

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FLÁVIA BARTIRA PEDRO DA SILVA ALMEIDA

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO
UTILIZANDO UNIDADE DE SEPARAÇÃO POR BIOSORÇÃO**

Maceió
2014

FLÁVIA BARTIRA PEDRO DA SILVA ALMEIDA

**ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO
UTILIZANDO UNIDADE DE SEPARAÇÃO POR BIOSORÇÃO**

Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Sistemas Energéticos e o Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Meili

Coorientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

**Maceió
2014**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Maria Auxiliadora G. da Cunha

A447e Almeida, Flávia Bartira Pedro da Silva.
Estudo do tratamento de água de produção de petróleo utilizando unidade de separação por biosorção / Flávia Bartira Pedro da Silva Almeida. -- 2014.
74 f. : il.

Orientador: Lucas Meili.
Co-orientador: João Inácio Soletti.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia: f. 58-65.
Apêndices: f. 66-74.

1. Água produzida. 2. Adsorção. 3. Bagaço. 4. Bagacilho. I. Título.

CDU: 665.622.4

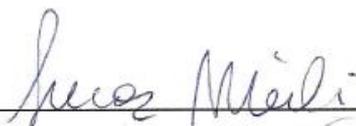
Folha de Aprovação

AUTOR: FLÁVIA BARTIRA PEDRO DA SILVA ALMEIDA

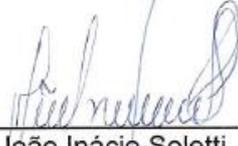
ESTUDO DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO UNIDADE DE SEPARAÇÃO POR BIOSORÇÃO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 31 de março de 2014.

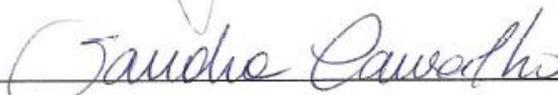
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Lucas Meili
(PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof. Dr. João Inácio Soletti
(PPGEQ/UFAL – Coorientador)



Prof. Dra. Sandra Helena Vieira de Carvalho
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol
(PPGEPro/UFSM – membro externo)

*A Deus pelo dom da vida, aos meus Pais
por me ensinar o caminho a seguir e ao meu
Amado Esposo pelo incentivo e por estar
sempre ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde e coragem que Ele me concedeu para que eu pudesse realizar mais um sonho. Sei que sem Ele nada eu posso fazer.

Agradeço aos meus Pais (Dionete e Edson), pois na sua simplicidade e grande sabedoria sempre me ensinaram o caminho do amor, honestidade, respeito, justiça e dedicação.

Aos meus queridos Irmãos (Edson Júnior e Francisco Esley), companheiros de infância e diversão e conselheiros na hora que eu preciso.

Ao meu Amado Esposo (Marcos Almeida) por sempre me incentivar, está ao meu lado, compreender a minha ausência e acreditar em mim, mais do que eu mesma.

Aos meus lindos sobrinhos (Beatriz de Lima, Etnã Henderson e Adiel Johan) pelos momentos de descontração.

A todos os Meus Mestres desde a educação infantil até a atualidade por terem compartilhado algo tão nobre, o conhecimento. Serei eternamente grata a cada professor que tive.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Lucas Meili e Professor Dr. João Inácio pela dedicação, paciência e apoio. Sempre prontos a me ajudar.

Aos professores, Dr. Daniel Bertuol e Dr^a. Sandra Helena pela participação na defesa dessa dissertação.

A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) por realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao Grupo Toleto por fornecer os resíduos da cana de açúcar, agentes adsorventes: bagaço e bagacilho.

Aos alunos da iniciação científica Daniely Henrique, Daniel Quintela e Marília Costa. Em especial a Marília pela presteza, pois não foi fácil conciliar trabalho com o mestrado, seu apoio foi imprescindível.

A todos os colegas do Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), sempre dispostos a ajudar e compartilhar experiências.

A todos os meus amigos e familiares pelas palavras de incentivo.

*“A Sabedoria é coisa principal;
adquire pois a sabedoria, emprega tudo o
que possuis na aquisição de entendimento.”*

Rei Salomão

RESUMO

O resíduo gerado em maior proporção na exploração de petróleo é a água de produção, que pode ou não estar associada ao óleo produzido. A água produzida possui alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados, entre outros contaminantes. Isto a torna um poluente cujo descarte indevido pode provocar danos ao meio ambiente. Buscando a melhoria no tratamento da água produzida, este trabalho tem por objetivo estudar a adsorção de óleo de água de produção de petróleo utilizando bagaço e bagacilho da cana de açúcar como agentes bioadsorventes. A adsorção se mostra uma operação unitária muito estudada, robusta, de fácil escalonamento e operação, pois é um processo eficaz para a remoção de contaminantes em diversos processos, possuindo como foco a área de tratamento de efluentes. Foi realizada a caracterização do petróleo utilizado através das análises: densidade e viscosidade cinemática. A caracterização dos resíduos adsorventes (bagaço e bagacilho) foi realizada por meio da análise de umidade, granulometria, teor de cinzas e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para investigar a estrutura cristalina e morfologia das amostras. Modelos de isotermas de adsorção foram avaliados quanto ao ajuste aos dados experimentais para ambos os resíduos: bagaço e bagacilho. Foram utilizados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich e Temkin. A cinética da reação foi avaliada, utilizando o modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem e o modelo de Ho Mckay de pseudo segunda ordem. Os resultados dos experimentos em batelada foram satisfatórios para o tratamento de água produzida utilizando o bagaço e o bagacilho da cana de açúcar como agente adsorvente.

Palavras-chave: Água produzida. Adsorção. Bagaço. Bagacilho.

ABSTRACT

The residue generated in a greater proportion in the exploration of oil is the water production, which can be associated with the oil produced. The produced water has high salinity, oil particles in suspension, chemicals added in various production processes, heavy metals and other contaminants. It makes the water produced a pollutant whose improper disposal can cause damages to the environmental. Seeking to improve the treatment of produced water, this work aims to study the adsorption of the produced water using bagasse and bagacilho from sugar cane as bioadsorbents. The adsorption is an easy scaling operation and it is an effective procedure for removal of contaminants in various processes, and has focus in the area of wastewater treatment. Characterization was carried out through the using of oil analysis: density, kinematic viscosity. The characterization of waste adsorbents (bagasse and bagacilho) was carried through the analysis of moisture, particle size, ash content and scanning electron microscopy (MEV), which was used to investigate the crystal structure and morphology of the samples. Adsorption isotherm models were evaluated for fit to the experimental data for both residues: bagasse and bagacilho. We used the models of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin isotherms. The reaction kinetics was evaluated using the model of Lagergren pseudo first order model of Ho and McKay pseudo second order. The results of batch experiments were satisfactory for the treatment of produced water using bagasse and sugarcane bagacilho as adsorbent agents.

Keywords: Produced water. Adsorption. Bagasse. Bagacilho

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Classificação das formas das isotermas	23
Figura 4.1 – Fluxograma (a) e a representação real do sistema para preparação da emulsão (b).....	32
Figura 4.2 - Resíduos adsorventes: bagaço e bagacilho	33
Figura 4.3 - Incubadora, agitadora	33
Figura 4.4 - Separação entre fases	34
Figura 5.1 - Fotomicrografia obtida por MEV, aumento 300X – bagaço (1) e bagacilho (2).....	38
Figura 5.2 - Adsorção do bagaço: quantidade de óleo adsorvido.....	40
Figura 5.3 - Adsorção do bagaço: percentual de remoção de óleo.....	40
Figura 5.4 - Adsorção do bagacilho: quantidade de óleo adsorvido... ..	42
Figura 5.5 - Adsorção do bagacilho: percentual de remoção de óleo... ..	42
Figura 5.6 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 99,8$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	45
Figura 5.7 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 77,7$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	46
Figura 5.8 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Langmuir	47
Figura 5.9 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Freundlich	48
Figura 6.0 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Dubinin–Radushkevich (D-R).. ..	48
Figura 6.1 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Temkin.	49
Figura 6.2 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Langmuir.....	50
Figura 6.3 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Freundlich.	50
Figura 6.4 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Dubinin–Radushkevich D-R... ..	51
Figura 6.5 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Temkin.	51

Figura 6.6 – Influência do pH no bagaço	53
Figura 6.7 – Influência do pH no bagacilho	54
Figura 6.8 – Influência da massa de adsorvente no bagaço	55
Figura 6.9 – Influência da massa de adsorvente no bagacilho	56
Figura 7.0 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 77,7$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	66
Figura 7.1 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 99,8$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	67
Figura 7.2 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 164,5$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	68
Figura 7.3 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 212,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	69
Figura 7.4 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 77,7$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	70
Figura 7.5 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 99,8$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	71
Figura 7.6 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 164,5$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	72
Figura 7.7 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 179,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	73
Figura 7.8 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 212,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Análise físico-química com faixa de resultados das características da água produzida da bacia Sergipe - Alagoas	16
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados	27
Tabela 5.1 - Resultados da densidade do petróleo a temperatura ambiente	36
Tabela 5.2 - Resultado da viscosidade do petróleo a 40°C	37
Tabela 5.3 - Resultado do teor de umidade do bagaço e bagacilho a 105°C.....	37
Tabela 5.4 - Resultado do teor de cinzas do bagaço e bagacilho	38
Tabela 5.5 - Avaliação da concentração de óleo ao longo do processo de adsorção do bagaço.....	39
Tabela 5.6 - Avaliação da concentração de óleo ao longo do processo de adsorção do bagacilho.....	41
Tabela 5.7 - Ajustes cinética da reação: modelo pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.....	44
Tabela 5.8 - Ajustes isotermas adsorção do bagaço: modelo Langmuir, Freundlich, DR e Temkin.....	49
Tabela 5.9 - Ajustes isotermas adsorção do bagacilho: modelo Langmuir, Freundlich, DR e Temkin.....	52
Tabela 6.0 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 77,7$ mg/L.....	66
Tabela 6.1 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 99,8$ mg/L.....	67
Tabela 6.2 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 164,5$ mg/L.....	68
Tabela 6.3 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 212,0$ mg/L.....	69
Tabela 6.4 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 77,7$ mg/L.....	70
Tabela 6.5 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 99,8$ mg/L.....	71
Tabela 6.6 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 164,5$ mg/L...	72
Tabela 6.7 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 179,0$ mg/L...	73
Tabela 6.8 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 212,0$ mg/L...	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Características para identificar o tipo de emulsão	18
Quadro 3.2 - Características para identificar o tipo de adsorção	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
API	American Petroleum Institute
BSW	Basic Sediments and Water
bbl/d	Barris de Petróleo por Dia
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Cavalo-Vapor
CTEC	Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia
C_0	Concentração Inicial [mg/L]
$C(t)$	Concentração no instante t, em minutos [mg/L]
C_e	Concentração no equilíbrio [mg/L]
EPA	Environmental Protection Agency
F	Constante de Faraday [Coulomb/mol]
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
K_1	1 [L/mmol]
K_d	Constante de dissociação
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
k_1	Constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem [min ⁻¹].

K_2	Constante de velocidade de reação de pseudo segunda ordem
[g/mmol.min];	
LASSOP	Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos
Mm^3/d	Mil Metros Cúbicos por Dia
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
q_{max}	Langmuir multicomposto [mmol/ L]
q_e	Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio [mmol/g]
q	Quantidade de adsorbato retido no tempo t [mmol/g]
TOG	Teor de Óleos e Graxas
μm	Micrometro
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
μL	Microlitro
V	Volume da solução
W	Massa do agente adsorvente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. Petróleo	14
3.2. Água produzida	14
3.3. Emulsão	17
3.4. Estabilidade de emulsões	18
3.5. Adsorção	19
3.6. Isotermas de adsorção em um sistema sólido-líquido	22
3.7. Modelos de isotermas de adsorção	23
3.8. Cinética de adsorção	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Caracterização do petróleo	28
4.1.1. Densidade	29
4.1.2. Viscosidade cinemática	29
4.2. Caracterização dos agentes adsorventes	30
4.2.1. Umidade	30
4.2.2. Granulometria	30
4.2.3. Teor de cinzas	30
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura - MEV	31
4.3. Descrição da unidade piloto para realização da emulsão	31
4.4. Adsorção em batelada com bagaço e bagacilho	32
4.5. Análise do teor de óleos	33
4.6. Levantamento de curvas cinéticas	34
4.7. Levantamento das isotermas de adsorção	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1. Caracterização do petróleo	36
5.1.1. Densidade	36
5.1.2. Viscosidade cinemática	36
5.2. Caracterização dos agentes adsorventes	37
5.2.1. Umidade	37
5.2.2. Granulometria	37
5.2.3. Teor de cinzas	37

5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.	38
5.3. Levantamento de curvas cinéticas	39
5.4. Ajustes Cinética da Reação – Modelo Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem	43
5.5. Levantamento das isotermas de adsorção.....	46
5.6. Avaliação da influencia do pH.....	53
5.7. Avaliação da influencia da massa do agente adsorvente	55
6. CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	58
APÊNDICES	66

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de exploração e produção de petróleo *onshore e offshore* uma quantidade significativa de água é gerada, a qual recebe o nome de água produzida e representa a maior corrente de resíduos na produção de petróleo (UTVIK, 1999; FARMEN et al. 2010). Em média, para cada barril de petróleo produzido são gerados de três a seis barris de água, sendo que este número pode se elevar no final da vida produtiva do poço, onde maiores quantidades de água são necessárias para manter a produção (SANTANA, 2009). Na indústria do petróleo são utilizadas grandes vazões associadas ao processo, desta forma, o tratamento desse efluente líquido é de grande importância ambiental e energética. Assim, se justifica a busca por novas tecnologias e materiais para o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento eficientes e economicamente viáveis (MORAES, 2005).

A adsorção vem despertando a atenção de vários pesquisadores, pois é uma operação eficiente e de baixo custo, além disso, possui alta seletividade a nível molecular, permitindo a separação de vários componentes, e apresenta um baixo consumo energético (RUTHVEN, 1984). Nos últimos anos, houve uma busca por carvões ativados elaborados a partir de materiais precursores de baixo custo, principalmente, resíduos vegetais. Além disso, há uma busca na utilização de bioadsorventes, os quais são produzidos por fontes naturalmente abundantes (como as algas marinhas) e aquelas provenientes de resíduos de operações industriais (como resíduos de fermentação) (KLEINUBING, 2009).

Assim, uma perspectiva é o aproveitamento do bagaço e bagacilho de cana de açúcar, os quais são rejeitos ou produtos de baixo valor agregado relacionado à indústria sucroalcooleira. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) há uma previsão de um aumento na área plantada para a temporada 2013/2014 de 4,8% em relação à safra 2012/2013. Neste contexto, o estado de Alagoas é o sexto estado produtor de cana de açúcar do Brasil, responsável por 5% da safra de cana de açúcar destinada à indústria sucroalcooleira (CONAB, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar a adsorção de óleo de água de produção de petróleo utilizando o bagaço e bagacilho como bioadsorventes.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar o pré-processamento granulométrico do bagaço e bagacilho para utilização como bioadsorvente;
- Caracterizar os agentes adsorventes;
- Estudar as curvas de cinética e as isotermas de adsorção;
- Avaliar a influência das principais variáveis operacionais e o tipo de bioadsorvente utilizado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura que abrange o estudo do tratamento de efluentes líquidos de petróleo utilizando a técnica de adsorção, com sistema em batelada.

3.1. Petróleo

O petróleo vem sendo utilizado pela humanidade desde a antiguidade, no entanto, como fonte energética só foi descoberto no século XIX. Em 1859, foi perfurado com sucesso, em Tittusville, nos Estados Unidos, o 1º poço exploratório, dando início a moderna história do petróleo (SILVEIRA, 1998). A exploração e refino do petróleo tornaram-se expressivos a partir da produção de querosene para a iluminação, no século XIX, e com o advento dos motores a combustão interna (ciclo de Otto), no entanto, esta indústria se consolidou devido à necessidade de gasolina (BRASIL et al. 2012).

