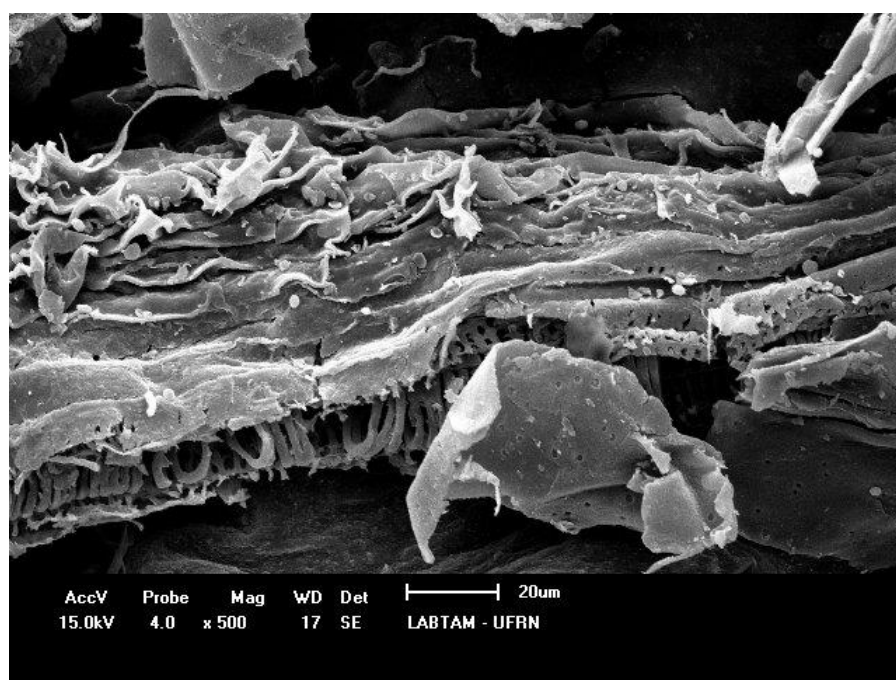
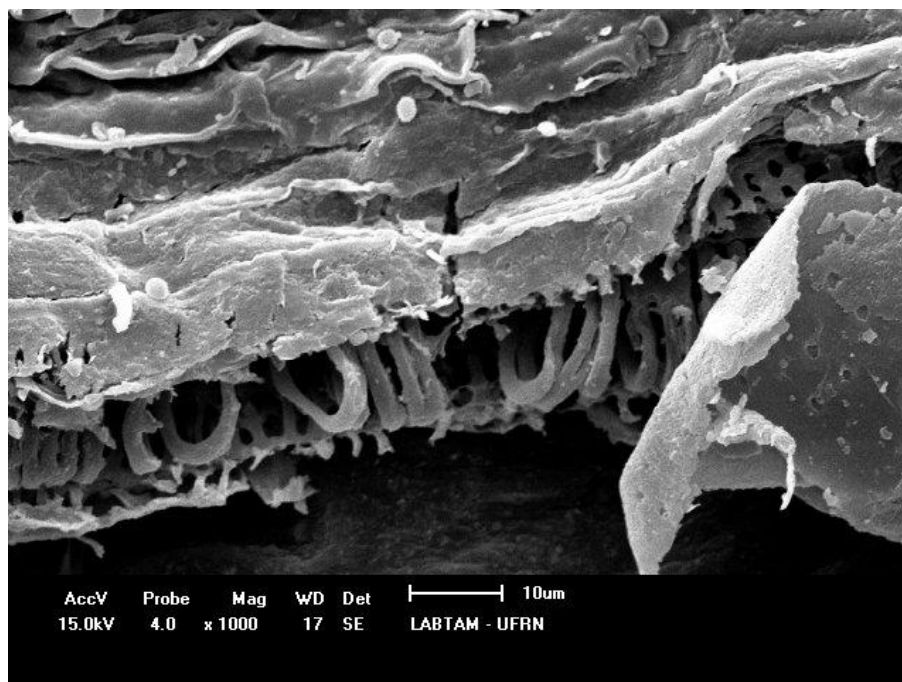


Figura 13 – Micrografia da variedade SP791011 em escala micrométrica



As Figuras 11 e 12 mostram a organização estrutural referente às variedades RB867515 e SP813250. Os poros apresentam-se desenvolvidos e distribuídos de maneira organizada, o que deve garantir um bom desempenho adsorptivo. A Figura 13 mostra uma porção com predominância amorfa para a variedade SP791011, porém, abaixo do relevo amorfo, verifica-se um nível de organização considerável, como mostra a Figura 14:

Figura 14 – Micrografia da variedade SP791011 em escala micrométrica ampliada



A partir do grau de cristalinidade e das micrografias eletrônicas de varredura, consegue-se inferir que o material possui uma organização e um desenvolvimento poroso satisfatório para esse tipo de aplicação, mesmo que estes não sejam pré-tratados fisicamente ou quimicamente.

6.1.2 CARVÃO ATIVADO

A partir das análises de adsorção de N_2 à 77 K, da verificação do pH de lavagem, da medição da densidade aparente e da verificação da granulometria média, o carvão ativado comercial utilizado possui as seguintes propriedades, expostas pela Tabela 10:

Tabela 10 – Parâmetros do carvão ativado comercial utilizado nos experimentos adsorptivos

Parâmetros do carvão ativado comercial	
Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	823,37
Área de microporos ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	604,67
Área Langmuir ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1089,73
Área superficial externa ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	218,69
Diâmetro médio poroso (Å)	21,69
Volume de microporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,28
pH antes da lavagem	7
pH após a lavagem	7
Densidade aparente ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	0,5166

Os parâmetros expostos pela Tabela 10 para o carvão ativado variam consideravelmente de acordo com a sua origem e o tipo de ativação. Mesmo sendo de origem vegetal, o tipo de precursor vegetal será de grande importância. O carvão ativado utilizado (Carbomafra) foi ativado fisicamente e teve como precursor a madeira de eucalipto. Para comparar os resultados obtidos na Tabela 10, tem-se a Tabela 11 mostrando os parâmetros de carvões ativados fisicamente com precursores diversos:

Tabela 11 – Parâmetros estruturais de carvões de origem vegetal distinta ativados fisicamente (GONÇALVES et al., 2006; JR et al., 2007; MARTINS; DINIZ; STAHL, 2007; FERNANDES, 2011; NOBRE et al., 2015 - Adaptado)

Origem	Forma de ativação	Área BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Área de microporos ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Área Langmuir ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio poroso (Å)	Volume microporoso ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
Bainha da palmeira de Manila	Micro-ondas	590	740	756	19,8	0,27
Endocarpo do coco da baía	Micro-ondas	806	1025	992	17,4	0,34
Casca de arroz	Térmica	450	---	---	15,6	0,24
Serragem de maçaranduba	Térmica	697	---	---	---	0,62
Serragem de eucalipto	Térmica	305	---	---	30,0	0,15
Bagaço de cana-de-açúcar	Térmica	310	---	---	35,8	0,17

Portanto, a partir do exposto pelas Tabela 10 e 11, verificou-se que o carvão ativado comercial usado neste estudo possui propriedades satisfatórias para o uso em processos adsorptivos, possuindo uma elevada área superficial, um volume microporoso e um diâmetro médio poroso compatíveis com os exemplos citados. Verifica-se também que o carvão ativado utilizado neste estudo, Tabela 10, possui maiores área BET e volume microporoso do que o carvão de mesmo precursor vegetal (serragem de eucalipto), Tabela 11.

6.2 VARREDURA DA FASE OLEOSA E DA FASE SOLVENTE

A varredura foi realizada no espectrofotômetro UV-Vis U2M – QUIMIS de modo a investigar e comprovar se o comprimento de onda descrito por CURBELO (2002) é, de fato, o ideal para a detecção do querosene em clorofórmio nas amostras deste trabalho. As Figuras 15 e 16 mostram os resultados obtidos com a varredura:

Figura 15 – Varredura do clorofórmio e do querosene entre os comprimentos de onda 190 nm e 300 nm

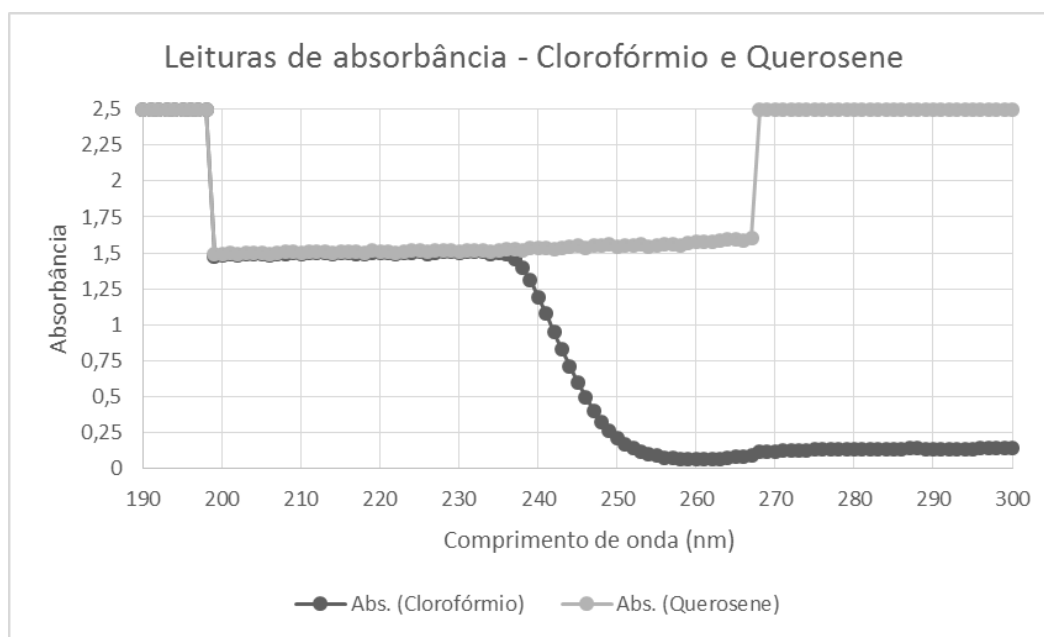
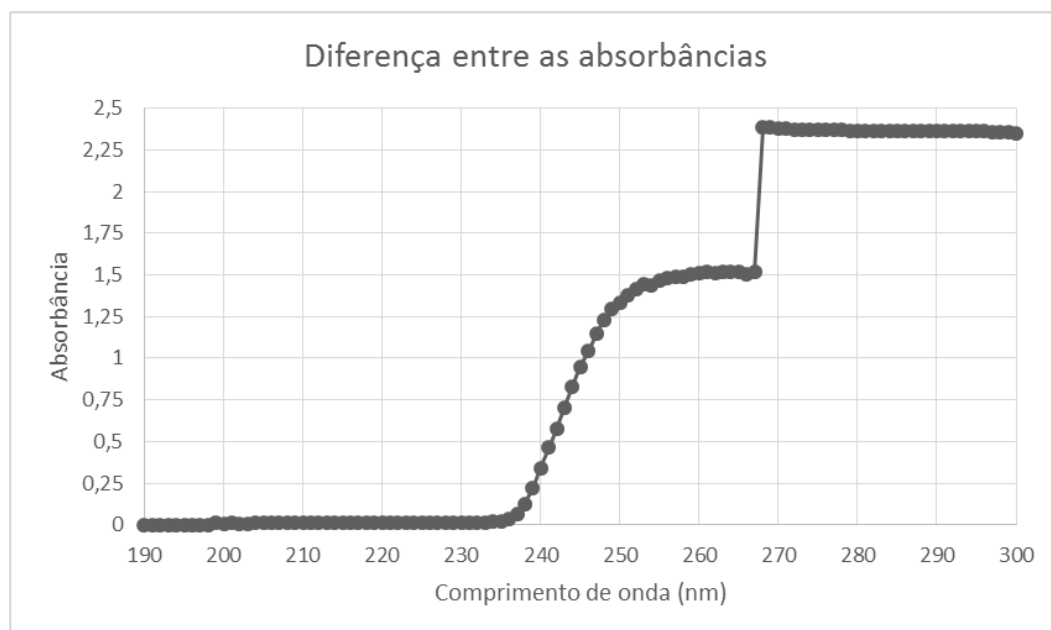


Figura 16 – Diferença em módulo dos valores de absorbância para o clorofórmio e o querosene



Na Figura 15, tem-se os valores das absorbâncias para o clorofórmio e o querosene utilizados neste trabalho. A partir destes dados, gerou-se a Figura 16, que mostra a diferença, em módulo, das absorbâncias dos dois compostos investigados em cada comprimento de onda.

Portanto, verificou-se que a região ideal de análise está próximo à 260 nm. Isto se dá pelo fato de a maior diferença entre as absorbâncias dos componentes analisados estar compreendido entre 258 nm e 268 nm, ou seja, nesta região tem-se uma mínima interação à radiação por parte do clorofórmio e uma máxima interação à radiação por parte do querosene.

A partir do comprimento de onda de 268 nm tem-se um comportamento atípico para as substâncias em questão. A absorbância do querosene aumenta abruptamente, atingindo o limite do equipamento, enquanto que o clorofórmio continua com valores baixos.

De acordo com CURBELO (2002), o comprimento de onda correspondente a 260 nm está contido na faixa de interação de ligações C-H dos compostos aromáticos com a radiação emitida, o que justifica a máxima diferença entre as absorbâncias do querosene comercial e do clorofórmio P. A..

6.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A metodologia utilizada para detectar a quantidade de óleo remanescente após o experimento de banho finito não foi capaz de fornecer resultados confiáveis para o bagaço de cana-de-açúcar. Mesmo após seguidas lavagens, o mesmo ainda deixava componentes em

solução, de modo que a leitura no espectrofotômetro UV-Vis era afetada, pois esses componentes orgânicos também foram extraídos pelo clorofórmio. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar pode ser encarada como uma proposta futura de estudos e avaliações na remoção de óleo em meio aquoso, utilizando-se de outras ferramentas analíticas para a quantificação do teor de óleos e graxas.

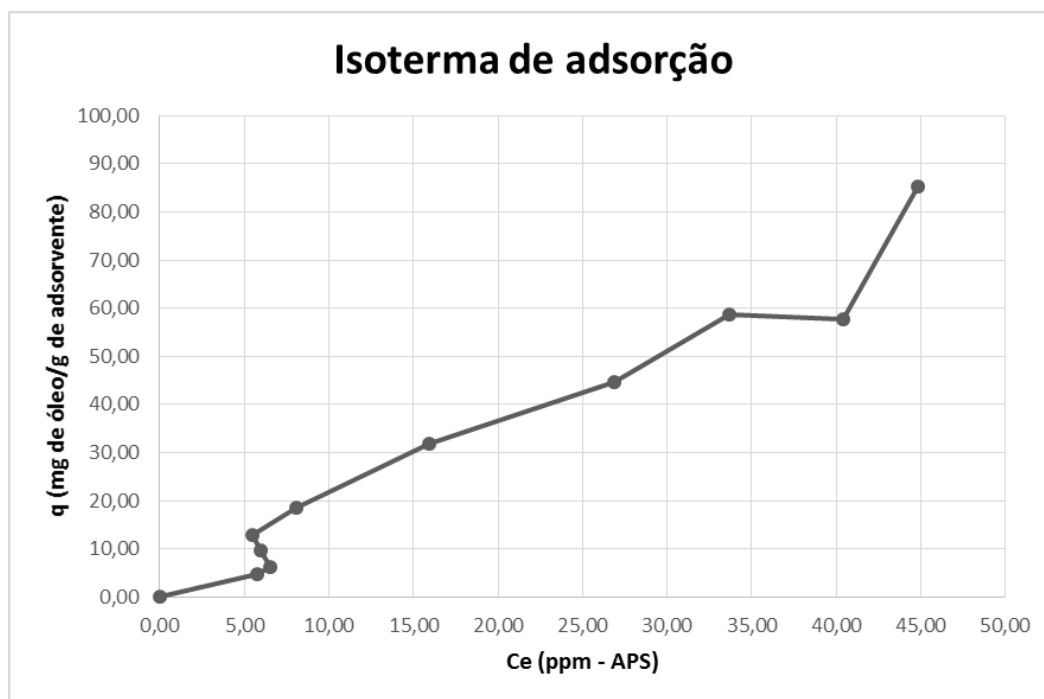
A Figura 17 mostra a interferência causada a medida que se aumentou a massa de bagaço utilizada. Enquanto que as amostras com menores massas estavam com o aspecto visual esperado, a amostra contendo a maior quantidade de bagaço apresentou-se levemente amarronzada, o que indicou uma possível extração de compostos contidos no bagaço de cana-de-açúcar.