De acordo com o Boletim de Produção de Petróleo e Gás Natural da Agência Nacional do Petróleo (ANP) de dezembro de 2012, durante o ano de 2012 o Brasil produziu cerca de 754 milhões de barris de petróleo e 26 bilhões de metros cúbicos de gás natural, sendo que o estado de Alagoas, no mês de dezembro produziu 5111 bbl/d (barris de petróleo por dia) e 1779 Mm³/d (mil metros cúbicos de gás natural por dia) (ANP, 2013).

3.2. Água produzida

Pequena quantidade de óleo é suficiente para contaminar grandes volumes de água, gerando sérios problemas ambientais para muitos tipos de indústrias, além dos altos custos para o tratamento deste efluente (KOREN, 1995). A água produzida tem origem relacionada às condições ambientais existentes durante a gênese do petróleo. Durante a formação do reservatório, por longos períodos geológicos, a água e o óleo permaneceram em contato, ocasionando a solubilidade de orgânicos (SILVA, 2008).

Os riscos ambientais relacionados à água produzida dependem da sua composição, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final (SILVA, 2008). Segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente,

nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedecem às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. A concentração máxima de óleos e graxas no descarte de efluentes líquidos em corpos receptores não deverá exceder a 20 mg/L.

Além da questão ambiental, o tratamento da água de produção tem como um dos objetivos a sua aplicação na própria extração do petróleo. A água produzida tratada pode ser injetada nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção e a fração restante é descartada no mar (BRAGA, 2008; SILVA, 2008; CERQUEIRA, 2010). Para o processo de reinjeção da água exige-se um tratamento mais refinado do que o especificado pelo CONAMA 430/2011, pois excesso de óleo na água pode provocar uma redução na permeabilidade das rochas ocasionando problemas como a ruptura da rocha por tração (SILVESTRE, 2004). Neste caso a concentração máxima de óleo passa a ser de 5 mg/L.

Observa-se na Tabela 3.1 a composição físico-química da água produzida, na qual vale ressaltar que existem diferentes composições em virtude da região de formação do petróleo e água de formação.

De acordo com Oliveira (1995) o óleo presente na água de produção, normalmente, pode estar em quatro formas: na forma livre, onde as dispersões são grosseiras (gotas com diâmetros maiores que 150 μm), o qual é removido facilmente por processos convencionais de separação; na forma de óleo disperso (gotas com diâmetros entre 50 e 150 μm), o qual pode ser removido por processos convencionais de separação, entretanto, a eficiência dependerá da distribuição de tamanho e do uso ou não de auxiliares; na forma de óleo emulsificado (gotas com diâmetros inferiores a 50 μm), sendo que a remoção deste contaminante se dá pela utilização de processos mais sofisticados de separação, como flotação, centrifugação, ultrafiltração, etc.; e óleo solubilizado, o qual é muito difícil de ser separado necessitando o uso de processos químicos, como extração por solventes.

Tabela 3.1 – Análise físico-química com faixa de resultados das características da água produzida na bacia Sergipe - Alagoas.

Característica	Concentração Mínima (mg/L)	Concentração Máxima (mg/L)
Salinidade	28.445	142.914
Densidade a 20/4	1.020	1.125
pH	6,4	7,2
Bário	10	868
Alcalinidade Total	72	638
Dureza Total	5.240	50.336
Cloretos	17.240	86.614
Ferro Total	0,2	46,2
Cálcio	1.318	17.808
Magnésio	459	1.440
Estrôncio	25	846
Sódio	13.009	60.348
Potássio	245	1.149
Bicarbonatos	88	684
Sulfatos	5	227
Alumínio Total	3,2	7,7
Cromo Total	< 0,01	0,1
Manganês Total	0,6	20,5
Cádmio	< 0,01	0,01
Chumbo	< 0,01	0,07
Cobre Total	< 0,01	0,20
Níquel	< 0,01	0,04
Zinco	< 0,01	2,42
TOG	100	500

Fonte: ANP, (2012).

Neste contexto, a escolha do método adequado para o tratamento da água produzida é função de diferentes parâmetros, como tamanho das gotas de óleo dispersas no efluente, teor de sólidos suspensos, concentração de óleo e variáveis operacionais, como vazão, temperatura, etc. Em geral o separador gravitacional água-óleo da American Petroleum Institute é o mais utilizado para o tratamento de água de produção (SINGH, 2010).

3.3. Emulsão

De acordo com Chen et al. (2005) uma emulsão é definida como a mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal. As formas básicas de emulsão são: emulsão óleo em água (gotas de óleo dispersas na água) e emulsão água em óleo (gotas de água dispersas no óleo). Para cada tipo de emulsão, três condições básicas devem ser conhecidas (CHEN et al. 2005):

- Os dois líquidos devem ser imiscíveis ou mutuamente insolúveis em cada um;
- Deve ser aplicada agitação suficiente para dispersar um líquido no outro; e
- Um emulsificante ou combinação de emulsificantes deve estar presente.

O tipo de emulsão é de fácil identificação, através de métodos físicos e físico-químicos, como mostra o Quadro 3.2 apresentado por Machado (2002).

Segundo Silva (2004), água e petróleo não estão, em geral, emulsionados em condições de reservatório, a formação da emulsão é consequência do bombeamento, transporte e expansão dos fluidos produzidos. Os fluidos ao serem transferidos para um tanque de separação gravitacional separam-se em três zonas: zona inferior - água livre; zona superior - óleo; e, entre as zonas inferior e superior - uma dispersão de água em óleo ou de óleo em água, com uma fina espessura e estável.

Quadro 3.1 - Características para identificar o tipo de emulsão.

Método	Emulsão O/A	Emulsão A/O
Visual	Textura cremosa	Textura gordurosa
Corantes	Corantes inorgânicos tingem a emulsão	Corantes orgânicos tingem a emulsão
Condutividade	Condutividade elétrica bem mais elevada	Condutividade elétrica a depender do potencial elétrico aplicado
Miscibilidade	A emulsão se mistura facilmente com um líquido miscível no meio de dispersão (dispersante)	A emulsão se mistura facilmente com um líquido miscível no meio de dispersão (dispersante)

Fonte: Machado, (2002)

3.4. Estabilidade de emulsões

A capacidade de se manter homogênea durante determinado intervalo de tempo é uma característica muito importante das emulsões e é chamada de estabilidade de emulsão. De acordo com Rosa (2003), as emulsões estabilizadas fisicamente são formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, aquelas em que a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou a outras forças. A separação de determinadas emulsões estáveis sem tratamento químico pode levar semanas ou meses ou até mesmo podem nunca se separar, enquanto outras podem se separar em poucos minutos. De acordo com Manning et al. (1995) a instabilidade da emulsão ou a razão pela qual as partículas dispersas coalescem e quebram a emulsão depende de alguns parâmetros, os principais são:

- **Tensão Interfacial** – quando as partículas colidem, rompem a película formada pelo filme interfacial e há a coalescência, porém quando um agente emulsificante está

adsorvido em torno da partícula impede a coalescência e diminui a tensão interfacial causando a formação de partículas menores estabilizando a emulsão;

- **Envelhecimento da emulsão** – à medida que o filme interfacial que reveste a partícula emulsionada envelhece a adsorção de agentes emulsionantes se completa e a resistência da película interfacial aumenta, até conseguir seu valor estável. Disto resulta que quanto mais velha uma emulsão, mais estável fica. Por isso, o tratamento para romper uma emulsão deve ser efetuado o mais cedo possível, inclusive de forma preventiva;
- **Viscosidade da Fase Contínua** – se esta viscosidade for muito alta o coeficiente de difusão e a frequência de colisão baixa, deixando a emulsão muito mais estável;
- **Temperatura** – a adição de calor reduz a viscosidade do óleo (fase contínua) que permite coalescência mais rápida, tende também a reduzir a resistência das películas interfaciais e a desestabilizá-las. Também tem o efeito de dissolver os cristais pequenos de parafina e asfaltos neutralizando o efeito deles, assim como o potencial dos emulsificadores. Mas, adicionar calor na corrente resulta em um “encolhimento” do óleo, ou perda de volume, pois os componentes mais leves são evaporados tornando o óleo mais pesado e diminuindo o seu valor comercial.

3.5. Adsorção

De acordo com Cuevas (2011) a adsorção é um fenômeno físico-químico superficial, onde as moléculas de uma fase gasosa ou líquida são aderidas em uma superfície sólida. O processo de adsorção pode ser de natureza física ou química. A quimissorção (adsorção química), é o processo no qual as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por meio de ligações químicas onde há a transferência de elétrons entre o agente adsorvente e o adsorvato. Este tipo de adsorção ocorre com a formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do agente adsorvente; e as entalpias de adsorção associadas (forças de valência) variam entre 40 e 1000 kJ/mol (CUEVAS, 2011). A fisissorção ou adsorção física ocorre quando as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos), as quais são fracas, porém de longo alcance. Neste tipo de adsorção pode haver a formação de multicamadas e as entalpias de adsorção variam entre 10 e 40 kJ/mol. (RUTHVEN, 1984; McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). Na Quadro 3.3 estão apresentadas algumas

características que facilitam a identificação da adsorção quanto ao tipo de fenômeno que está ocorrendo, se físico ou químico.

Quadro 3.2 - Características para identificar o tipo de adsorção.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção entre 2 e 6 kcal/mol	Calor de adsorção entre 10 e 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação multicamada lenta ou rápida	Formação monocamada instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: RUTHVEN, (1984)

De acordo com Mak (2004) a adsorção é a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial entre o agente adsorvente e a solução ou mistura gasosa. A fase fluída adsorvida é chamada de adsorvato, enquanto que a fase sólida na qual se dá a adsorção é o adsorvente.

Neste trabalho serão utilizados adsorventes de baixo custo, os quais podem ser definidos como aqueles que requerem um mínimo de tratamento, bem como, aqueles em que o material natural é abundante na natureza ou é considerado um resíduo ou subproduto industrial (BAILEY et al. 1999; GUPTA; SUHAS, 2009). Diversos materiais podem ser

utilizados como agentes adsorventes de baixo custo como argilas, materiais silícicos e zeólitas, que são de natureza inorgânica, quitosana, semente de mamão, semente de maracujá, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, algas, micro-algas, dentre outros, os quais são resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009). O agente adsorvente proveniente de biomassa recebe o nome de bioadsorvente. A biomassa é definida como um material orgânico que pode ser empregado de forma direta ou indireta nos mais variados processos industriais energéticos e de tratamento de efluentes como, geração de combustíveis (etanol, metanol e biodiesel), biogás, carvão vegetal, óleos, etc. (MCKENDRY, 2002).

Na literatura, muitos trabalhos apresentam a utilização de adsorventes de baixo custo. Os principais são: bagaço de cana (JUANG, 2001; BRANDÃO, 2006; SARROUH, 2006); argilas (NETPRADIT, 2004; NEUMANN, 2002); sílica (CHIRON, 2003; HO, 2003; McKAY, 1980; WU, 1997); alunite (OZACAR, 2003, 2004-b); quitosana (JUANG, 1997); zeólita (ARMAGAN, 2004); sabugo de milho (NIGAM, 2000; ROBINSON, 2002-c); casca de cevada (ROBINSON, 2002-a,c,d); palha de trigo (NIGAM, 2000; ROBINSON, 2002-a); serragem (MALIK, 2003; NIGAM, 2000; OZACAR, 2004); casca de laranja (ANNADURAI, 2002; ARAMI, 2005; SIVARAJ, 2001); casca de banana (ANNADURAI, 2002; NAMASIVAYAM, 1998); casca de arroz (LOW, 1997; MALIK, 2003); videira (ALLEN, 2003); casca de maracujá (PAVAN, 2007); folhas de abacaxi (PONOU, 2011); semente de abacate (González, 2006); turfa (SUN, 2003); lodo ativado (BASIBUYUK, 2003; CHU, 2002; KARGI, 2005); cinza de ossos (WALKER, 2001); hidrocalcita (LAZARIDIS, 2003); macieira (ROBINSON, 2002-b) e barro branco (ALMEIDA, 2004).

O bagaço é um subproduto do processo de industrialização da cana de açúcar (aproximadamente 30% da cana moída). Ele pode ser utilizado como matéria-prima na indústria de papel e celulose, como fertilizante, como combustível e como agente bioadsorvente de contaminantes orgânicos (BRANDÃO, 2006). Estudos do bagaço de cana apontam o seu potencial como adsorvente de derivados de petróleo em efluentes contaminados como o de BRANDÃO (2006) que avaliou o bagaço como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo. Já SARROUH (2006) avaliou a produção biotecnológica de xilitol em reator de leito fluidizado utilizando bagaço de cana de açúcar e células imobilizadas: avaliação de parâmetros operacionais e viabilidade econômica.

A adsorção, de acordo com Hansen e Davies (1994), tem sua eficiência afetada por diferentes fatores, como, por exemplo, temperatura, pH da solução, presença de óleos suspensos, presença de contaminantes dissolvidos, alta salinidade e concentração de metais pesados. A utilização de colunas de adsorção requer cuidados extras, pois outros fatores podem afetar diretamente o processo como a geometria, a vazão de alimentação, a altura da coluna de partículas, dentre outros.

3.6. Isotermas de adsorção em sistema sólido-líquido

De acordo com Sarrouh (2006) as interações entre os adsorvatos e a superfície do adsorvente podem ser classificadas em duas categorias: interações relativamente fracas e reversíveis (adsorção física) ou fortes e irreversíveis (adsorção química). A avaliação das interações durante o processo de adsorção é feito por meio de isotermas de adsorção, onde diversos fatores são considerados, dentre os quais pode-se citar os mais importantes, como a natureza da interação entre adsorvato e adsorvente, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma de adsorção, a interação entre o solvente e o soluto, a orientação das moléculas adsorvidas na interfase e os fatores ambientais como temperatura, pH e composição do solvente.

A maior parte das isotermas de adsorção em soluções diluídas foi classificada por Giles, D'Silva e Huiston (1974), como pode ser visto na Figura 3.1. A figura que representa a isoterma apresenta a uma temperatura constante, a variação da capacidade de adsorção Q (em número de moles ou massa de adsorvato por massa de adsorvente) em função da concentração do adsorbato, C_{eq} (em número de moles ou massa de adsorvato por volume de fase líquida ou gasosa), no sistema, após este atingir o equilíbrio (SILVA, 2010).

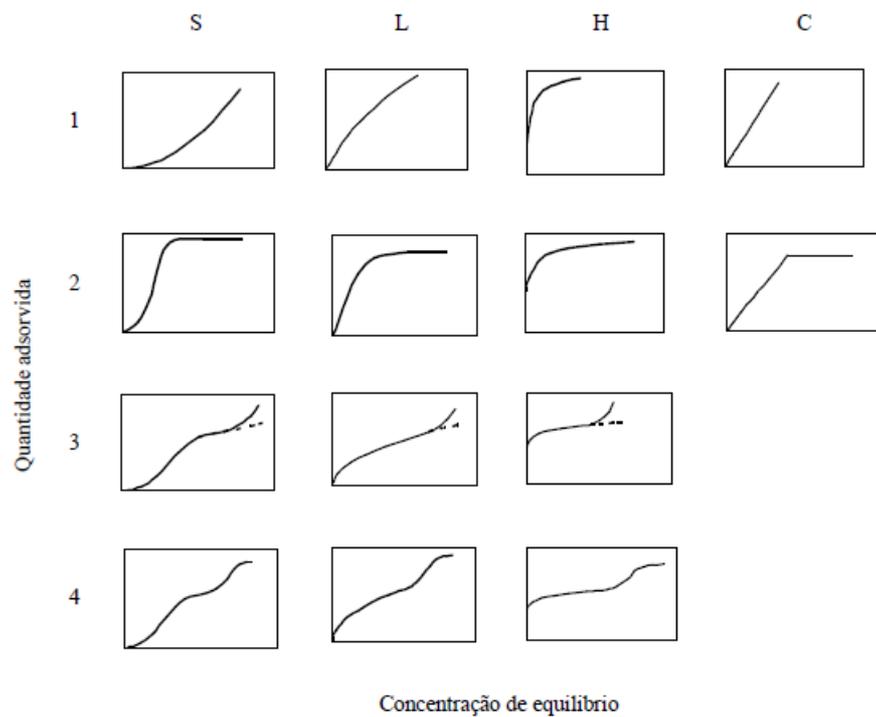
A Figura 3.1 pode ser interpretada, como mostra Parfitt e Rochester (1983), da seguinte maneira:

- Isotermas do tipo L (Langmuir) são as mais comuns, a mesma apresenta uma concavidade para o eixo x, em que as isotermas do tipo L2 alcançam um platô que está relacionado ao aumento da capacidade de adsorção. Este tipo de isoterma pode ser encontrada em solutos que tendem a associar-se em solução, como os corantes.
- Isotermas do tipo S apresenta a inclinação inicial convexa para o eixo da concentração e é frequentemente seguido por um ponto de inflexão. Este tipo de isotermas ocorre quando a

interação entre as moléculas adsorvidas é significativa, isto pode acontecer na adsorção de moléculas de corante por exemplo.

- Isotermas do tipo H correspondem a sistemas em que se apresentam interações muito fortes entre adsorvato e adsorvente, a baixas concentrações (alta afinidade) e estão associadas geralmente com quimiosorção.
- Isotermas do tipo C tem uma faixa inicial linear que indica partição do adsorvato entre a solução e o sólido, este tipo de isoterma é apresentada por adsorventes microporosos.

Figura 3.1 - Classificação das formas das isotermas.



Fonte: GILES; D'SILVA; HUISTON, 1974.

3.7. Modelos de isotermas de adsorção

Modelo monocomponente de Freundlich.

O modelo de Freundlich é uma das primeiras relações conhecidas e considera a adsorção como reversível e não-ideal, além de não inserir limites relacionados à formação de

uma única monocamada (FOO e HAMEED, 2010), como é visto no modelo de Langmuir. No modelo de Freundlich considera-se a adsorção em todos os sítios (a quantidade adsorvida é o somatório de cada uma individual). Desta forma, para cada sítio pode ser associada uma energia de ligação. Os sítios que possuem ligações mais fortes são ocupados primeiro, até que a energia de adsorção vai diminuindo, de forma exponencial, até que se atinja o limite final do processo, se encerrando o processo. A equação do modelo pode ser representada por (FREUNDLICH, 1906):

$$Q = FC_{eq}^n \quad (3.1)$$

n : fator que caracteriza a distribuição energética quase-Gaussiana da superfície de adsorção, podendo assumir valores entre 0 e 1. Este termo representa a heterogeneidade dos sítios de ligação da superfície do adsorvente quanto maior o n , maior a heterogeneidade (BANSAL e GOYAL, 2005).

F : representa a afinidade do sistema (BOUDART e DJEGA-MARIADASSOU, 1984).

Modelo monocomponente de Langmuir

O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é um dos modelos de isoterma de adsorção mais utilizados e conhecidos e, de acordo com SILVA (2010), se baseia em várias hipóteses:

- a) Adsorção limitada a uma única camada;
- b) A superfície interna do sólido pode ser considerada homogênea energeticamente e com número finito de sítios finito;
- c) Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- d) A entalpia de adsorção é a mesma para todas as moléculas.

Este modelo, desta forma, assume-se que há uma reação de equilíbrio onde os sítios livres para a adsorção reagem com a molécula a ser adsorvida, formando um complexo:



Assim, a constante de ligação do complexo desta reação, K_1 , será:

$$k_1 = \frac{[\text{complexo}]}{[\text{sítios livres}][\text{sorbato}]} \quad (3.2)$$

Considerando a concentração do complexo igual a Q , a concentração de sítios livres igual à $Q_m - Q$, sendo Q_m a concentração máxima possível do complexo e a concentração de sorbato igual à concentração de sorbato no líquido, C_{eq} , tem-se:

$$k_1 = \frac{Q}{(Q_m - Q)C_{eq}} \quad (3.3)$$

$$Q = \frac{Q_m k_1 C_{eq}}{1 + k_1 C_{eq}} \quad (3.4)$$

Sendo K_l a constante de associação do complexo, seu inverso $1/K_l$ é a constante de dissociação deste, K_d ,

$$Q = \frac{Q_m C_{eq}}{k_d + C_{eq}} \quad (3.5)$$

Forma mais conhecida do modelo de Langmuir (SILVA, 2010).

3.8. Cinética de adsorção

A partir da cinética de adsorção são obtidas importantes informações sobre a velocidade do processo. Além disso, é possível indentificar o tempo mínimo necessário para que se atinja o equilíbrio.

De acordo com Sun e Xjangjing (1997) e Souza (2013) a adsorção pode ser dividida em três etapas:

- Primeira etapa: a adsorção é afetada pela concentração e agitação da solução;
- Segunda etapa: a adsorção depende da natureza das moléculas de adsorbato;
- Terceira etapa: a adsorção é afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição dos poros e tipo de solução.

Modelo pseudo primeira ordem

O modelo de pseudo primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898), esse modelo assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (SHAWABKEH, 2003). A equação 3.7, também conhecida como equação de Lagergren, é obtida através do desenvolvimento da equação diferencial 3.6, e é a mais utilizada em processos de adsorção.

Na maioria dos casos, a equação de pseudo primeira ordem não se ajusta a toda faixa de tempo de contato. Ela é aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção (AKSU, 2000; HO, 1999-c).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (3.6)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.7)$$

em que: q_e corresponde à quantidade de adsorbato retido no sólido no equilíbrio (mmol/g); q_t corresponde à quantidade de adsorbato retido no tempo t (mmol/g); k_1 corresponde à constante de velocidade da reação de pseudo primeira ordem [min⁻¹].

Modelo pseudo segunda ordem

HO e MCKAY (1999) propuseram um modelo cinético de segunda ordem, baseado na concentração do adsorbato, para adsorção de íons metálicos em turfa, do qual denominaram de modelo de pseudo segunda ordem, e é descrito pela equação 3.9, obtida a partir do desenvolvimento da equação diferencial 3.8. O modelo de pseudo segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida, e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (AKSU, 2000; JUANG, 2002).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3.8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.9)$$

Sendo que: K_2 a constante de velocidade de reação de pseudo segunda ordem (g/mmol.min);

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada a caracterização do petróleo utilizado na emulsão, através das seguintes análises: densidade e viscosidade. Numa segunda etapa, os resíduos utilizados como agente adsorvente, bagaço e bagacilho foram caracterizados por meio das análises: umidade, granulometria e teor de cinzas. A morfologia da superfície física do bagaço e bagacilho de cana de açúcar foram observadas utilizando microscópio eletrônico de varredura.

A Tabela 4.1 apresenta os reagentes utilizados.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados.

Reagente	Marca	Massa molar	Densidade	Pureza
Hexano	Dinâmica Química	86,18 g/mol	0,65 (g/mL a 20° C)	Mín. 98,5%
S-316	Horiba	304 g/mol	1,75 (g/mL a 25° C)	-----
Ácido sulfúrico	FMaia	98,08 g/mol	1,84 (g/mL a 25°C)	Mín. 95%
Hidróxido de sódio P.A.	Synth	40 g/mol	-----	Mín. 97%

4.1 Caracterização do petróleo

A seguir serão apresentados os procedimentos utilizados para a realização das análises de caracterização do petróleo.

4.1.1. Densidade

A densidade do petróleo foi determinada de acordo com a norma ASTM D-70 através do método da picnometria, que consiste na determinação precisa de massa e volume de substâncias utilizando uma vidraria chamada picnômetro. Para uma melhor precisão, o experimento foi realizado em triplicata, o método consiste no primeiro momento em pesar o picnômetro vazio e em seguida coloca-se a amostra no picnômetro calibrado, volume definido. O picnômetro cheio é pesado e a densidade da amostra é calculada com base na Equação 4.1.

A densidade é dada através da equação (4.1).

$$Densidade = \frac{Massa}{Volume} \quad (4.1)$$

4.1.2. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com a norma ASTM D2270 – 04, com temperatura controlada a 40°C. Para uma melhor precisão, o experimento foi realizado em triplicata utilizando um viscosímetro Cannon - Fenske. Foi adicionado cerca de 8,5 mL de amostra no viscosímetro, e determinado o tempo de escoamento desta amostra entre dois pontos (em segundos) através de um capilar. Para o petróleo foi utilizado viscosímetro com capilar de 300.

A viscosidade é dada através da equação (4.2).

$$Viscosidade(cst) = TxC \quad (4.2)$$

Sendo:

T = tempo de escoamento entre marcas A e B (segundos)

C = constante do viscosímetro

4.2 Caracterização dos agentes adsorventes (bagaço e bagacilho)

A caracterização dos agentes adsorventes foi feita com base nas análises de umidade, granulometria, teor de cinzas e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foi adotado como bagaço o resíduo passante na peneira em aço inox - ASTM 20 - MESH/TYLER 20 - Abertura 0,850 mm e como bagacilho o resíduo passante na peneira em aço inox - ASTM 30 - MESH/TYLER 28 - abertura 0,600 mm.

Os agentes adsorventes: bagaço e bagacilho foram fornecidos pelo Grupo Toledo - AL.

4.2.1. Umidade

A umidade foi determinada utilizando o método clássico de análise, o teor de umidade foi obtido por meio de procedimento envolvendo aquecimento em estufa e pesagem até massa constante.

A análise foi realizada aquecendo-se a amostra a 105°C em estufa e a pesagem após 8 horas, até se obter o peso constante.

4.2.2. Granulometria

A análise granulométrica foi realizada através de peneiramento. Foi utilizado um jogo de peneiras Tamis. As malhas são fabricadas seguindo as normas ABNT/ ASTM/TYLER.

4.2.3. Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada por incineração simples, que consiste no aquecimento da amostra seca em mufla elétrica à temperatura de 500°C, durante quatro horas ou até a obtenção de cinza clara, indicando a ausência de matéria orgânica.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigar a estrutura cristalina e morfologia das amostras de resíduos. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (SEM; Shimadzu SSX-550).

4.3. Descrição da unidade piloto para realização da emulsão óleo em água

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma (a) e a unidade piloto para realização da emulsão (b), constituída principalmente pelos seguintes equipamentos:

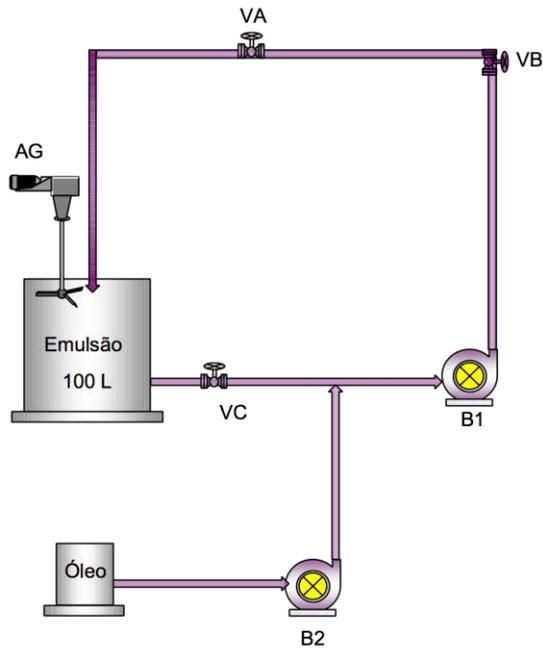
- tanque de alimentação de 100 litros (B2);
- bomba peristáltica para alimentação do óleo;
- bomba centrífuga de 1/2 CV para recirculação da emulsão (B1);
- agitador mecânico (AG).

Esta unidade foi montada no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) da Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas.

Após a montagem foi realizado o comissionamento da unidade, sendo analisada a seguinte condição de operação: vazão de alimentação do óleo e agitação do sistema. Esta fase de testes foi de grande importância para o desenvolvimento da pesquisa bem como para obter resultados satisfatórios.

O procedimento para o preparo da emulsão ocorreu da seguinte forma: uma quantidade conhecida de óleo foi bombeada pela bomba centrífuga a baixa vazão para o tanque e em paralelo o sistema foi agitado continuamente pelo agitador mecânico, a agitação e a baixa vazão de bombeio do óleo permitem a formação da emulsão óleo-água. Após a formação da emulsão, tempo médio de agitação de uma hora, 60 mL da emulsão foi coletada para determinação da concentração inicial (C_0) de óleo no analisador HORIBA, modelo OCMA-350 (Figura 4.4).

Figura 4.1 – Fluxograma (a) e a representação real do sistema para preparação da emulsão (b).



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

4.4. Adsorção em batelada com bagaço e bagacilho de cana de açúcar

A adsorção em batelada foi realizada adicionando-se o resíduo adsorvente (Figura 4.2) a amostra da emulsão óleo em água. A amostra sofreu agitação em uma incubadora, agitadora – Shaker SL 222 com capacidade para trinta amostras, possuindo controle de temperatura e rotação (Figura 4.3). Cada amostra foi agitada durante um tempo predeterminado e logo após o processo de adsorção foi avaliado com a determinação da concentração (C_i) de óleo no analisador HORIBA, modelo OCMA-350 (Figura 4.4).

Figura 4.2 - Resíduos adsorventes: bagaço (1) e bagacilho (2).



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.3 - Incubadora, agitadora.



Fonte: Próprio autor.

4.5. Análise do teor de óleos

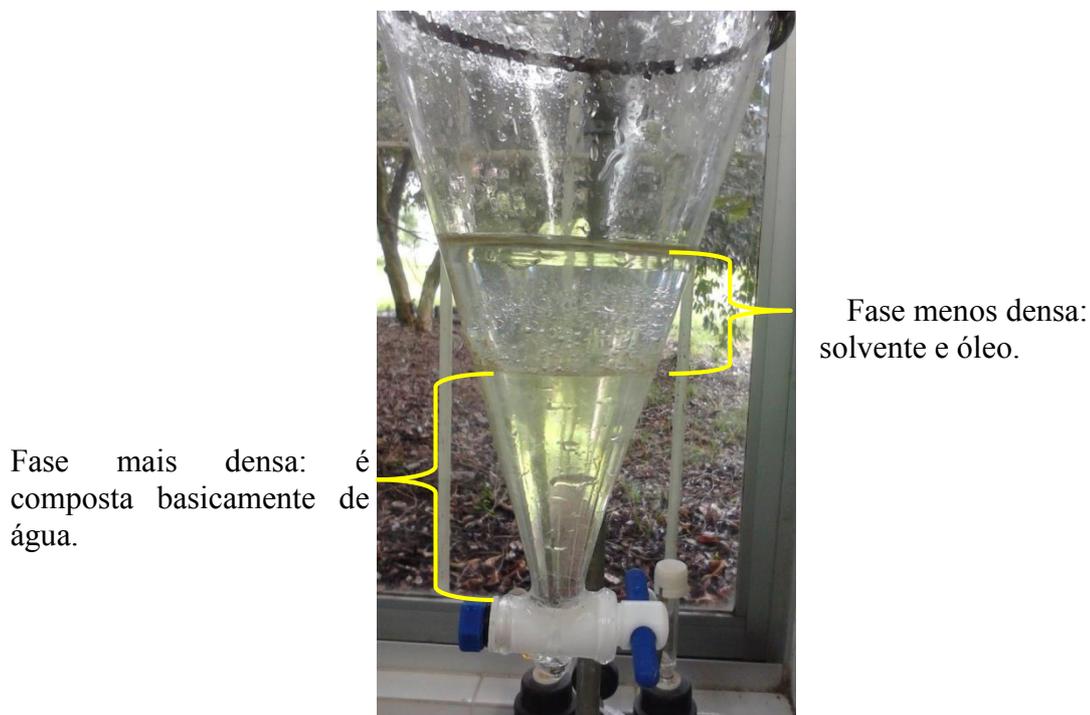
As análises do teor de óleos foram realizadas com auxílio do analisador HORIBA, modelo OCMA-350

O modelo utilizado OCMA-350, Horiba atende os métodos específicos exigidos pela Environmental Protection Agency (EPA) e faz uso do fato que hidrocarbonetos, tais como

óleo e graxa, podem ser extraídos da água ou solo, através do uso de um procedimento de extração com solvente apropriado, sendo neste caso, o S-316. Os hidrocarbonetos extraídos absorvem energia infravermelha a um comprimento de onda específico e a quantidade de energia absorvida é proporcional à concentração de óleo/graxa no solvente.