Figura 17 – Interferência analítica causada pelo bagaço de cana-de-açúcar ao aumentar a massa utilizada, da esquerda para a direita



Apesar de não conseguir obter as leituras de absorbância para o bagaço de cana-de-açúcar, os resultados para o carvão ativado comercial foram representativos e não apresentaram interferências nas leituras de absorbância. Com isso, os modelos adsorptivos de Langmuir e de Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, de modo a investigar qual modelo melhor representa o sistema estudado e se os parâmetros estimados são estatisticamente significativos. A Figura 18 mostra a isoterma obtida à 25 °C:

Figura 18 – Isoterma de adsorção obtida entre o carvão ativado e a água produzida sintética



O ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich foram realizados a partir de uma regressão não-linear pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) com um nível de confiança de 95 %. O procedimento estatístico foi feito através do software Statistica 7.0. Os valores obtidos nas estimativas das constantes foram corroborados a partir de uma planilha montada no software Microsoft Excel.

Para o modelo de Langmuir, tem-se os seguintes valores para os parâmetros “ K_L ” e “ q_m ”, que são, respectivamente, a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação adsorbato-adsorvente e a constante que representa a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida:

Tabela 12 – Valores dos parâmetros “ K_L ” e “ q_m ” obtidos a partir da regressão não-linear

Parâmetro	Valor estimado	Erro padrão	Valor-p	Limite inferior	Limite superior
K_L	0,00046	0,00484	0,9261	-0,0105	0,0114
q_m (mg.g ⁻¹)	3768,02	37668	0,9225	-81444	88980
R^2	0,9796				

A Tabela 12 mostra que o processo adsorativo não segue o modelo de Langmuir, pois, apesar de apresentar um bom ajuste (R^2), as constantes obtidas pela regressão não são

estatisticamente significativas. Chegou-se a essa conclusão pelo fato de os valores-p de ambas as constantes serem maiores do que o nível de significância adotado ($\alpha = 0,05$).

Para o modelo de Freundlich, as constantes a serem determinadas são “ K_F ” e “ n ”, que são, respectivamente, as constantes empíricas indicadoras da capacidade e da intensidade da energia de adsorção, como mostra a Tabela 13:

Tabela 13 – Valores dos parâmetros “ K_F ” e “ n ” obtidos a partir da regressão não-linear

Parâmetro	Valor estimado	Erro padrão	Valor-p	Limite inferior	Limite superior
K_F	1,7250	0,6880	0,0335	0,1687	3,2814
n	1,0024	0,1123	0,00001	0,7484	1,2564
R^2	0,9960				

O ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais foi melhor do que o apresentado por Langmuir. Porém, para poder afirmar que o modelo de Freundlich é, de fato, representativo, observou-se que ambos os coeficientes “ K_F ” e “ n ” foram representativos. O valor da constante “ n ” entre 1 e 10 indica um processo adsorptivo favorável.

OKIEL, EL-SAYED e EL-KADY (2011) mostraram que, para o sistema APS-carvão ativado em pó, o melhor ajuste se deu pelo modelo de Freundlich. Os valores das constantes “ K_F ” e “ n ” foram iguais a 10,39 e a 1,51. Para OLIVEIRA *et al.* (2014), com o sistema APS-carvão ativado em pó, tanto o modelo de Langmuir quanto o modelo de Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais, apesar de não ter havido uma investigação da representatividade das regressões realizadas. Os valores de “ K_F ” e “ n ” foram, respectivamente, 9,75 e 1,75.

Os valores das constantes “ K_F ” e “ n ” foram menores do que os reportados em trabalhos anteriores. Além da diferença intrínseca à origem vegetal dos carvões ativados e ao método de ativação, o carvão ativado adotado neste trabalho possuía um diâmetro médio de partícula de 3,0 mm, ou seja, um diâmetro médio maior do que os carvões utilizados nos trabalhos supracitados. Isso pode acarretar em dificuldades no mecanismo de transferência de massa no interior da partícula, apesar do tempo longo de experimento (5 horas).

6.4 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

6.4.1 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA DE RUPTURA

O experimento em leito fixo teve como principal objetivo obter a curva de ruptura característica para o sistema água produzida sintética-carvão ativado comercial a partir dos parâmetros experimentais adotados, expostos pela Tabela 7. A Figura 19 mostra a curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Volume Tratado” e a Figura 20 mostra a curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Tempo”:

Figura 19 – Curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Volume Tratado”

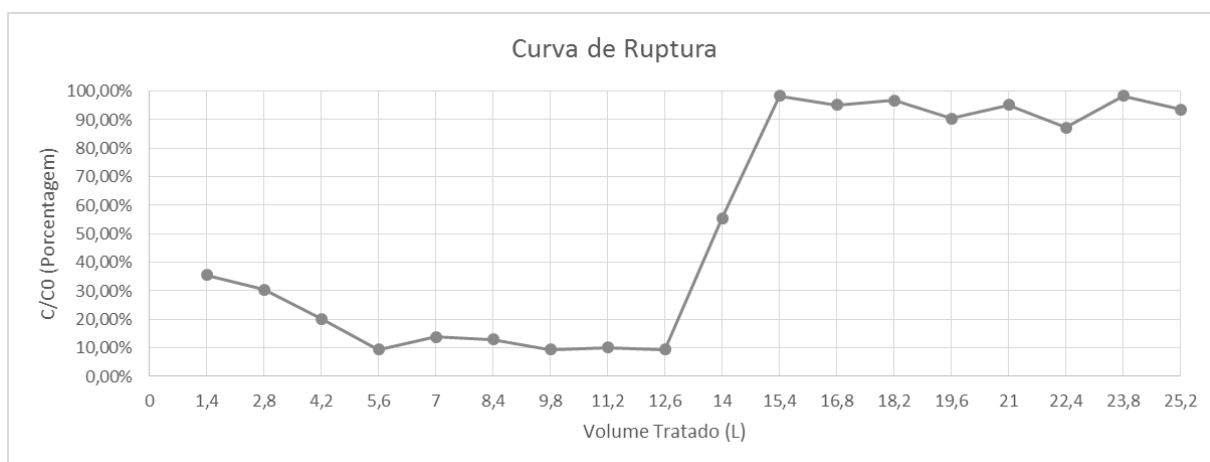
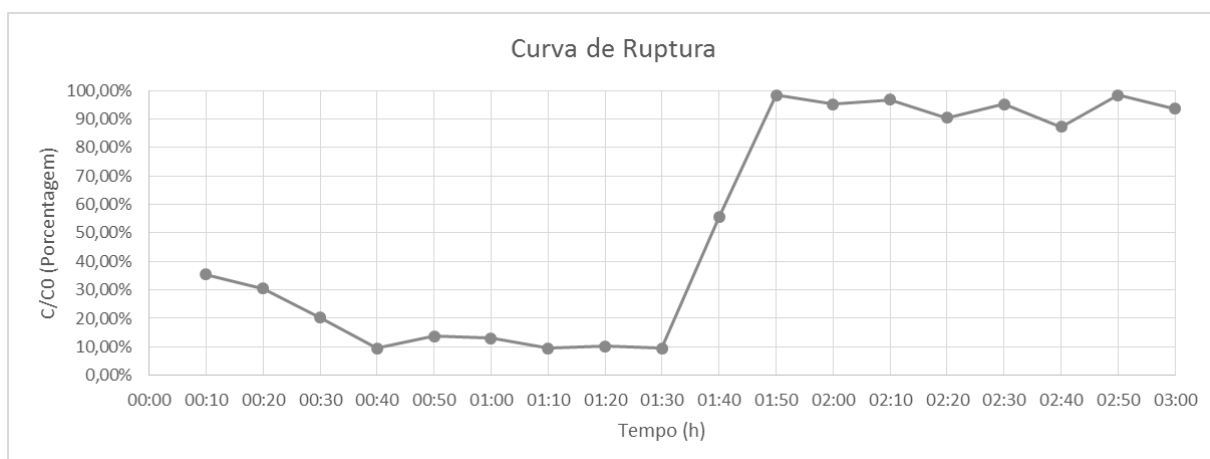


Figura 20 – Curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Tempo”



O formato da curva de ruptura exposta pelas Figuras 19 e 20 segue o que comumente é reportado para sistemas favoráveis ao processo adsorptivo. O formato em “S” é tido como padrão

na obtenção desses tipos de curva, onde apenas uma classe de componentes é adsorvida pelo adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; LING et al., 2016).