Para análise da concentração de óleo adiciona-se 50 mL de S-316 a uma amostra aquosa de 60 mL contendo óleo disperso. A amostra é seca com sulfato de sódio e deixada em repouso até que se formem duas fases visualmente distintas (Figura 4.5). A fase mais densa é composta basicamente de água e a fase mais leve, de solvente e óleo. Retira-se uma alíquota de 50 μL da fase leve, solvente e óleo, e efetua-se a medição da concentração de óleo. Repete-se a leitura para cada amostra, sendo o resultado expresso mg/L.

Figura 4.4 – Separação entre fases.



Fonte: Próprio autor.

4.6. Levantamento de curvas cinéticas

A quantidade adsorvida no tempo t , q_t , será calculada pela Equação 4.3, onde C_t é a concentração do óleo na fase líquida em qualquer tempo, C_0 é a concentração inicial da solução, V é o volume da solução e W é a massa do agente adsorvente. Serão avaliados

modelos para ajustar os dados de cinética de adsorção como, por exemplo, os mais comumente utilizados, o modelo de pseudo primeira ordem e o modelo de pseudo segunda ordem.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (4.3)$$

4.7. Levantamento das isotermas de adsorção

O levantamento das isotermas de adsorção seguirá um procedimento semelhante ao de cinética de adsorção, sendo observado o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio. A quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e (mg/g) será calculada pela Equação 4.4 e a quantidade percentual de óleo removida é dada pela Equação 4.5.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (4.4)$$

$$\text{Percentual de remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (4.5)$$

onde V é o volume da solução, W é a massa de adsorvente utilizada, C_0 e C_e são as concentrações na fase líquida no início e no equilíbrio, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises físico-químicas necessárias para a caracterização do petróleo e dos agentes adsorventes. Também são apresentados e discutidos os resultados pertinentes às isotermas de equilíbrio, estudos cinéticos e o efeito do *pH* da solução e massa do agente adsorvente.

5.1. Caracterização do petróleo

5.1.1. Densidade

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da densidade para o petróleo, determinada a temperatura ambiente, cujo procedimento está descrito na Seção 4.1.1 do Capítulo 4.

Tabela 5.1 - Resultados da densidade do petróleo a temperatura ambiente.

Amostra	Densidade (kg/m ³)	Limite especificado ANP
Petróleo	895,9	700 - 900 ($\pm 1,4$)

A densidade do petróleo encontra-se dentro da faixa estabelecida pela ANP e pode ser considerado como petróleo pesado, visto que o valor da densidade relativa é aproximadamente 0,90. O petróleo é considerado leve quando possui densidade relativa máxima de 0,70.

5.1.2. Viscosidade cinemática

A Tabela 5.2 apresenta o valor da viscosidade do petróleo, determinada a temperatura de 40°C, cujo procedimento está descrito na Seção 4.1.2 do Capítulo 4.

A viscosidade cinemática do petróleo encontra-se dentro da faixa estabelecida pela ANP.

Tabela 5.2 - Resultado da viscosidade do petróleo a 40°C.

Amostra	Viscosidade (cst)	Limite especificado pela ANP
Petróleo	112,1	158,2 (\pm 1,5)

5.2. Caracterização dos agentes adsorventes (bagaço e bagacilho)

5.2.1. Umidade

A Tabela 5.3 apresenta o valor da umidade do bagaço e bagacilho, determinada a temperatura de 105°C, cujo procedimento está descrito na seção 4.2.1 do capítulo 4.

Tabela 5.3 - Resultado do teor de umidade do bagaço e bagacilho a 105°C.

Amostra	Umidade (%)
Bagaço	10,6
Bagacilho	13,5

5.2.2. Granulometria

Com base na análise granulométrica foi adotado como bagaço o resíduo passante na peneira em aço inox - ASTM 20 - MESH/TYLER 20 - Abertura 0,850 mm e como bagacilho o resíduo passante na peneira em aço inox - ASTM 30 - MESH/TYLER 28 - abertura 0,600 mm.

5.2.3. Teor de cinzas

A Tabela 5.5 apresenta o valor do teor de cinzas do bagaço e bagacilho, cujo procedimento está descrito na seção 4.2.3 do capítulo 4.

Tabela 5.4 - Resultado do teor de cinzas do bagaço e bagacilho.

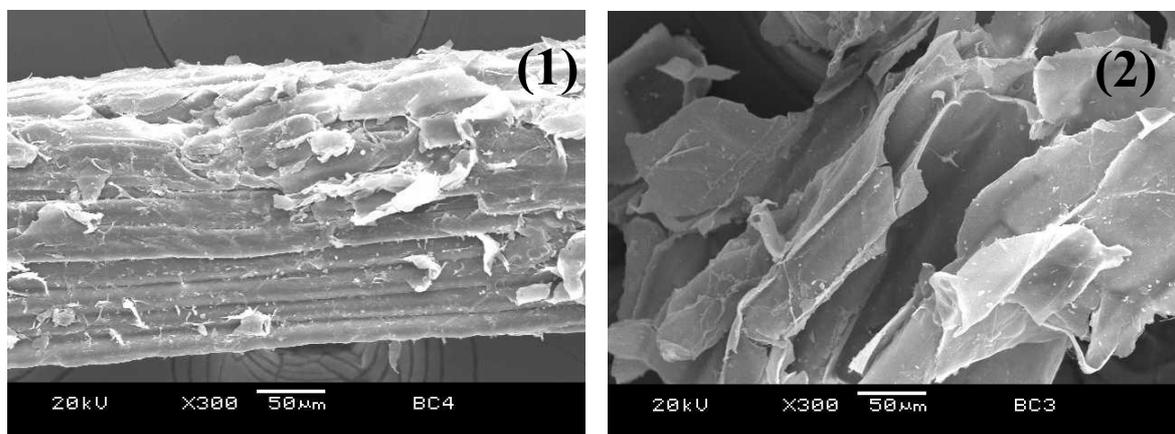
Amostra	Teor de Cinzas (%)
Bagaço	18,8
Bagacilho	23,3

O bagacilho apresentou um teor de cinzas (23,3%) maior que o bagaço (18,8%), podemos concluir que o bagacilho possui mais resíduo inorgânico que permanece após a queima da matéria orgânica, a 500°C.

5.2.4. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A Figura 5.1 apresenta a fotomicrografia do bagaço e bagacilho, cujo procedimento está descrito na seção 4.2.4 do capítulo 4.

Figura 5.1 – Fotomicrografia obtida por MEV, aumento 300X - bagaço (1) e bagacilho (2).



Fonte: Próprio autor.

A microscopia ótica com aumento de 300X, da face superior do bagaço e bagacilho apresenta claramente a diferença de estrutura do bagaço e bagacilho, o bagaço possui células mais alongadas e homogêneas é possível observar a presença de flocos de medula, bem como uma estrutura compacta com fibras unidas pela presença de hemicelulose e lignina, de acordo com Wanderley (2012), essa estrutura pode favorecer o processo de adsorção de óleo. As

hemiceluloses são consideradas como as principais responsáveis pela absorção de água, embora celulose não cristalina e lignina também desempenhem papel importante neste processo segundo Tita et al. (2002). O bagacilho é por sua vez é constituído por células mais curtas e heterogêneas, sem tendência a forma aglomerados.

5.3. Levantamento de curvas cinéticas

Resíduo Adsorvente – Bagaço

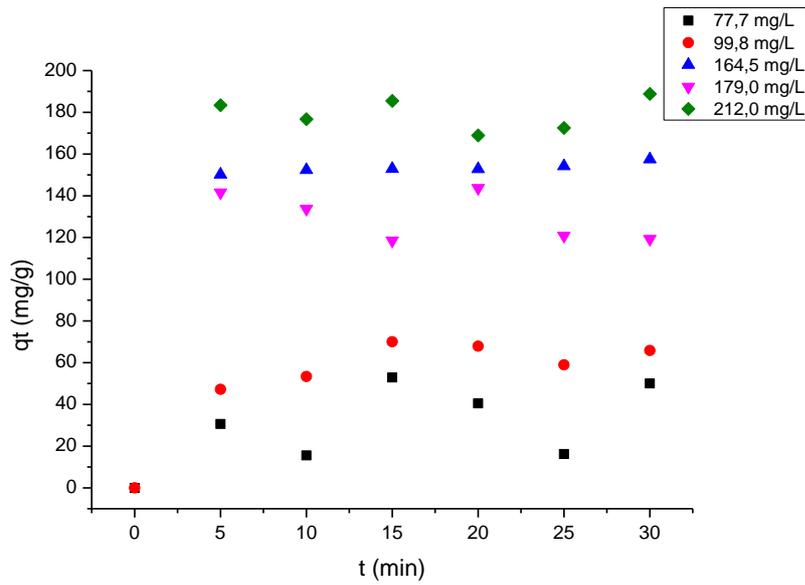
Foi avaliada a adsorção de óleo com cinco concentrações iniciais diferentes, sendo: 77,7 mg/L, 9,8 mg/L, 164,5 mg/L, 179,0 mg/L e 212,0 mg/L . A Tabela 5.5 apresenta as concentrações avaliadas após o processo de adsorção.

Tabela 5.5 - Avaliação da concentração de óleo ao longo do processo de adsorção do bagaço.

Tempo (min)	C ₀₁ (mg/L)	C ₀₂ (mg/L)	C ₀₃ (mg/L)	C ₀₄ (mg/L)	C ₀₅ (mg/L)
0	77,7	99,8	164,5	179,0	212,0
5	47,1	45,5	14,3	37,4	28,6
10	62,2	46,5	12,1	45,3	4,7
15	24,8	29,8	11,6	60,5	26,5
20	37,2	31,9	11,7	35,3	43,1
25	61,5	40,9	10,3	58,2	39,5
30	27,7	34,0	7,0	59,7	23,2

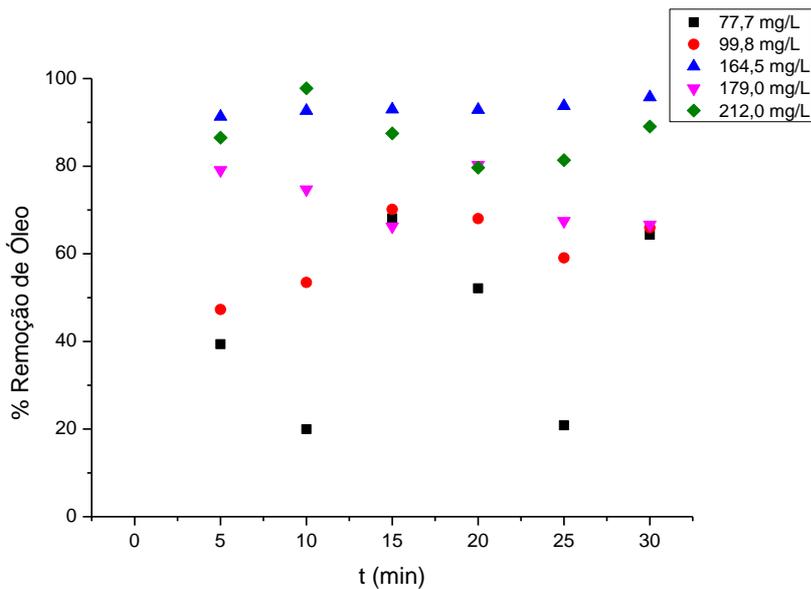
É possível perceber que grande parte do óleo é adsorvido no início do processo e que, após 5 minutos, a variação na concentração de óleo é baixa. Este comportamento é facilmente visualizado através da Figura 5.2.

Figura 5.2 – Adsorção do bagoço: quantidade de óleo adsorvido.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.3 – Adsorção do bagoço: percentual de remoção de óleo.



Fonte: Próprio autor.

Para a concentração inicial de 77,7 mg/L a quantidade adsorvida de óleo apresentou grande variação ao longo do processo, à adsorção foi máxima entre o intervalo de 15 a 20 min acreditando-se que a diminuição na quantidade adsorvida a partir de 20 minutos de adsorção possa ser explicada por um processo de dessorção que ocorre após a saturação do agente adsorvente. A máxima remoção de óleo foi de 68,1% no tempo 15 minutos.

Para a emulsão com concentração inicial de 99,8 mg/L a quantidade adsorvida apresentou pequena variação ao longo do processo, a adsorção foi máxima entre o intervalo de 10 a 20 min. A quantidade adsorvida e o percentual de remoção do óleo apresentaram valores semelhantes. A máxima remoção de óleo foi de 70,2% no tempo 15 minutos.

Para a concentração inicial de 164,5 mg/L a quantidade adsorvida apresentou pequena variação ao longo do processo. A porcentagem de óleo removido apresentou-se sempre acima de 90%, demonstrando a eficácia da utilização do bagaço de cana como agente adsorvente de rápida adsorção.

Para a concentração inicial de 179,0 mg/L uma grande quantidade de óleo foi adsorvida nos primeiros 5 minutos, logo após ocorreu o processo de dessorção.

Para a concentração inicial máxima de leitura do analisador OCMA-350, Horiba que é de 212,0 mg/L, a maior quantidade adsorvida ocorreu nos primeiros 10 minutos, logo após ocorreu o processo de dessorção. A remoção de óleo máxima foi de 97,8% em 10 minutos.

Resíduo Adsorvente – Bagacilho

Foi avaliada a emulsão com cinco concentrações iniciais diferentes, sendo: 77,7 mg/L, 99,8 mg/L, 164,5 mg/L, 179,0 mg/L e 212,0 mg/L . A Tabela 5.6 apresenta as concentrações avaliadas após o processo de adsorção.

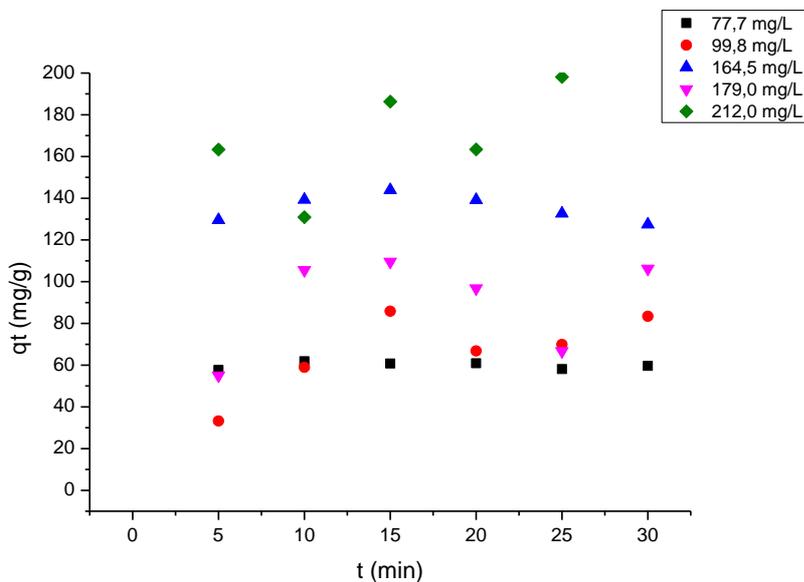
Tabela 5.6 - Avaliação da concentração de óleo ao longo do processo de adsorção do bagacilho.

Tempo (min)	C ₀₁ (mg/L)	C ₀₂ (mg/L)	C ₀₃ (mg/L)	C ₀₄ (mg/L)	C ₀₅ (mg/L)
0	77,7	99,8	164,5	179,0	212,0
10	20,0	66,6	34,9	124,3	48,7
20	15,8	26,6	25,2	111,7	81,1
30	16,9	39,0	20,6	115,7	25,7
40	16,8	31,3	25,3	82,2	48,6
50	19,6	29,3	31,8	112,3	13,9
60	18,1	16,2	37,0	118,3	7,3

É possível perceber que a maior parte do óleo é adsorvido após 40 minutos do processo.

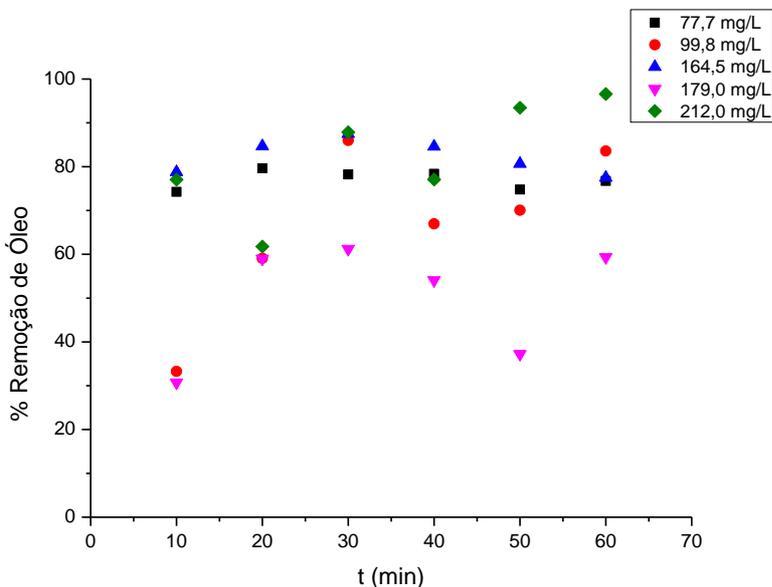
Este comportamento é facilmente visualizado através da Figura 5.4.

Figura 5.4– Adsorção do bagacilho: quantidade de óleo adsorvido.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.5 – Adsorção do bagacilho: percentual de remoção de óleo.



Fonte: Próprio autor.

Para a concentração inicial de 77,7 mg/L a quantidade adsorvida apresentou pequena variação ao longo do processo, à adsorção foi máxima entre o intervalo de 10 a 20 min. Após

20 minutos a adsorção manteve-se praticamente constante com um percentual de remoção de óleo na faixa de 77,4%.

Para a emulsão com concentração inicial de 99,8 mg/L a quantidade adsorvida apresentou grande variação ao longo do processo, a adsorção foi máxima em 60 minutos com um percentual de remoção de óleo de 83,8%.

Para a emulsão com concentração inicial de 164,5 mg/L a quantidade adsorvida apresentou pequena variação ao longo do processo. Adsorção foi máxima em 30 minutos com um percentual de remoção de óleo de 87,5%.

Para a emulsão com concentração inicial de 179,0 mg/L o processo de adsorção apresentou grande variação. A maior quantidade adsorvida ocorreu em 40 min, logo após ocorreu o processo de dessorção. O máximo percentual de remoção de óleo foi de 54,1%.

Para a concentração inicial máxima de leitura do analisador OCMA-350, Horiba que é de 212,0 mg/L, a maior quantidade adsorvida ocorreu em 60 minutos com um percentual de remoção de óleo de 96,6%.

5.4. Ajustes cinética da reação - modelo pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem

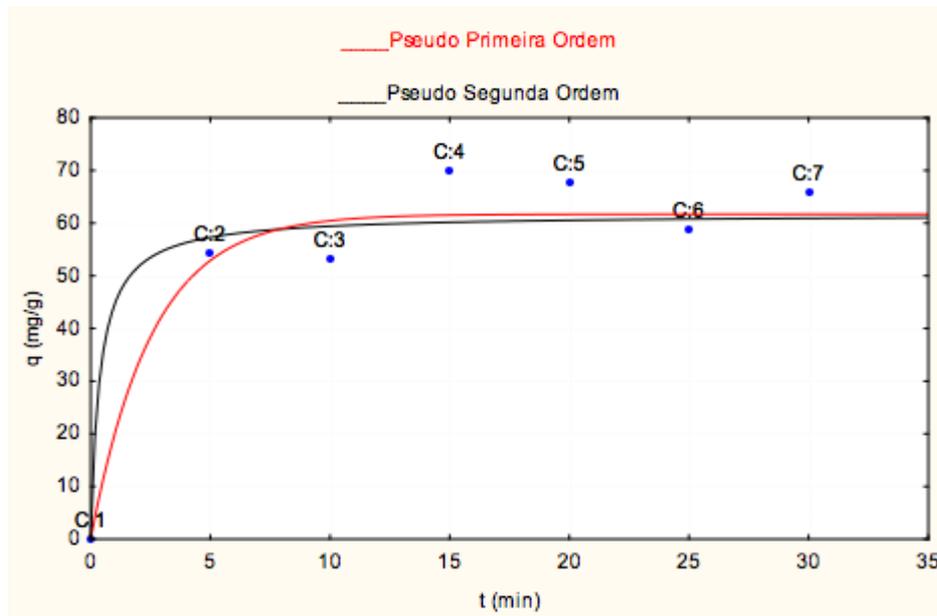
Os dados obtidos para cada concentração inicial foram ajustados aos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem. A Tabela 5.7 apresenta o ajuste para cada concentração inicial para o primeiro e segundo modelo para o agente adsorvente bagaço e bagacilho.

Tabela 5.7 – Ajustes cinética da reação: modelo pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

	C ₀₁	C ₀₂	C ₀₃	C ₀₄	C ₀₅
Modelos de Cinética	77,7	99,8	164,5	179,0	212,0
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Bagaçõ					
Pseudo primeira-ordem					
K(min ⁻¹)	0,67184	0,97293	0,57607	Não convergiu	0,03036
R ²	0,4514	0,9466	0,3318	Não convergiu	0,0009
Pseudo segunda-ordem					
K(min ⁻¹)	0,66565	0,96758	0,44116	Não convergiu	Não convergiu
R ²	0,4431	0,9362	0,1946	Não convergiu	Não convergiu
Bagacilho					
Pseudo primeira-ordem					
K(min ⁻¹)	0,99841	0,92392	0,99450	0,90708	0,93913
R ²	0,9968	0,8536	0,9890	0,8228	0,8819
Pseudo segunda-ordem					
K(min ⁻¹)	0,99780	0,87781	0,99357	0,89403	0,94063
R ²	0,9956	0,7706	0,9872	0,7993	0,8848

A Figura 5.6 apresenta o ajuste dos dados avaliados para a melhor faixa de concentração (C₀ = 99,8 mg/L) da adsorção utilizando o bagaçõ como agente adsorvente e a Figura 5.7 apresenta o ajuste dos dados avaliados para a melhor faixa de concentração (C₀ = 77,7 mg/L) da adsorção utilizando o bagacilho como agente adsorvente.

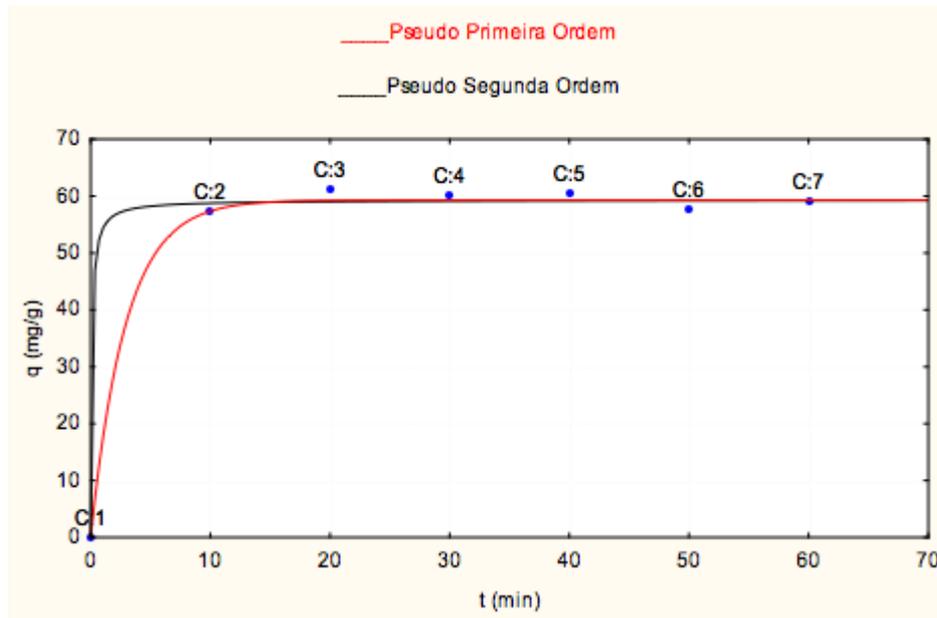
Figura 5.6 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 99,8$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o percentual de remoção de óleo se manteve constante.

Figura 5.7 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 77,7$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio da adsorção foi alcançado após 20 minutos e a partir desse momento o percentual de remoção de óleo se manteve constante.

5.5. Levantamento das isotermas de adsorção

A análise do processo de adsorção requer o estudo de equilíbrio da adsorção. O teste de equilíbrio da adsorção fornece os dados físico-químicos sobre a aplicabilidade da adsorção. Os dados foram ajustados utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR) e Temkin, apresentadas nas Figuras 5.8; 5.9; 6.0 e 6.1. Esses modelos de equilíbrio fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente (FOLETTTO et al. 2012).

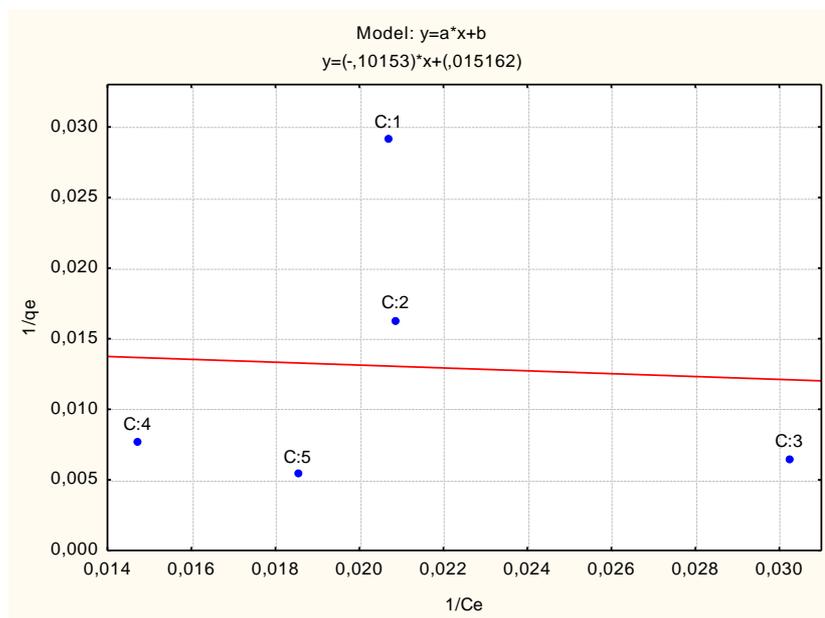
O modelo de Langmuir é aplicável aos sistemas de adsorção homogêneos quando não há interação entre as moléculas de sorbato, ao passo que o modelo de Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos e que não é restrito à formação da monocamada (FOLETTTO et al. 2012). O modelo de Temkin assume que a isoterma de adsorção de calor de todas as moléculas diminui na camada linearmente com a

cobertura devido às interações adsorvato-adsorvente, enquanto o modelo DR não assume uma superfície homogênea (KHALED et al. 2009).

Para a determinação dos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (DR) e Temkinisotérmicas utilizou-se o programa *Statistica version 7*. Para os ajustes dos modelos de adsorção foi usado o método linear.

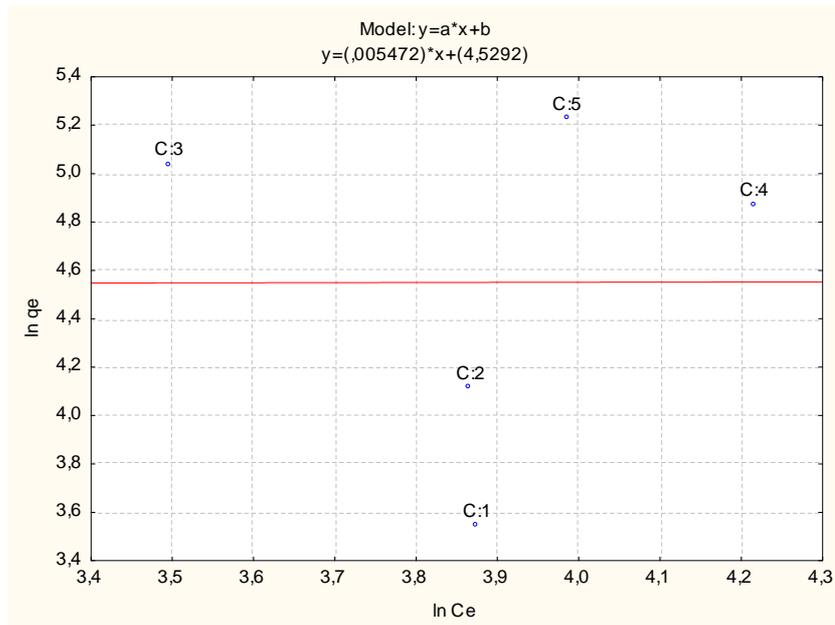
Resíduo Adsorvente – Bagaço

Figura 5.8 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Langmuir.



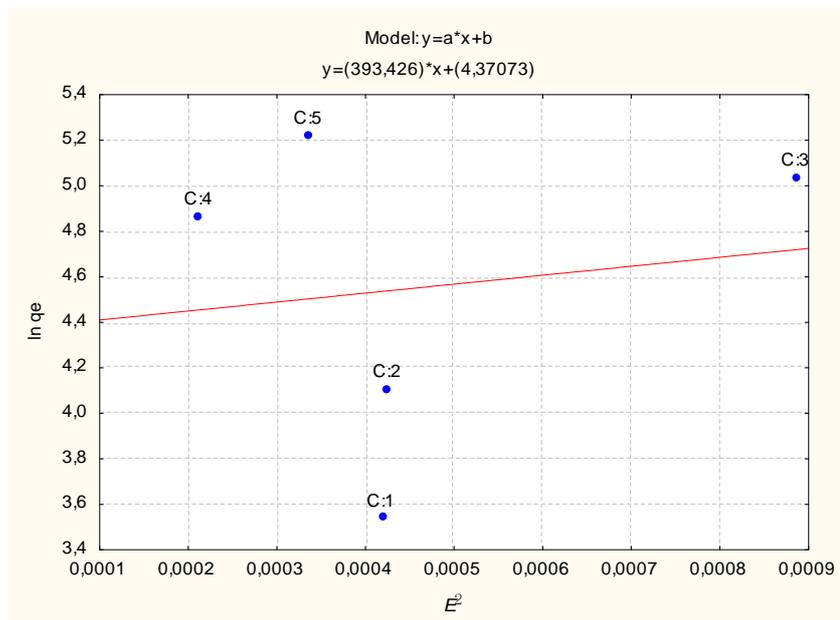
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.9 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Freundlich.