As Figuras 19 e 20 mostram que a remoção contínua de óleo até a ruptura foi de aproximadamente 90 %. O ponto de ruptura foi fixado no ponto $C/C_0 = 30$ %, ou seja, a operação da coluna na prática deve ser interrompida quando a remoção de óleo for igual ou menor do que 70 %.

Graficamente, observou-se que os volumes de ruptura e de exaustão “ V_{RUP} ” e “ V_{SAT} ” foram, respectivamente, 13,5 L e 15,5 L. Já o tempo de ruptura “ t_b ” foi de 1,55 h. A partir desses valores e dos aspectos operacionais da coluna, Tabela 7, calculou-se os parâmetros “LUB” (porcentagem de leito não utilizada), “ q_{COL} ” (capacidade adsortiva da coluna), “ t_{RES} ” (tempo de contato), “ t^* ” (tempo de ruptura ideal) e “ M_{COL} ” (taxa de consumo de carvão por dia de operação), como mostra a Tabela 14:

Tabela 14 – Parâmetros calculados a partir das informações coletadas da curva de ruptura

LUB (%)	q_{COL} (mg/g)	t_{RES} (s)
12,90	442,34	6,40
t^* (h)	M_{COL} (kg/dia)	
1,78	0,122	

A capacidade adsortiva calculada na condição de equilíbrio pela isoterma de Freundlich, a qual obteve-se constantes estatisticamente significativas, foi igual a 389,06 mg de óleo/g de carvão. A capacidade adsortiva da coluna “ q_{COL} ” foi de 442,34 mg de óleo/g de carvão. A proximidade destes valores garante uma coerência em relação ao fenômeno de transferência de massa ocorrido para o sistema estudado. Consequentemente, essa proximidade valida os dados de equilíbrio e a curva de ruptura descrita pelas Figuras 19 e 20.

6.4.2 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DOS MODELOS MATEMÁTICOS

A partir dos pontos contidos na região de saturação do adsorvente na coluna, calculou-se os parâmetros intrínsecos aos modelos de Thomas e de Yoon-Nelson a partir de regressões não-lineares das Equações 8 e 9. Utilizou-se o método dos mínimos quadrados (MMQ) com um nível de confiança de 95 %. O software utilizado foi o Statistica 7.0. A Tabela 15 mostra os valores obtidos:

Tabela 15 – Parâmetros estipulados para os modelos matemáticos estudados

Modelo	K	q _{MOD} (mg/g)	τ (h)	R ²
Thomas	0,0728 [L.mg ⁻¹ .h ⁻¹]	410,30	----	0,997
Yoon-Nelson	16,6276 [h ⁻¹]	410,28	1,65	0,998

Após uma investigação da representatividade estatística, verificou-se que as constantes “K” inerentes a cada modelo não são representativas, enquanto que as capacidades adsorptivas “q_{MOD}” e o tempo para a colunar atingir 50 % da saturação “τ” foram estatisticamente significativos. Os modelos se ajustaram bem aos pontos experimentais, obtendo-se valores para “R²” muito próximos da unidade.

Verificou-se que os valores das capacidades adsorptivas obtidas pelos modelos em questão foram valores muito próximos. Isto se dá pelo fato de os modelos de Thomas e de Yoon-Nelson serem matematicamente iguais, diferindo apenas no significado das constantes envolvidas. É importante destacar que os valores das capacidades adsorptivas preditas pelos modelos (q_{TH} e q_{YN}) estão próximos dos valores obtidos pela isoterma de Freundlich (q_{FR}) e pela curva de ruptura (q_{COL}), como mostra a Tabela 16:

Tabela 16 – Valores obtidos para as capacidades adsorptivas da coluna, da isoterma e dos modelos cinéticos, em mg de óleo/g de carvão

q _{col}	q _{FR}	q _{TH}	q _{YN}
442,34	389,06	410,30	410,28

Isso mostra uma coerência entre os dados teóricos e experimentais com relação às capacidades adsorptivas “q”.

Com os parâmetros estipulados, os modelos podem ser usados para a predição do comportamento da curva de ruptura em condições de operação distintas das utilizadas no experimento deste estudo.

6.5 COMPARAÇÃO DO SISTEMA EM BATELADA E EM COLUNA

A comparação entre os dois princípios de operação é importante para comprovar qual conformação apresenta uma menor taxa de consumo diária de carvão para uma mesma carga orgânica diária. Para o sistema em batelada, calculou-se a taxa de consumo de carvão para um único tanque e para dois tanques em série a partir das informações de equilíbrio do sistema,

como exposto no tópico 5.8. A determinação da concentração final do efluente tratado foi feita tomando como base os resultados experimentais obtidos na saída da coluna.

A estimativa da concentração intermediária “ C_{12} ”, que representa a concentração de saída do primeiro tanque para a entrada do segundo tanque, foi determinada de modo a se minimizar a taxa de consumo de carvão diária para o sistema proposto de dois tanques em série. Portanto, “ C_{12} ” é um valor imposto ao sistema idealizado, de modo que a taxa de consumo diária de carvão seja a menor possível. A Tabela 17 mostra os valores obtidos em batelada comparados com o valor obtido em coluna:

Tabela 17 – Comparação das taxas de consumo de carvão entre os sistemas em batelada e em coluna

Tipo de Sistema	C_0 (mg/L)	C_{12} (mg/L)	C_{fin} (mg/L)	Vol. Processado (L/dia)	Carga Org. (mg/dia)	Taxa de cons. de carvão (kg/dia)
1 Tanque	228,5	----	22,85	209,09	$4,29 \times 10^4$	1,10
2 Tanques	228,5	80	22,85			0,533
Coluna	228,5	----	22,85			0,122

A Tabela 17 mostra que o sistema em coluna utilizaria 11,1 % da quantidade diária de carvão se comparado com o processo em batelada em um único tanque. Se comparado com o sistema com dois tanques em série, o sistema em coluna utilizaria 22,9 % da quantidade diária de carvão.

Além da economia operacional impulsionada pela quantidade menor de adsorvente utilizada, o custo de construção e o espaço ocupado de uma coluna de adsorção de leito fixo seria menor do que o de dois tanques em série, cada um com uma unidade de potência adequada para promover o íntimo contato da fase fluida com o adsorvente. Portanto, o sistema contínuo em coluna de leito fixo possui vantagens econômicas e operacionais, de modo que deva ser preterido para este tipo de aplicação e para um aumento de escala.

6.6 AUMENTO DE ESCALA

A partir dos resultados obtidos em coluna, três propostas de aumento de escala foram feitas usando dois métodos distintos. Para todos os métodos, a velocidade superficial “ μ_0 ” foi mantida constante e o volume de efluente tratado foi estipulado em 1000 L/dia, que é um volume satisfatório para uma operação em escala piloto.

Na primeira proposição houve a manutenção do tempo de contato “ t_{res} ” e na segunda proposição houve a manutenção da proporção geométrica “ h/D ” entre a escala de laboratório e o aumento de escala (BISIO; KABEL, 1985). Na terceira proposição houve a estipulação da proporção geométrica $h/D = 20$, de modo a garantir que o processo de adsorção ocorra isotermicamente ao longo do leito, como sugerem CRITTENDEN e THOMAS (1998).

Com a manutenção da velocidade superficial para todas as proposições, os aspectos relacionados à vazão volumétrica “ Q ”, à área da seção transversal “ A_T ”, ao diâmetro interno da coluna “ D_{SP} ” e à taxa de consumo diária de carvão “ M ” serão conservados nas três proposições. A Tabela 18 mostra os valores calculados para essas grandezas:

Tabela 18 – Parâmetros comuns às propostas de aumento de escala

Q (L/dia)	A_T (cm²)	D_{SP} (cm)	M (kg/dia)
1000	38,47	7,00	0,58

6.6.1 CRITÉRIO DO TEMPO DE CONTATO

A manutenção do tempo de contato proposta por BISIO e KABEL (1985) tem como principal característica a conservação da curva de ruptura “ C/C_0 ” versus “Tempo” obtida em menor escala. Com isso, o tempo de ruptura “ t_b ” obtido também será o mesmo, assim como a altura do leito na coluna “ h ”. Na prática, há um aumento apenas do diâmetro da coluna “ D_{SP} ” de maneira que a velocidade superficial “ μ_0 ” seja a mesma para o novo volume de efluente a ser tratado.