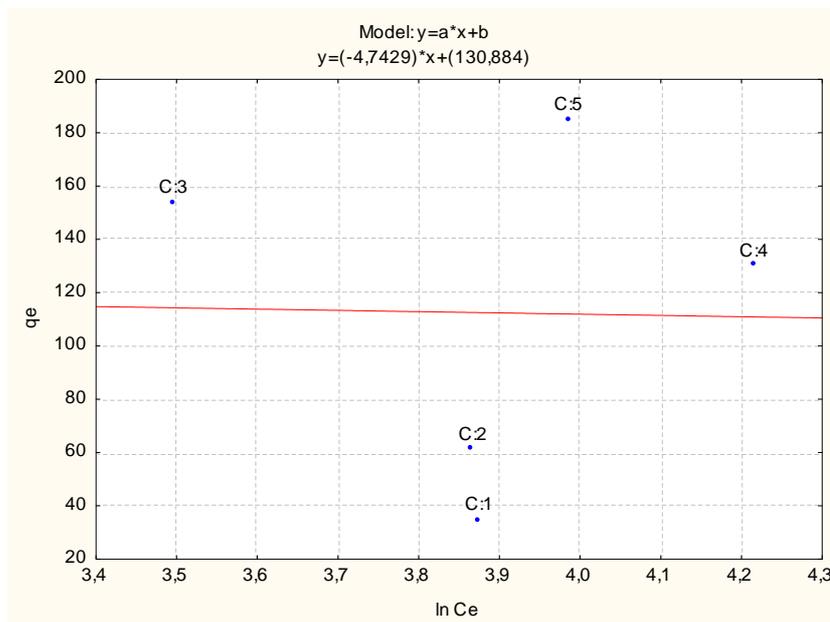
Fonte: Próprio autor.

Figura 6.0 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo Dubinin–Radushkevich (D-R).



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.1 – Isotermas adsorção do bagaço: modelo de Temkin.



Fonte: Próprio autor.

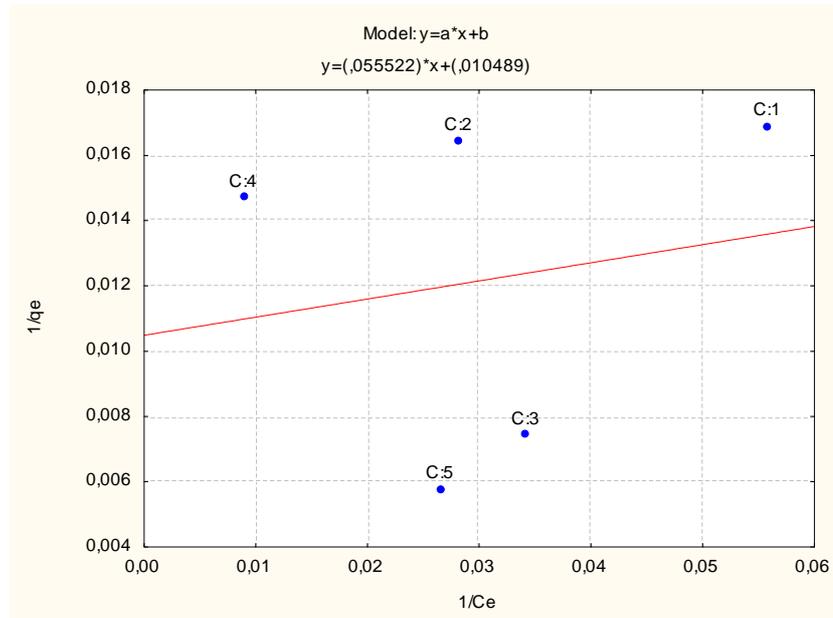
Tabela 5.8 – Ajustes isotermas adsorção do bagaço: modelo Langmuir, Freundlich, DR e Temkin.

Modelos			
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
	65,9543	0,1493	0,058
Freundlich	k_F (mg/g)	n_F	R^2
	4,5292	182,7485	0,002
Dubinin–Radushkevich (D-R)	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K (mol ² /kj) ²	R^2
	4,3707	393,4257	0,142
Temkin	A (L/mg)	B	R^2
	-3,3176	- 531,1384	0,019

Nenhum dos modelos de isotermas aplicados apresentou adequação aos dados experimentais do processo de adsorção utilizando bagaço para o tratamento do efluente de petróleo, emulsão óleo em água.

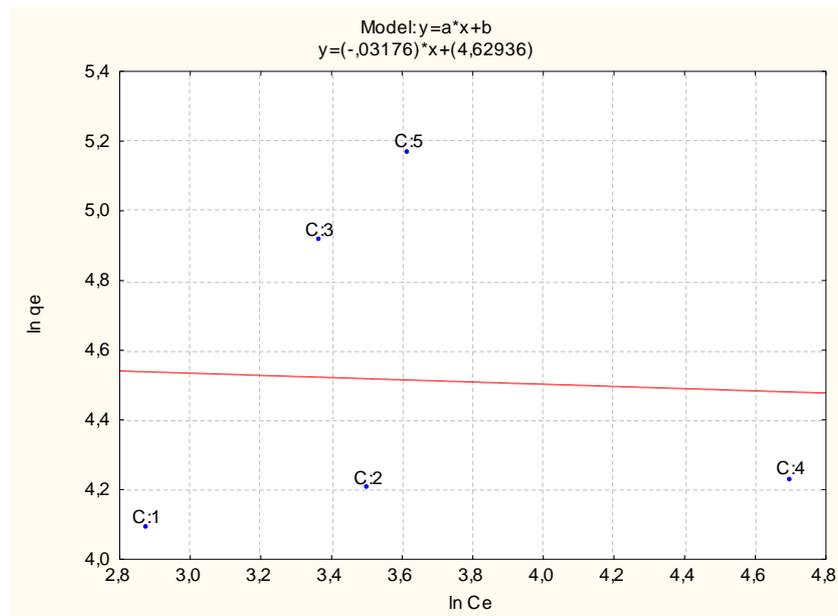
Resíduo Adsorvente – Bagacilho

Figura 6.2 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Langmuir.



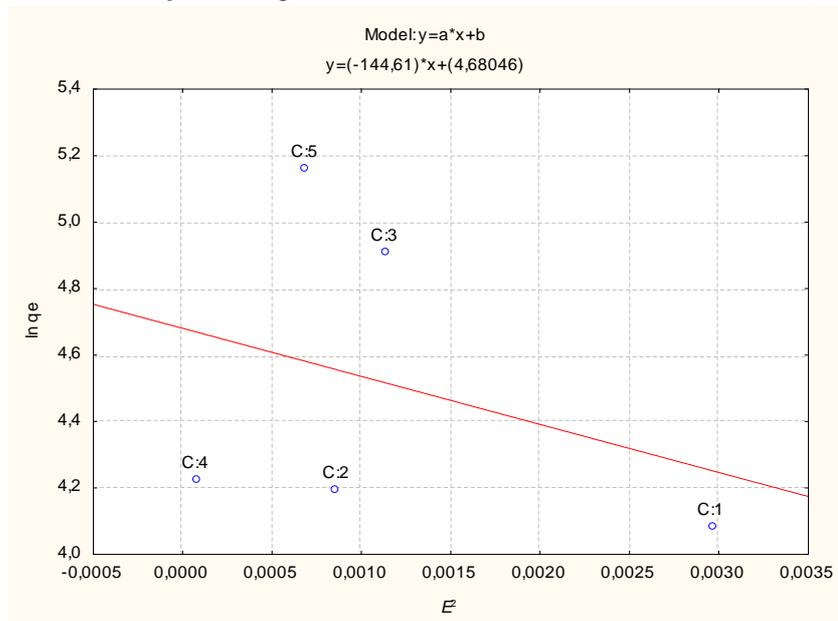
Fonte: Próprio autor.

Figura 6.3 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Freundlich.



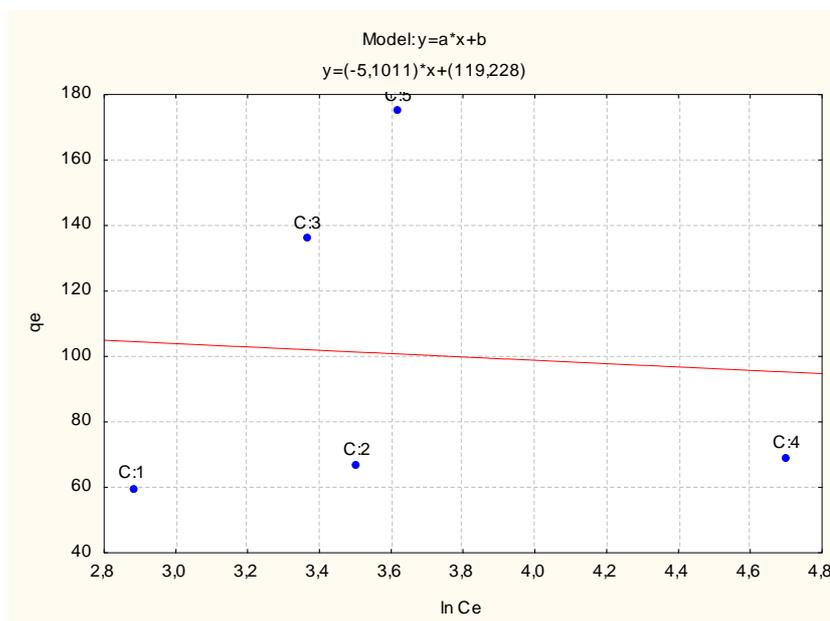
Fonte: Próprio autor.

Figura 6.4 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Dubinin–Radushkevich (D-R).



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.5 – Isotermas adsorção do bagacilho: modelo de Temkin.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5.9 – Ajustes isotermas adsorção do bagacilho: modelo Langmuir, Freundlich, DR e Temkin.

Modelos			
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2
	95,3379	0,1889	0,18
Freundlich	k_F (mg/g)	n_F	R^2
	4,6293	-31,4811	0,04
Dubinin–Radushkevich (D-R)	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K (mol ² /kj) ²	R^2
	4,6804	144,6100	0,32
Temkin	A (L/mg)	B	R^2
	23,3731	- 493,8438	0,66

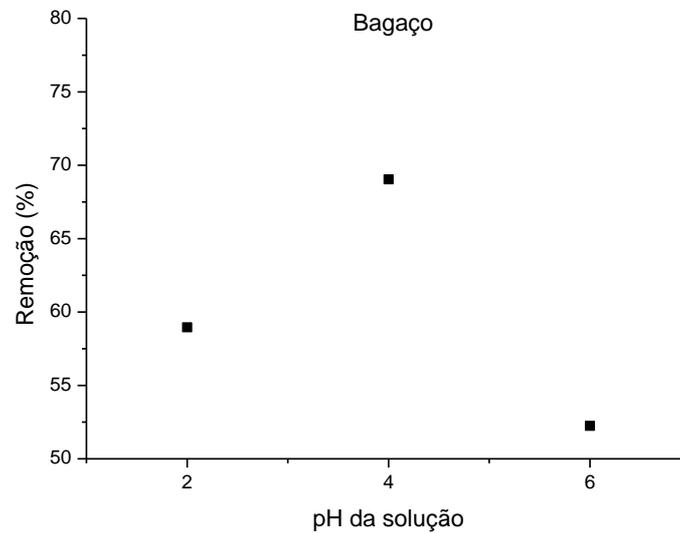
Nenhum dos modelos de isotermas aplicados apresentou adequação aos dados experimentais do processo de adsorção utilizando bagacilho para o tratamento do efluente de petróleo, emulsão óleo em água.

5.6. Avaliação da influência do pH

A influência do pH na capacidade de adsorção foi avaliada com a emulsão com concentração inicial de 131,0 mg/L, utilizando os agentes adsorventes bagaço e bagacilho, utilizando como parâmetros os seguintes valores de pH: 2,0; 4,0 e 6,0.

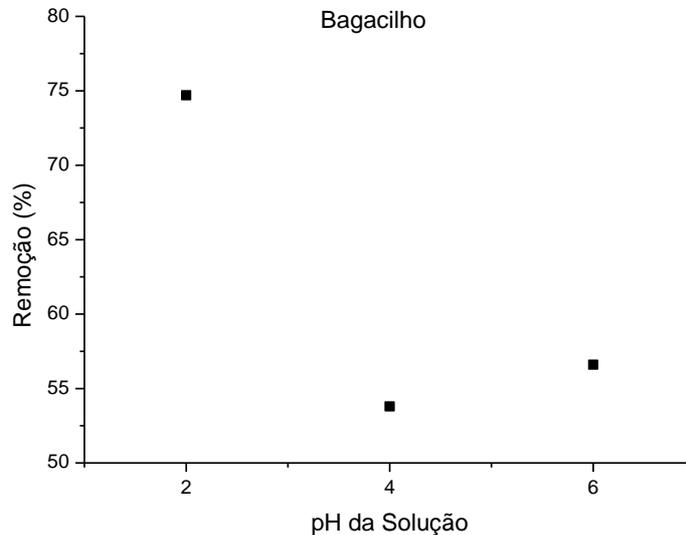
A Figura 6.6 apresenta a influência do pH na capacidade de adsorção do bagaço e a Figura 6.7 apresenta a influência do pH na capacidade de adsorção do bagacilho.

Figura 6.6 – Influência do pH no processo de adsorção com bagaço.



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.7 – Influência do pH no processo de adsorção com bagacilho.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados experimentais relativos à capacidade de adsorção em função do pH indicam uma influência desta propriedade no processo de adsorção envolvendo o bagaço e o bagacilho. Em pH 4 observou-se os melhores resultados para o bagaço, percentual de remoção de óleo em torno de 69% ou seja, os maiores valores de capacidade de adsorção de óleo. A acidez do meio (pH) afeta o equilíbrio químico dos grupos iônicos.

Para o bagacilho o pH mais ácido, pH 2 apresenta uma maior capacidade de adsorção do óleo. O maior percentual de remoção de óleo foi de 75%.

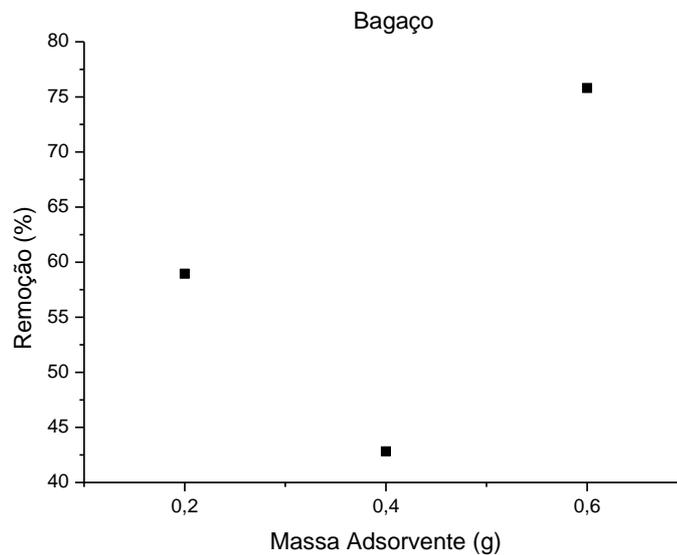
De acordo com Foletto et al. (2012) a adsorção foi maior com o pH 2,5. Para Ponou et al. (2011) com o valor de pH baixo (entre 1 e 2) a superfície dos adsorventes são carregadas positivamente, assim a atração eletrostática ocorre. Por outro lado os altos valores de pH carrega negativamente a superfície dos adsorventes criando uma força repulsiva entre adsorvente e adsorbato na fase sólido-líquido.

5.7. Avaliação da influência da massa do agente adsorvente

A influência da massa do resíduo adsorvente na capacidade de adsorção foi avaliada com a emulsão com concentração inicial de 131,0 mg/L, utilizando os agentes adsorventes bagaço e o bagacilho, utilizando como parâmetros os seguintes valores de massa: 0,2; 0,4 e 0,6 g.

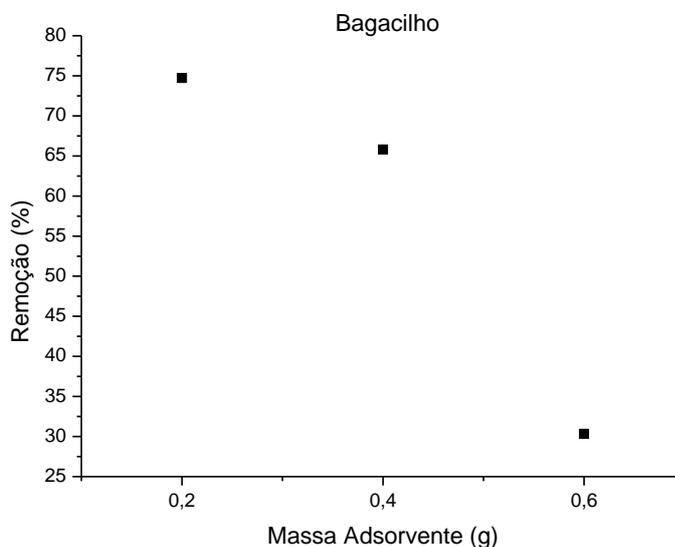
A Figura 6.8 apresenta a influência da massa de resíduo na capacidade de adsorção do bagaço e a Figura 6.9 apresenta a influência da massa de resíduo na capacidade de adsorção do bagacilho.

Figura 6.8 – Influência da massa de adsorvente no processo de adsorção com bagaço.



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.9 – Influência da massa de adsorvente no processo de adsorção com bagacilho.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados experimentais relativos à capacidade de adsorção em função da massa indicam uma influência desta propriedade no processo de adsorção envolvendo o bagaço. Para o processo de adsorção utilizando o bagaço, com a maior massa avaliada (0,6 g) observou-se os melhores resultados, ou seja, os maiores valores de capacidade de adsorção de óleo, em torno de 76%.

Para o bagacilho, o processo de adsorção com a menor massa avaliada (0,2 g) apresenta uma maior capacidade de adsorção de óleo, em torno de 75%. O bagacilho não possui a tendência de formar aglomerado, por esse motivo o acréscimo da massa de adsorvente (variando de 0,2 a 0,6 g) não foi diretamente proporcional ao processo de adsorção, remoção de óleo.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluímos que os resultados demonstram a viabilidade da utilização do bagaço e do bagacilho da cana de açúcar como agente adsorvente de baixo custo e abundante no estado de Alagoas para o tratamento da água de produção de petróleo.

O bagaço apresenta uma rápida adsorção, removendo mais de 90% do óleo presente em emulsão nos primeiros 10 minutos.

No entanto, observa-se que o agente adsorvente bagacilho necessita de um maior tempo para o processo de adsorção, acima de 60 minutos e que ele é mais indicado para emulsão com concentração inicial mais altas, acima de 200 mg/L.

Em relação ao efeito do pH, o bagaço apresenta uma maior capacidade de remoção de óleo com o pH 4 e o bagacilho com o pH mais ácido (pH 2).

Em relação ao efeito da massa de adsorvente, o bagaço apresenta uma maior capacidade de remoção de óleo com a maior massa utilizada (0,6 g) e o bagacilho apresenta uma maior capacidade de remoção de óleo com a menor massa utilizada (0,2 g). Ambos em torno de 75% de remoção de óleo para uma concentração inicial de 131 mg/L.

O trabalho sugere um estudo mais detalhado para o efeito da agitação e temperatura no processo de adsorção utilizando bagaço e bagacilho como adsorventes e a avaliação do processo contínuo (em coluna).

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Boletim de petróleo e gás natural, 2013.

AHMAD, A.L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B.H. *Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies*. Water Research, v. 39, p.2483–2494, 2005.

AKSU, Zümriye; TEZER, Sevilay. *Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch System: Effect of Temperature*. Process Biochemistry, v. 36, p. 431-439, 2000.

ALMEIDA, Carlos Alberto Policiano; MACHADO, Clodoaldo; DEBACHER, Nito Angelo. *Adsorption of Methylene Blue as a Model for the Use of Barro Branco as an Alternative Adsorbent for Color Removal*. Progress in Colloid Polymer Science, v.128, p. 278-282, 2004.

ALLEN, Stephen J. et al. *Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu*. Bioresource Technology, v. 88, p. 143-152, 2003.

ANNADURAI, Gurusamy; JUANG, Ruey-Shin; LEE, Duu-Jong. *Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorptions of Dyes from Aqueous Solutions*. Journal of Hazardous Materials B, v. 92, p. 263-274, 2002.

ARAMI, Mokhtar et al. *Removal of Dyes from Colored Textile Wastewater by Orange Peel Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Studies*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 288, p. 371-376, 2005.

ARMAGAN, Bülent; TURAN, Mustafa; ÇELİK, Mehmet S. *Equilibrium Studies on the Adsorption of Reactive Azo Dyes Into Zeolite*. Desalination, v. 170, p. 33-39, 2004.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. *An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System*. Process Biochemistry, v. 38, p. 1311-1316, 2003.

BANSAL, R.C., GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005, 497p.

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

BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., Sousa, E. C. M. *Processamento de Petróleo e Gás*. LTC, Rio de Janeiro-RJ, 2012.

BOUDART M., DJEGA-MARIADASSOU G. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton University Press, 1984, 240p.

CARONI, A.L.P.F. *Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana*. Natal: Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2009. Tese (Doutorado).

CHEN, GONGLUN, TAO, DANIEL, 2005. *An Experimental study of stability of oil-water emulsion*. Fuel Processing Technology 86 499-508.

CHIRON, Nathalie; GUILLET, Richard; DEYDIER, Eric. *Adsorption of Cu(II) and Pb (II) Onto a Grafted Silica: Isotherms and Kinetic models*. Water Research, v. 37, p. 3079-3086, 2003.

CHU, H. C.; CHEN, K. M. *Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for the Adsorption of Basic Dyes on Biomass*. Process Biochemistry, v. 37, p. 1129-1134, 2002.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). *Acompanhamento da safra brasileira, 2013*.

CONAMA, 2011. *Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 430*.

CRINI, G. *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology. v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CUEVAS, L. A. S. *Adsorção de Corantes em Turfa de Origem Magalhânica*. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP- Brasil.

DO, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinect*. Series on Chemical Engineering Vol. 2. Imperial College Press: Londres, 1998.

DUBININ, M.M., Radushkevich, L. V. *The equation of the characteristic curve of the activated charcoal*, Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect. 55, 1947, 331–337.

FARMEN, E.; HARMAN, C.; HYLLAND, K.; TOLLEFSEN, K. E. *Produced water extracts from North Sea oil production platforms result in cellular oxidative stress in a rainbow trout in vitro bioassay*. Marine Pollution Bulletin. V.60, p.1092–1098, 2010.

FOLETTTO, E. L., BATTISTON, S., SIMÕES, J. M., BASSACO, M. M., PEREIRA, L. S. F., Flores, É. M. M. & Müller, E. I. 2012 *Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process*. Microporous and Mesoporous Materials 163, 29–33.

FREUNDLICH, H. M. F.. *Over the adsorption in solution*, J. Phys. Chem. 57, 1906, 385–470.

GILES, C. H., D`SILVA, A. P.; HUISTON, A. *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation*. Journal colloid interfacescience. v.47, n.3, p.766-768, 1974.

GONZÁLEZ, M. P; MATTUSCH, J; ALEJANDRA A; R. Wennrich. *Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms*. Bioresource Technology, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS, *Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review*. Journal of Environmental Management. v. 90, p. 2313-2342, 2009.

HANSEN, B. R., DAVIES, S. H.. *Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water*, Chemical Engineering. Research Design 72, 1994, 176–188.

HO, Y. S., MCKAY, G.. *Sorption of dye from aqueous solution by peat*, Chem. Eng. J. 70, 1998, 115–124.

HO. Y. S.; MCKAY, G. *The Sorption of Lead (II) Ions on Peat*. Water Research, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.

HO, Ka Yee; McKay, Gordon; Yeung, King Lun. *Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica*. Langmuir, v. 19, p. 3019-3024, 2003.

JUANG, Ruey-Shin et al. *Adsorption Behavior of Reactive Dyes from Aqueous Solutions on Chitosan*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 70, p. 391-399, 1997.

JUANG, Ruey-Shin; TSENG, Ru-Ling; WU, FENG-CHIN. *Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes*. Adsorption, v. 7, p. 65-72, 2001.

JUANG, Ruey-Shin; WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling. *Characterization and Use of Activated Carbons Prepared from Bagasses for Liquid-phase Adsorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 201, p. 191-199, 2002.

KARGI, Fikret; OZMIHCI, Serpil. *Comparison of Adsorption Performances of Powdered Activated Sludge and Powdered Activated Carbon for Removal of Turquoise Blue Dyestuff*. Process Biochemistry, v. 40, p. 2539-2544, 2005.

KHALED, A., Nemr, A. E., Sikaily, A. E. & Abdelwahab, O. 2009 *Removal of Direct N Blue 106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies*. Journal of Hazardous Materials 165 (1–3), 100–110.

KLEINUBING, S. J. *Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha sargassum filipedula*. São Paulo: 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UNICAMP.

KOREN, J. P. F., SYVERSEN, U. 1995. *State-of-the-Art Electroflocculation Filtration and Separation*, Elsevier Science.

LAGERGREN, S. *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 (4), 1898, 1–39.

LANGMUIR, I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*, J. Am. Chem. Soc. 38 (11), 1916, 2221–2295.

LOW, K. S.; LEE, C. K. *Quaternized Rice Husk as Sorbent for Reactive Dyes*. Bioresource Technology, v. 61, p. 121-125, 1997.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na Indústria de Petróleo*. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002.

MALIK, P. K. *Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36*. *Dyes and Pigments*, v. 56, p. 239-249, 2003.

McKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. *The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents – III. Silica: Rate Processes*. *Water Research*, v.14, p. 15-20, 1980.

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. *Oilfield Processing*. Penn Well Publishing Company. University of Tulsa. Tulsa, Oklahoma.1995.

MAK, Sou-Yee; CHEN, Dong-Hwang. *Fast Adsorption of Methylene Blue on Polyacrylic Acid-Bond Iron Oxide Magnetic Nanoparticles*. *Dyes and Pigments*, 2004.

McCABE, W. L.; SMITTH, J. C.; HARRIOTT, P. *Fixed-bed Separations*. In: *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 2001. cap. 25, p. 812-856.

MORAES, N. A. *Estudo da hidrodinâmica de um novo separador líquido-líquido: aplicação ao sistema óleo bruto/água produzida*. PPGEQ/UFRN, 2005 (dissertação).

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* 54, 2002, 47–58.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. *Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith*. *Bioresource Technology*, v. 64, p.77-79, 1998.

NETPRADIT, Suchapa; THIRAVETYAN, Paitip; TOWPRAYOON, Sirintornthep. *Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH, and Electrolytes*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 270, p. 255-261, 2004.

NIGAM, P. et al. *Physical Removal of Textile Dyes from Effluents and Solid-State Fermentation of Dye-Adsorbed Agricultural Residues*. *Bioresource Technology*, v.72, p. 219-226, 2000.

NEUMANN, Miguel G. *Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions Between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 255, p. 254-259, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G. *Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido*. COPPE/UFRJ, 1995 (dissertação).

PAVAN, F. A, Mazzocato, A. C, Gushikem, Y. *Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent*. Bioresource Technology, 2007.

PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. *Adsorption de small molecules. in: Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. First ed. Academic Press INC. UK, 1983. cap.1, p.3-47.

PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. *Adsorption dyes: in: Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. First ed. Academic Press INC. UK, 1983. cap.7, p.321-375.

PONOU, J.; KIM. J, WANG L. P, DODBIBA G, FUJITA. T. *Sorption of Cr (VI) anions in aqueous solution using carbonized or dried pineapple leaves*. University of Tokyo, Japan, 2011.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. *Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption*. Bioresource Technology, v. 85, p. 119-124, 2002-a.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. *Removal of Dyes from a Synthetic Dye Effluent by Biosorption on Apple Pomace and Wheat Straw*. Water Research, v. 36, p. 2824-2830, 2002-b.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. *Removal of Dyes from an Artificial Textile Dye Effluent by Two Agricultural Waste Residues, Corncob and Barley Husk*. Environment International, v. 28, p. 29-33, 2002-c.

ROBINSON, Tim et al. *Studies on the Removal of Dyes from a Synthetic Textile Effluent Using Barley Husk in Static-Batch Mode and in a Continuous Flow, Packedbed, Reactor*. Bioresource Technology, v. 85, p. 43-49, 2002-d.

ROSA, J. J. *Desenvolvimento de um Novo Processo de Tratamento de Águas Oleosas – Processo*. FF. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água – Fonte da Vida. Porto Alegre. RS, 2003.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York, 1984.

RUTHVEN, D. M. *Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. In: Principles of adsorption and adsorption process.* 1st ed. John Wiley & Sons, New York, 1984, cap. 2, p. 29-61.

SANTANA, C. R. *Tratamento de água produzida através do processo de flotação utilizando a Moringa Oleifera Lam como coagulante natural.* PPGEQ/UFS, 2009 (dissertação).

SHAWABKEH, Reyad A.; TUTUNJI, Maha F. *Experimental Study and Modeling of basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay.* Applied Clay Science, v. 24, p.111-120,2003.

SARROUH, B. F. ; CARVALHO, G. B. M. ; Santos, D. T. ; Silva, S. S. *Melhoramento na Tecnologia de Extração de Carboidratos do Bagaço de Cana-de-Açúcar visando seu Aproveitamento Biotecnológico.* Juiz de Fora, MG : UFJF, 2006.

SILVEIRA, S. F. B. *O Mercado de Distribuição de Derivados de Petróleo no Brasil.* UNICAMP, 1998 (dissertação).

SILVA, P. K. L. *Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.* 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Brasil.

SILVA, A. H. *Estudos de Adsorção de Ácidos Orgânicos Visando Sua Recuperação de Meios Fermentados.* São Paulo: 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UNICAMP.

SILVA, R. P. *Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais.* 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP- Brasil.

SINGH, R. Oil and gas: *Produced water treatment for beneficial uses, Filtration & Separation.* 47, 2010, 20 - 23.

SIPS, R. *Combined form of Langmuir and Freundlich equations,* J. Chem. Phys. 16, 1948, 490–495.

SILVESTRE, JOSÉ R. 2004. *Análise Numérica de Poços de Petróleo com Relevância à Produção de Areia.* Tese de Mestrado. PUC, Rio de Janeiro, Brasil.

SIVARAJ, Rajeshwari; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. *Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) from Aqueous Solutions*. Waste Management, v. 21, p. 105-110, 2001.

SOUZA, R. S. *Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)*2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP- Brasil.

SUN, Qingye; YANG, Linzhang. *The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle*. Water Research, v. 37, p. 1535-1544, 2003.

SWAMINATHAN, K.; AYYAPPAN, R.; CARMALIN SOPHIA, A.; SANDHYA, S, 2005. *Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Carbon Derived from Agricultural Wastes*. Probes Biochemistry, n. 40, 1293-1299.

TITA, S. P. S., TITA, PAIVA J. M. F., FROLLINI, E. *Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar*, Polímeros vol.12 no.4 São Carlos Oct./Dec. 2002

UTVIK, T.I.R., 1999. *Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea*. Chemosphere 39, 2593–2606.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. *Adsorption of Dyes from Aqueous Solution –the Effect of Adsorbent Pore Size Distribution and Dye Aggregation*. Chemical Engineering Journal, v. 83, p. 201-206, 2001.