A partir dessas considerações, calculou-se a proporção geométrica “ h_{SP}/D_{SP} ”, a massa total de carvão utilizada por ciclo “ m_{CICLO} ” e o volume de efluente tratado por ciclo “ V_{CICLO} ”, como mostra a Tabela 19:

Tabela 19 – Proposição para o aumento de escala mantendo o tempo de contato

h_{SP}/D_{SP}	m_{CICLO} (g)	V_{CICLO} (L)
0,27	38,30	64,57

Ao observar os parâmetros e os resultados do experimento em menor escala, verifica-se que esta não é a melhor proposta para o aumento de escala. O fato da razão “ h/D ” ser um valor pequeno faz com que a coluna não opere isotermicamente (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Além disso, o tempo de contato do experimento em bancada foi muito pequeno, o que não garante uma taxa transferência de massa adequada para um aumento de escala (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Outro fator que chama a atenção é a quantidade de ciclos que a coluna deverá fazer por dia de operação. Como há uma rápida saturação, devido à conservação do tempo de ruptura, a operação nessas condições é dificultada.

6.6.2 CRITÉRIO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA

A manutenção da proporção geométrica “ h/D ” também foi proposta por BISIO e KABEL (1985) e tem como principal objetivo manter as propriedades fluidodinâmicas da operação em coluna. Com o cálculo da razão “ h/D ”, calculou-se a nova altura “ h_{SP} ” do leito, a massa total de carvão utilizada por ciclo “ m_{CICLO} ”, o tempo de ruptura “ t_b ”, o tempo de contato “ t_{RES} ” e o volume de efluente tratado por ciclo “ V_{CICLO} ”, como mostra a Tabela 20:

Tabela 20 – Proposição para o aumento de escala conservando a proporção geométrica

h/D	h_{SP} (cm)	m_{CICLO} (g)	V_{CICLO} (L)	t_b (h)	t_{RES} (s)
0,60	4,21	83,76	141,22	3,39	14,00

Essa proposição também não possui uma aplicação favorável. A altura do leito na coluna ainda é muito pequena, o que faz com que o tempo de contato ainda fique na ordem de segundos, o que não é interessante se tratando de taxa de transferência de massa. Apesar da quantidade de ciclos necessárias durante um dia de funcionamento ter diminuído, já que houve um aumento do tempo de ruptura, esse aspecto ainda dificulta a aplicação deste conceito geométrico.

6.6.3 CRITÉRIO DA ALTERAÇÃO DA PROPORÇÃO GEOMÉTRICA

O valor mínimo da proporção “ h/D ” para assegurar um comportamento isotérmico do processo adsorptivo é igual a 20 (CRITTENDEN; THOMAS, 1998). Com a nova proporção estipulada, calculou-se a nova altura “ h_{SP} ” do leito, a massa total de carvão utilizada por ciclo “ m_{CICLO} ”, o tempo de ruptura “ t_b ”, o tempo de contato “ t_{RES} ” e o volume de efluente tratado por ciclo “ V_{CICLO} ”, como mostra a Tabela 21:

Tabela 21 – Proposição para o aumento de escala alterando a proporção geométrica

h_{SP}/D_{SP}	h_{SP} (cm)	m_{CICLO} (kg)	V_{CICLO} (L)	t_b (dias)	t_{RES} (min)
20,0	139,97	2,78	4689,53	4,69	7,75

Portanto, tem-se agora valores de operação da coluna favoráveis a sua implementação. O ciclo de operação passou da ordem de horas para dias, o tempo de contato está dentro da faixa recomendada por alguns autores, que estipulam um tempo mínimo de contato de 6 minutos, e a massa de carvão a ser utilizada é pequena se comparado com o volume total que essa massa é capaz de tratar (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Esta terceira proposição foi a mais indicada para o aumento de escala proposto, saindo da escala em laboratório para uma escala piloto. Para verificar a capacidade de predição deste aumento de escala, uma planta piloto necessitaria ser montada de modo a manter os parâmetros operacionais sugeridos neste trabalho, como diâmetro médio de partícula do adsorvente e a velocidade superficial do processo em menor escala.

7. CONCLUSÃO

- A metodologia de análise empregada na determinação do teor de óleos e graxas não foi satisfatória nos experimentos em que se utilizou o bagaço de cana-de-açúcar. Para o carvão ativado comercial não houveram problemas;
- Os dados experimentais de equilíbrio para o sistema água produzida sintética-carvão ativado comercial foram bem representados pelo modelo de adsorção de Freundlich;
- A capacidade adsortiva calculada pela curva de ruptura “ q_{COL} ” e pela isoterma de Freundlich “ q_{FR} ” apresentaram valores próximos, o que indicou uma coerência em relação ao fenômeno de transferência de massa ocorrido nos sistemas, validando, assim, os dados de equilíbrio e a curva de ruptura;
- Os modelos cinéticos de Thomas e Yoon-Nelson representaram satisfatoriamente a região de ruptura para o sistema estudado, pois observou-se uma proximidade entre os valores da capacidade adsortiva predita pelos modelos “ q_{MOD} ” e da capacidade adsortiva calculada pela coluna “ q_{COL} ” e pela isoterma de Freundlich “ q_{FR} ”;
- No processo em leito fixo foram alcançados percentuais de remoção na ordem de 90 % do óleo presente na água produzida;
- O sistema de adsorção em coluna se mostrou mais eficiente do que o sistema em batelada, de modo que a taxa de consumo de carvão foi 5 vezes maior para um arranjo de dois tanques em série em comparação ao sistema de leito fixo;
- O estudo de aumento de escala permitiu definir valores dos parâmetros essenciais para o funcionamento da coluna, como a razão altura do leito-diâmetro da coluna, velocidade superficial e tempo de contato, garantindo, assim, uma operação isotérmica e uma transferência de massa eficiente;

8. REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. A.; AHMAD PUAD, N. A.; BELLO, O. S. **Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Synthetic Dye Removal Using Pomegranate Peel Activated Carbon Prepared by Microwave-Induced KOH Activation**. Water Resources and Industry, v. 6, p. 18–35, 2014.
- AL-MAAMARI, R.; SUEYOSHI, M. **Flotation Filtration and Adsorption Pilot Trials for Oilfield Produced Water Treatment**. Oil and Gas Facilities, n. April, p. 56–64, 2012.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. **Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review**. Bioresource Technology, v. 101, n. 13, p. 4851–4861, 2010.
- ARAÚJO, D. A. **Síntese do bio-óleo através de desoxigenação catalítica de ácidos graxos e derivados com catalisadores pd/c**. Trabalho Final de Curso. UFPB, 2015.
- ARAÚJO, W.; SOBRINHO, N. A. **Influência Das Propriedades Físicas E Químicas de Solos Intemperizados Na Adsorção de Chumbo, Cobre E Zinco**. Floresta e Ambiente, v. 7, n. 1, p. 167–180, 2000.
- ARPEL. Disposal and treatment of produced water. n. 91, 2005.
- BALAT, M. **Production of Bioethanol from Lignocellulosic Materials via the Biochemical Pathway: A Review**. Energy Conversion and Management, v. 52, n. 2, p. 858–875, 2011.
- BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. **An Overview of the Modification Methods of Activated Carbon for Its Water Treatment Applications**. Chemical Engineering Journal, v. 219, p. 499–511, 2013.
- BINOD, P.; SATYANAGALAKSHMI, K.; SINDHU, R.; JANU, K. U.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. **Short Duration Microwave Assisted Pretreatment Enhances the Enzymatic Saccharification and Fermentable Sugar Yield from Sugarcane Bagasse**. Renewable Energy, v. 37, n. 1, p. 109–116, 2012.
- BISIO, A.; KABEL, R. L. **Scaleup of chemical process: conversion from laboratory scale tests to successful comercial size design**. 1^a ed. 1985.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. Dissertação de Mestrado. UTFPR, 2015.

BONI, H. T. **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos**. Dissertação de Mestrado. UFSC, 2012.

BORGES, R. M.; MINILLO, A.; LEMOS, E. G. de M.; PRADO, H. F. A. do; TANGERINO, E. P.; BORGES, R. M.; MINILLO, A.; LEMOS, E. G. de M.; PRADO, H. F. A. do; TANGERINO, E. P. **Uso de Filtros de Carvão Ativado Granular Associado a Microrganismos Para Remoção de Fármacos No Tratamento de Água de Abastecimento**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, p. 709–720, 2016.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação de Mestrado. UFU, 2006.

BRASILEIRO, I. M. N.; VILAR, E. O.; TONHOLO, E. B. C. J. **Eletrooxidação Do Fenol Presente Em Águas de Produção de Campos de Petróleo**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, n. 3, 2005.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. UFPR, 2013.

CARVALHO, P. C. de A. P. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo - filtração, adsorção e foto-fenton**. Tese de Doutorado. UFRN, 2016.

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: in fenômenos de superfície**. 3ª ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978.

CHEN, C.; WEI, L.; GUO, X.; GUO, S.; YAN, G. **Investigation of Heavy Oil Refinery Wastewater Treatment by Integrated Ozone and Activated Carbon -Supported Manganese Oxides**. Fuel Processing Technology, v. 124, p. 165–173, 2014.

CONAMA. **Resolução n 357, 18 de março de 2005**.

CONAMA. **Resolução n 393, 8 de agosto de 2007**.

CONAMA. **Resolução n 430, 13 de maio de 2011**.

CORRALES, R. C. N. R.; MENDES, F. M.; PERRONE, C.; SANT'ANNA, C.; DE SOUZA,

W.; ABUD, Y.; BON, E. P. D. S.; FERREIRA-LEITÃO, V. **Structural Evaluation of Sugar Cane Bagasse Steam Pretreated in the Presence of CO₂ and SO₂**. *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, n. 1, p. 36, 2012.

COSSICH, E. S. **Biossorção de cromo(iii) pela biomassa da alga marinha sargassum sp.** Tese de Doutorado. UNICAMP, 2000.

COSTA, M. T.; QUINTELA, D. U.; PEITER, A. S.; MEILI, L.; LUIS, J.; MARINHO, G.; HELENA, S.; CARVALHO, V.; BARTIRA, F.; ALMEIDA, S. **Estudo Da Cinética Da Adsorção No Tratamento de Água de Produção de Petróleo Utilizando Bagacilho Como Agente Adsorvente**. *Revista de Ciências Exatas*, v. 33, p. 53–61, 2014.

COSTA, S. S. J. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (coccus nucifera) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. Dissertação de Mestrado. UFPB, 2014.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de cálcio (ii) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais**. Tese de Doutorado. UFPB, 2009.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption technology & design**. 1^a ed. Butterworth-Heinemann, 1998.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado. UFRN, 2002.

DABROWSKI, A. **Adsorption: From Theory to Practice**. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - aplicações e preparação de amostras - materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1^a Ed. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

EL-GENDY, N. S.; NASSAR, H. N. **Study on the Effectiveness of Spent Waste Sugarcane Bagasse for Adsorption of Different Petroleum Hydrocarbons Water Pollutants: Kinetic and Equilibrium Isotherm**. *Desalination and Water Treatment*, v. 1004598, p. 1–15, 2015.

EL-NAAS, M. H.; ALHAIJA, M. A.; AL-ZUHAIR, S. **Evaluation of an Activated Carbon Packed Bed for the Adsorption of Phenols from Petroleum Refinery Wastewater**.

Environmental Science and Pollution Research, 2017.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. **The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 280, n. 2, p. 309–314, 2004.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. **Review of Technologies for Oil and Gas Produced Water Treatment**. Journal of Hazardous Materials, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.

FAO. Food and Agricultural commodities production. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. 1^a Ed. ed. v. 1

FERNANDES, J. S. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis**. Dissertação de Mestrado. UFPB, 2011.

FERREIRA, B. H. **Estudo dos processos de tratamento de água produzida de petróleo**. Trabalho Final de Curso. UFRN, 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation**. Bioresource Technology. 2011.

FREITAS, M. a S.; JÚNIOR, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. **Preparation and Characterization of Chemically Activated Carbon from Rice Hulls**. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese de Doutorado. UFRN, 2007.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. Dissertação de Mestrado. 2009.

GONÇALVES, C.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; SOUSA, C. De. **Produção de Carvão Ativado a Partir de Bagaço E Melaço de Cana-de-Açúcar**. Acta Sci. Technol., v. 28, p. 21–27, 2006.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para**

aplicações em processos de descontaminação ambiental. Tese de Doutorado. UFLA, 2008.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SALEH, T. A.; SIDDIQUI, M. N.; AGARWAL, S. **Chromium Removal from Water by Activated Carbon Developed from Waste Rubber Tires.** Environmental Science and Pollution Research, v. 20, n. 3, p. 1261–1268, 2013.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e tretilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de pb (ii), cd (ii), cr (vi) e cu (ii).** Dissertação de Mestrado. UFOP, 2007.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A. **Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon: Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment.** InTech, p. 100, 2012.

HERNÁNDEZ-SALAS, J. M.; VILLA-RAMÍREZ, M. S.; VELOZ-RENDÓN, J. S.; RIVERA-HERNÁNDEZ, K. N.; GONZÁLEZ-CÉSAR, R. a.; PLASCENCIA-ESPINOSA, M. a.; TREJO-ESTRADA, S. R. **Comparative Hydrolysis and Fermentation of Sugarcane and Agave Bagasse.** Bioresource Technology, v. 100, p. 1238–1245, 2009.

IBGE. **Brasil - Banco de Dados de Países.** Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. **Produced Water Treatment Technologies.** International Journal of Low-Carbon Technologies, p. 1–21, 2013.

KARNIB, M.; KABBANI, A.; HOLAIL, H.; OLAMA, Z. **Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite.** Energy Procedia, v. 50, p. 113–120, 2014.

KLOCK, U.; DE MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. a.; DE ANDRADE, A. S. **Química da madeira.** 3ª Edição ed. Curitiba: UFPR, 2005.

LANGMUIR, I. **The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum.** Journal of the American Chemical Society, v. 40, n. 1914, p. 1361–1403, 1918.

LEVAN, M. D.; CARTA, G.; YON, C. M. **Section 16: adsorption and ion exchange.** 8ª ed. McGraw-Hill, 2007.

LI, Y.; DU, Q.; LIU, T.; PENG, X.; WANG, J.; SUN, J.; WANG, Y.; WU, S.; WANG, Z.; XIA, Y.; XIA, L. **Comparative Study of Methylene Blue Dye Adsorption onto Activated Carbon, Graphene Oxide, and Carbon Nanotubes**. Chemical Engineering Research and Design, v. 91, n. 2, p. 361–368, 2013.

LIMA, T. M. **Estudo energético do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar**. Dissertação de Mestrado. UNESP, 2011.

LING, C. P.; AI, I.; TAN, W.; LIK, L.; LIM, P. **Fixed-Bed Column Study for Adsorption of Cadmium on Oil Palm Shell-Derived Activated Carbon**. v. 3, n. 2, p. 60–71, 2016.

MAGALHÃES, R. R. **Avaliação do uso de bagaço de cana-de-açúcar como bioadsorvente na remoção do óleo da água produzida**. Trabalho Final de Curso. UFPB, 2016.

MAPA. **Cana-de-açúcar**. Disponível em:
<<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>.

MARTÍNEZ-NODAL, P. de la C.; RODRÍGUEZ RICO, I.; ESPERANZA PÉREZ, G.; LEIVA MAS, J. **Caracterización Y Evaluación Del Bagazo de Caña de Azúcar Como Biosorbente de Hidrocarburos**. Afinidad LXXI, v. 565, n. 53, p. 57–62, 2014.

MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A. **Caracterização Dos Produtos Líquidos E Do Carvão Da Pirólise de Serragem de Eucalipto**. Química Nova, v. 30, n. 4, p. 873–878, 2007.

MAZAHARI, H.; GHAEDI, M.; HAJATI, S.; DASHTIAN, K.; PURKAIT, M. K. **Simultaneous Removal of Methylene Blue and Pb 2+ Ions Using Ruthenium Nanoparticle-Loaded Activated Carbon: Response Surface Methodology**. RSC Adv., v. 5, n. 101, p. 83427–83435, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5ª Edição ed. 1993.

MCKAY, G.; BINO, M. J.; ALTAMEMI, A. R. **The Adsorption of Various Pollutants from Aqueous Solutions on to Activated Carbon**. Water Research, v. 19, n. 4, p. 491–495, Jan. 1985.

MELO, D.; BOTARO, V. R.; PEREIRA, R.; GIL, D. F.; FRE, L. **Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Chemically Modified Sugarcane Bagasse**. v.

98, p. 1291–1297, 2007.

MELO, R. R.; MORAIS, C.; SANTOS, F. K. G.; LEITE, R.; SANTOS, A. G. **Remoção de Querosene Na Mistura Querosene / Água , Utilizando Bagaço de Caju Quimicamente Modificado**. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento sustentável, v. 10, p. 113–117, 2015.

MENÉNDEZ, J. a.; ARENILLAS, A.; FIDALGO, B.; FERNÁNDEZ, Y.; ZUBIZARRETA, L.; CALVO, E. G.; BERMÚDEZ, J. M. **Microwave Heating Processes Involving Carbon Materials**. Fuel Processing Technology, v. 91, n. 1, p. 1–8, 2010.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN, C. U. **Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent - A Critical Review**. Bioresource Technology, v. 160, p. 191–202, 2014.

MORAIS, J. M. De. **Petróleo em águas profundas - uma história tecnológica da petrobras na exploração e produção offshore**. Boletim Técnico - Petrobrás, 2013.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. **Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste**. Dyes and Pigments, v. 54, n. 1, p. 47–58, 2002.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; MIGUEL, W.; TRUGILHO, P. F. **Caracterização Do Carvão Ativado Produzido a Partir de Serragens de Maçaranduba**. Scientia Forestalis, v. 43, p. 693–702, 2015.

NUNES, S. K. da S. **Tratamento de água de produção de petróleo visando o aproveitamento na obtenção de barrilha**. Tese de Doutorado. UFRN, 2013.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. **Treatment of Oil–water Emulsions by Adsorption onto Activated Carbon, Bentonite and Deposited Carbon**. Egyptian Journal of Petroleum, v. 20, n. 2, p. 9–15, 2011.

OLIVEIRA, L. H.; SCHERER FILHO, J. A.; DE SOUZA, U. A. A.; GUELLI, S. M. A. **Aplicação De Carvão Ativado No Tratamento Da Água Produzida Sintética Na Indústria Petroquímica**. Anais do COBEQ 2014. 2014.

OLIVEIRA, L. R. de. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. UFU, 2014.

OLIVEIRA, R. C. G. de; OLIVEIRA, M. C. K. de. **Removal of the Toxic Contaminants of the Liquid Effluents Derived From the Activity of Oil Production in the Sea**. Boletim Técnico - Petrobrás. 2013.

ORSOLETTA, G. D.; ROCHA, R. D. C. da. **Estudo Do Potencial de Remoção de Corante Em Efluente Sintético Utilizando Bagaço de Cana-de-Açúcar Por Meio de Planejamento Fatorial 2³**. SIMTEQ, v. 10, n. 1, p. 1–6, 2015.

PHILIPPINI, R. R. **Variedades híbridas de bagaço de cana-de-açúcar: caracterização química e hidrolise enzimática em condições de pré-tratamento diferenciadas**. Dissertação de Mestrado. USP, 2012.

PURI, V. P. **Effect of Crystallinity and Degree of Polymerization of Cellulose on Enzymatic Saccharification**. Biotechnology and Bioengineering, v. 26, n. 10, p. 1219–1222, 1984.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; DE RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. **Produção E Caracterização de Carvão Ativado Produzido a Partir Do Defeito Preto, Verde, Ardido (Pva) Do Café**. Quimica Nova, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, 2009.

RANA, K.; SHAH, M.; LIMBACHIYA, N. **Adsorption Of Copper Cu (2+) Metal Ion From Waste Water Using Sulphuric Acid Treated Sugarcane Bagasse as Adsorbent**. International Journal of Advanced Engineering Research and Science (IJAERS), v. 1, n. 1, p. 55–59, 2014.

RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. **Produced water: technological environmental issues and solutions**. Nova Iorque: Plenum Press, 1992.

RAYMUNDO, A. S.; ZANAROTTO, R.; BELISÁRIO, M.; GODOI, M. De. **Evaluation of Sugar-Cane Bagasse as Bioadsorbent in the Textile Wastewater Treatment Contaminated with Carcinogenic Congo Red Dye**. v. 53, n. August, p. 931–938, 2010.

RIBAS, M. C.; ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D. T.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; FERIS, L. A.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; CALVETE, T. **Comparison of a Homemade Cocoa Shell Activated Carbon with Commercial Activated**

Carbon for the Removal of Reactive Violet 5 Dye from Aqueous Solutions. Chemical Engineering Journal, v. 248, p. 315–326, 2014.

RODRIGUES, R. D. C. L. B.; ROCHA, G. J. M.; RODRIGUES, D.; FILHO, H. J. I.; FELIPE, M. D. G. a; PESSOA, A. **Scale-up of Diluted Sulfuric Acid Hydrolysis for Producing Sugarcane Bagasse Hemicellulosic Hydrolysate (SBHH).** Bioresource Technology, v. 101, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

RUTHVEN, D. **Principles of adsorption and adsorption processes.** v. 19, 1985.

SANTIAGO, R. C. **Rejeito de xisto como adsorvente para remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo.** Dissertação de Mestrado. UFRN, 2009.

SANTOS, E. G. Dos; DE ALSINA, O. L. S.; DA SILVA, F. L. H. **Desempenho de Biomassas Na Adsorção de Hidrocarbonetos Leves Em Efluentes Aquosos.** Quimica Nova, v. 30, n. 2, p. 327–331, 2007.

SANTOS, V. C. G. Dos; SOUZA, J. V. T. M. De; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAKUNSKI, D. C. **Copper Ions Adsorption from Aqueous Medium Using the Biosorbent Sugarcane Bagasse In Natura and Chemically Modified.** p. 351–359, 2011.

SEGAL, L.; CREELY, L.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. **An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer.** Textile Research Journal, v. 29, p. 786–794, 1959.

SHUKLA, A.; ZHANG, Y. H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L.; SHUKLA, S. S. **The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water.** Journal of Hazardous Materials, v. 95, n. 1–2, p. 137–152, 2002.

SILVA, F.; SILVA, R.; DA SILVA, R. **Avaliação do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente natural na remoção de corantes têxteis.** 2010.

SINDHU, R.; BINOD, P.; SATYANAGALAKSHMI, K.; JANU, K. U.; SAJNA, K. V.; KURIEN, N.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. **Formic Acid as a Potential Pretreatment Agent for the Conversion of Sugarcane Bagasse to Bioethanol.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 162, n. 8, p. 2313–2323, 2010.

SOLIMAN, E. M.; AHMED, S. a.; FADL, A. a. **Reactivity of Sugar Cane Bagasse as a**

Natural Solid Phase Extractor for Selective Removal of Fe(III) and Heavy-Metal Ions from Natural Water Samples. Arabian Journal of Chemistry, v. 4, n. 1, p. 63–70, 2011.

THOMAS, H. C. **Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System.** Journal of American Chemical Society, v. 66, p. 1664–1666, 1944.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2^a Ed. ed. Rio de Janeiro: Interciência - Petrobrás, 2004.

TIEN, C. **Adsorption calculations and modeling.** 1^a Ed. ed. Newton: Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering, 1994.

TRENTO FILHO, A. J. **Produção de cana-de-açúcar e qualidade da cachaça em morretes, pr.** Dissertação de Mestrado. UFPR, 2008.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A. da; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. da C. **Biossorção de cromo(III) Em Coluna de Leito Fixo.** Estudos Tecnológicos, v. 4, n. III, p. 88–104, 2008.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. R.; DI BERNARDO, L.; VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. R.; DI BERNARDO, L. **Predição Da Performance de Carvão Ativado Granular Para Remoção de Herbicidas Com Ensaio Em Coluna de Escala Reduzida.** Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 21, n. 2, p. 241–250, 2016.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. de C. de S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. **Produção de Carvão Ativado a Partir de Resíduos Vegetais.** Revista Jovens Pesquisadores, v. 3, n. 1, p. 156–167, 2013.

WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. **Utilização de Carvão Ativado Biológico Para O Tratamento de Água Para Consumo Humano.** Scielo, v. 21, n. 3, p. 500–91501, 2016.

XU, Z.; CAI, J.-G.; PAN, B.-C. **Mathematically Modeling Fixed-Bed Adsorption in Aqueous Systems.** Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering), v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X.

Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Coconut Shells Using Microwave Heating. Bioresource Technology, v. 101, n. 15, p. 6163–6169, 2010.

YOON, Y. H.; JAMES, N. H. **Application of Gas Adsorption Kinetics - Part I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life.** The American Industrial Hygiene Association Journal, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.

ZHAO L.; LIU, D., X. . W. **Effect of Several Factors on Peracetic Acid Pretreatment of Sugarcane Bagasse for Enzymatic Hydrolysis.** Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 82, n. May, p. 1115–1121, 2007.

9. ANEXOS

As Figuras 21, 22 e 23 mostram outras micrografias eletrônicas do bagaço de cana-de-açúcar:

Figura 21 – Micrografia da variedade RB867515 em escala micrométrica

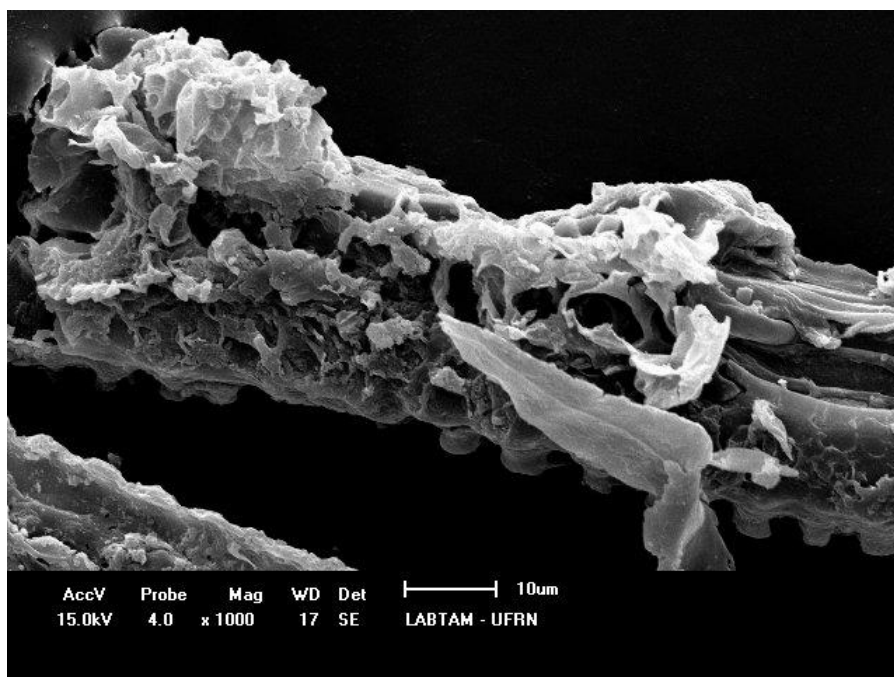


Figura 22 – Micrografia da variedade SP813250 em escala micrométrica

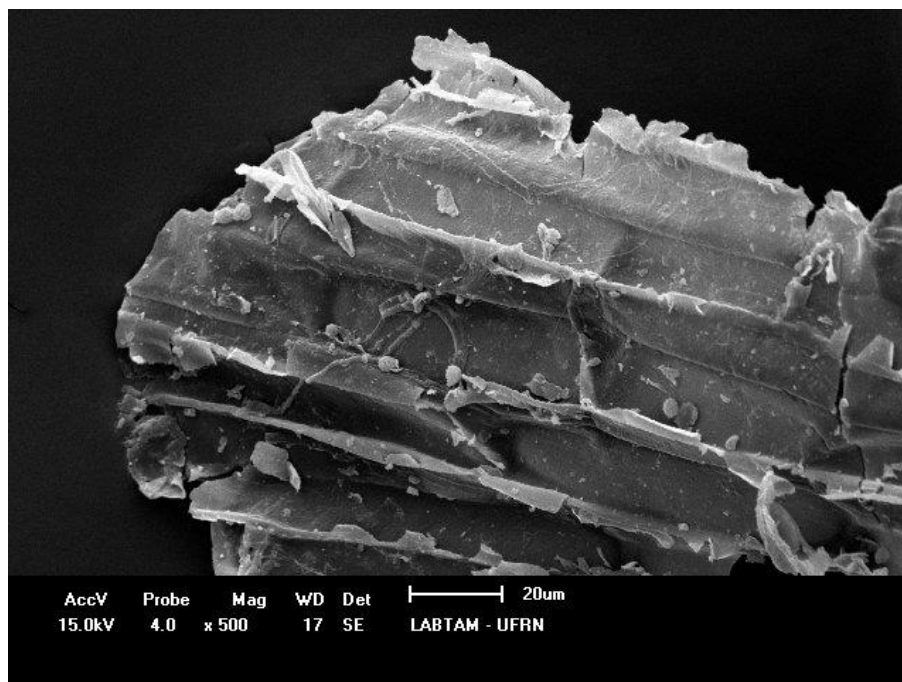
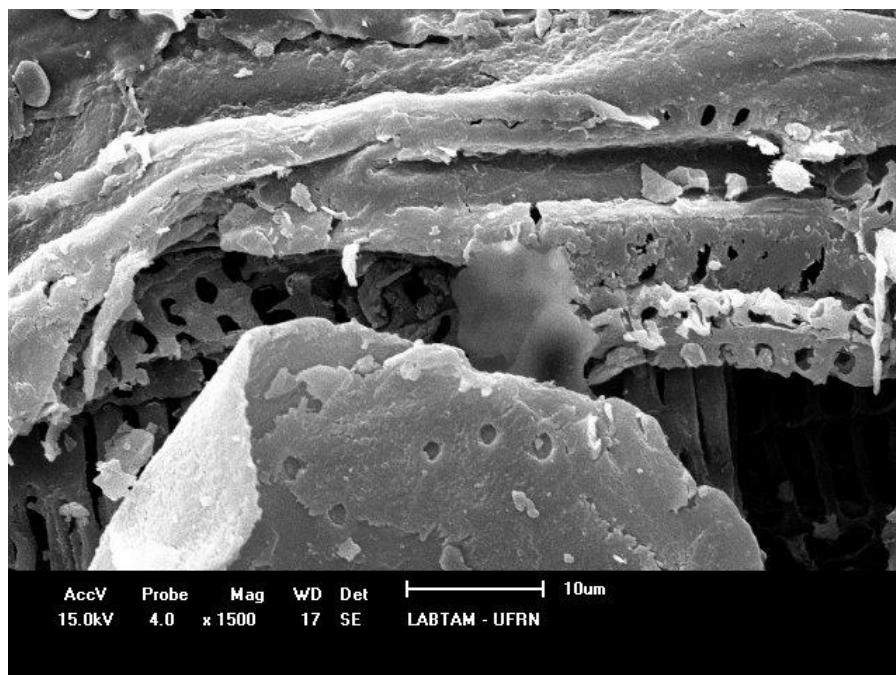


Figura 23 Micrografia da variedade SP791011 em escala micrométrica



9.1 LAVAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A lavagem do bagaço de cana-de-açúcar com água corrente a 60 ° C se tornou uma etapa importante na tentativa de eliminação de possíveis contaminantes detectáveis na espectroscopia UV-Vis. Percebe-se visualmente a quantidade de compostos diversos que ainda estão impregnados no bagaço mesmo após a primeira lavagem com água corrente, como mostra a Figura 24:

Figura 24 – Diferenças entre o começo da lavagem do bagaço e o final da lavagem, da esquerda para a direita



Mesmo realizando a lavagem com água morna, constatou-se a impossibilidade de análise do teor remanescente de óleos pela metodologia adotada no trabalho. Isso é mostrado pela Figura 25, a qual mostra a evidente liberação de compostos diversos por parte do bagaço:

Figura 25 – Interferência analítica causada pelo bagaço de cana-de-açúcar ao aumentar a massa utilizada (menor massa para maior massa)



9.2 ENSAIO DE BANHO FINITO PARA O CARVÃO

O carvão ativado comercial foi capaz de remover o óleo emulsionado na água produzida sintética. Esta ação foi comprovada pela Figura 26, na qual há uma significativa diminuição da turbidez do meio contendo carvão se comparado com um que não possui:

Figura 26 Diferença visual entre as amostras com diferentes massas de carvão ativada na adsorção em banho finito (amostra à direita sem carvão – Branco)



9.3 CURVA DE CALIBRAÇÃO

A curva de calibração foi obtida utilizando a fase oleosa, querosene, e a fase solvente, clorofórmio, no equipamento espectrofotômetro U2M – QUIMIS. Essa curva é importante para que se possa obter os valores de concentração final da fase oleosa na água produzida sintética depois do processo adsortivo. A Figura 27 mostra a curva e a regressão linear obtida com os dados:

Figura 27 – Curva de calibração para o sistema clorofórmio-querosene