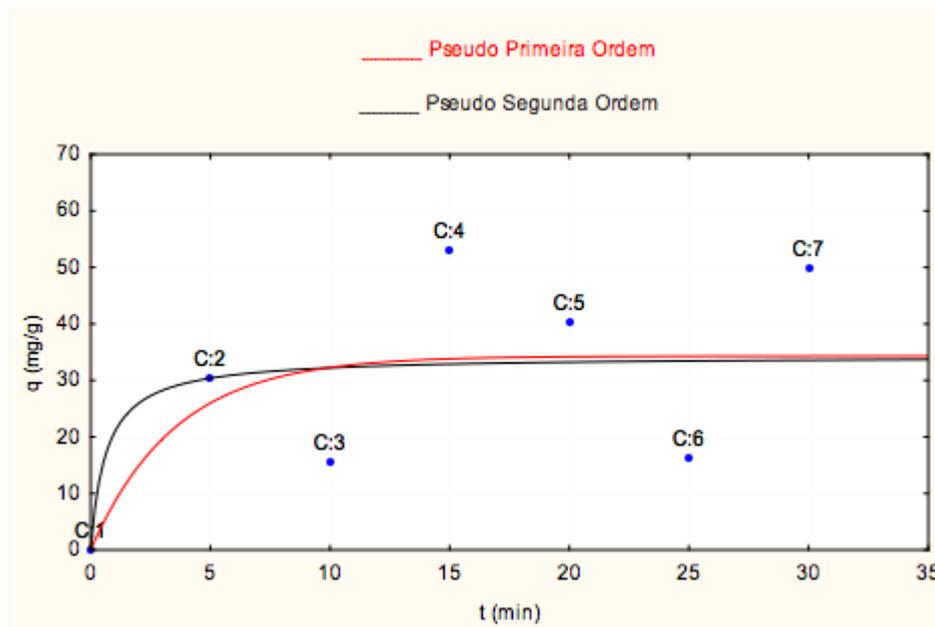
WANDERLEY, M. C. A. *Hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar em batelada Alimentada para produção de etanol por saccharomyces cerevisiae Ufpeda 1238 em processos shf*. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas. Ciências Biológicas/ Ambientais, 2012.

WU, Guangwei et al. *Adsorption of Dyes on Nanosize Silica Particles*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 195, p. 222-228, 1997.

APÊNDICE A - Cinética da Reação

Bagaço

Figura 7.0 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 77,7$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.0 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 77,7$ mg/L.

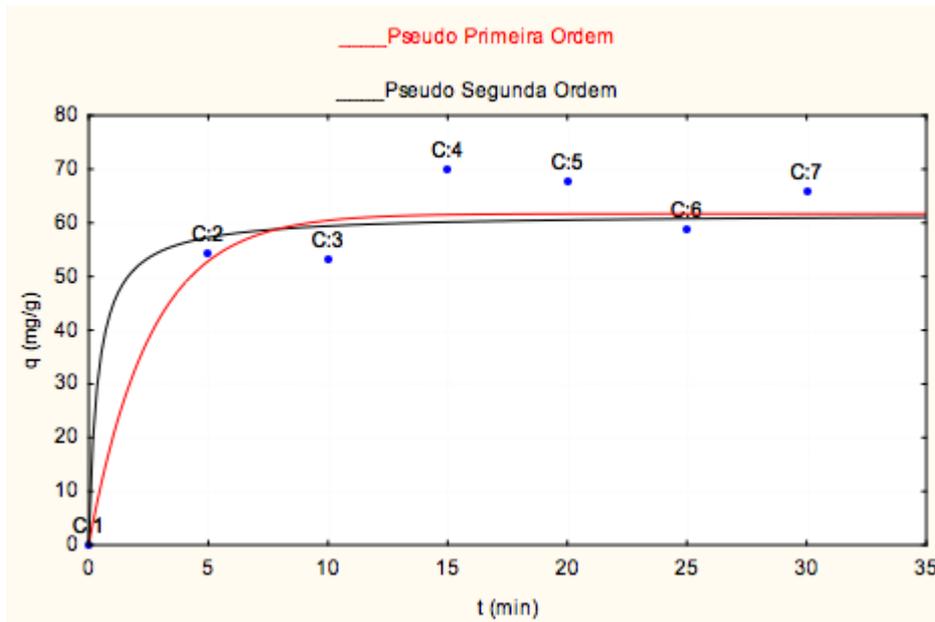
Modelo	K(min ⁻¹)	R ²
Pseudo primeira-ordem	0,67184	0,45138
Pseudo segunda-ordem	0,66565	0,44309

Ambos os modelos não se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio da adsorção é alcançado rapidamente (nos primeiros 15 minutos), sendo necessária a avaliação da adsorção em tempos menores.

Para Swaminathan (2005), o equilíbrio foi alcançado dentro dos primeiros 30 minutos de adsorção com o bagaço de cana e o nível de saturação foi atingido. Para Brandão (2006), a

cinética de adsorção da gasolina utilizado bagaço de cana a temperatura ambiente ocorreu em um tempo inferior a 5 minutos.

Figura 7.1– Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 99,8$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



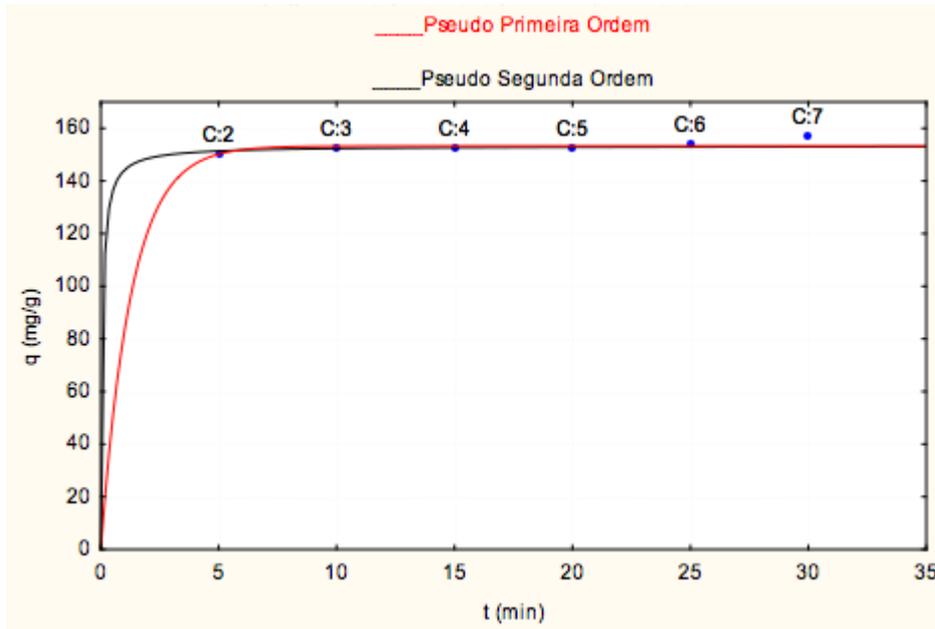
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.1 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 99,8$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,97293	0,94660
Pseudo segunda-ordem	0,96758	0,93621

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o percentual de remoção de óleo se manteve constante.

Figura 7.2 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 164,5$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.2 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 164,5$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,57607	0,33185
Pseudo segunda-ordem	0,44116	0,19463

Ambos os modelos não se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio da adsorção foi alcançado rapidamente (aproximadamente 5 minutos), sendo necessária a avaliação da adsorção em tempos menores.

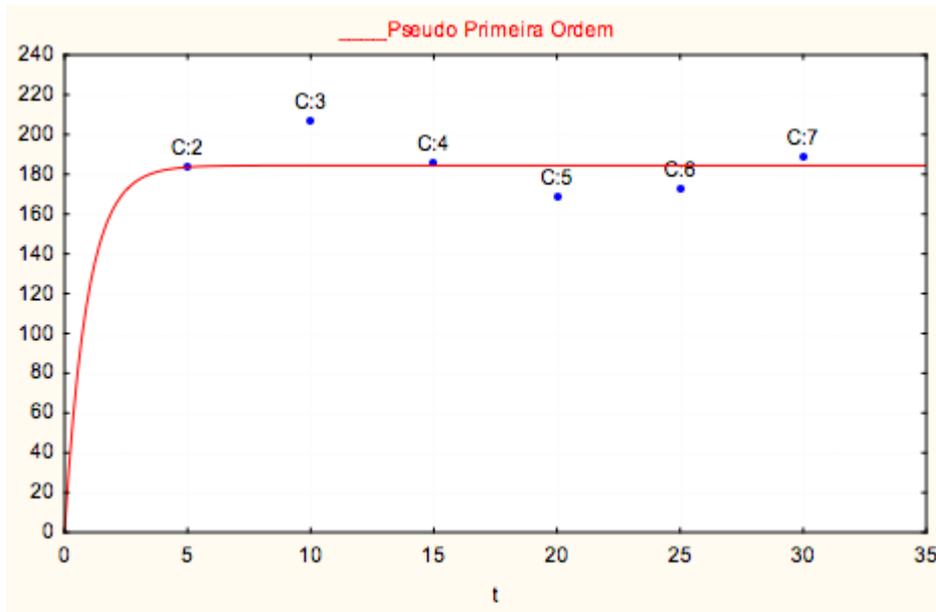
Ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 179,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

Pseudo primeira-ordem -> Não houve convergência.

Pseudo segunda-ordem -> Não houve convergência.

Para essa faixa de concentração (acima de 170,0 mg/L) ambos os modelos não se adequaram.

Figura 7.3 – Bagaço: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 212,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

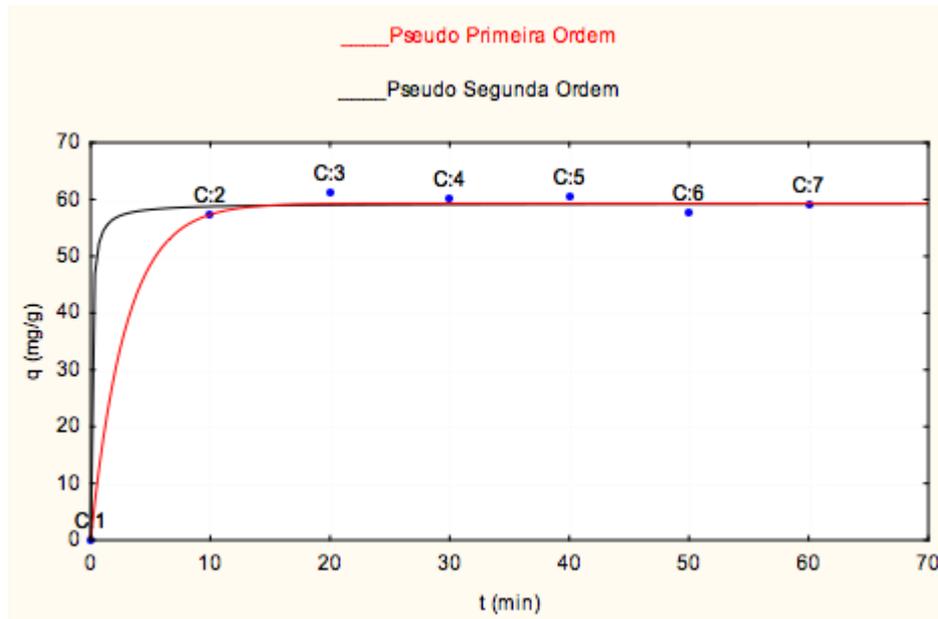
Tabela 6.3 – Bagaço: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: adotado $C_0 = 212,0$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,03036	0,09218
Pseudo segunda-ordem	Não houve convergência.	

Para o agente adsorvente bagaço a emulsão com $C_0 = 212,0$ mg/L (alta concentração) o modelo de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem não se adequaram.

Resíduo Adsorvente – Bagacilho

Figura 7.4 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 77,7$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



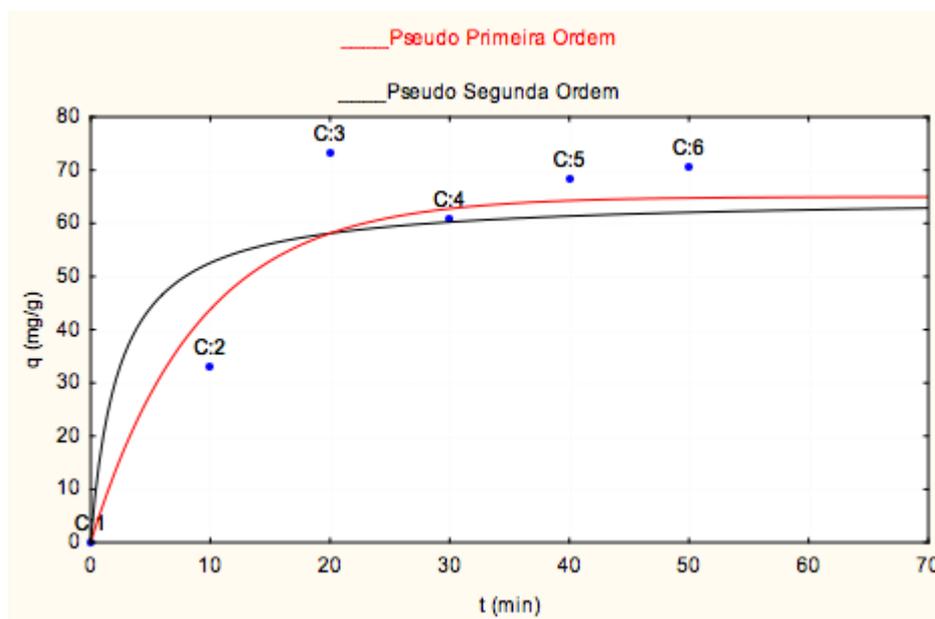
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.4 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 77,7$ mg/L.

Modelo	K(min ⁻¹)	R ²
Pseudo primeira-ordem	0,99841	0,99682
Pseudo segunda-ordem	0,99780	0,99561

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio da adsorção foi alcançado após 20 minutos e a partir desse momento o percentual de remoção de óleo se manteve constante.

Figura 7.5 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 99,8$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



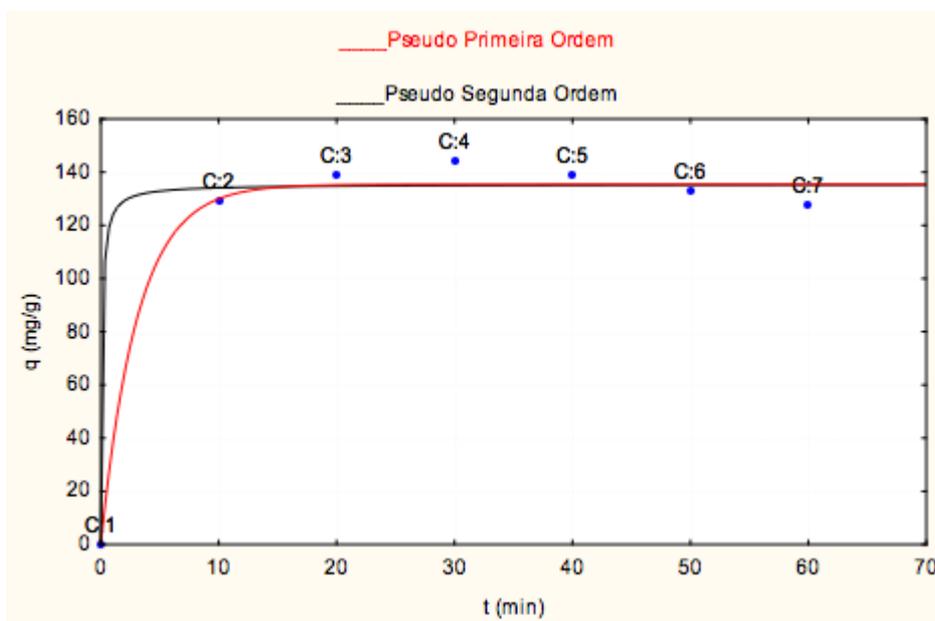
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.5 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 99,8$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,92392	0,85363
Pseudo segunda-ordem	0,87781	0,77055

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio da adsorção só foi atingido após 60 minutos.

Figura 7.6 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 164,5$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



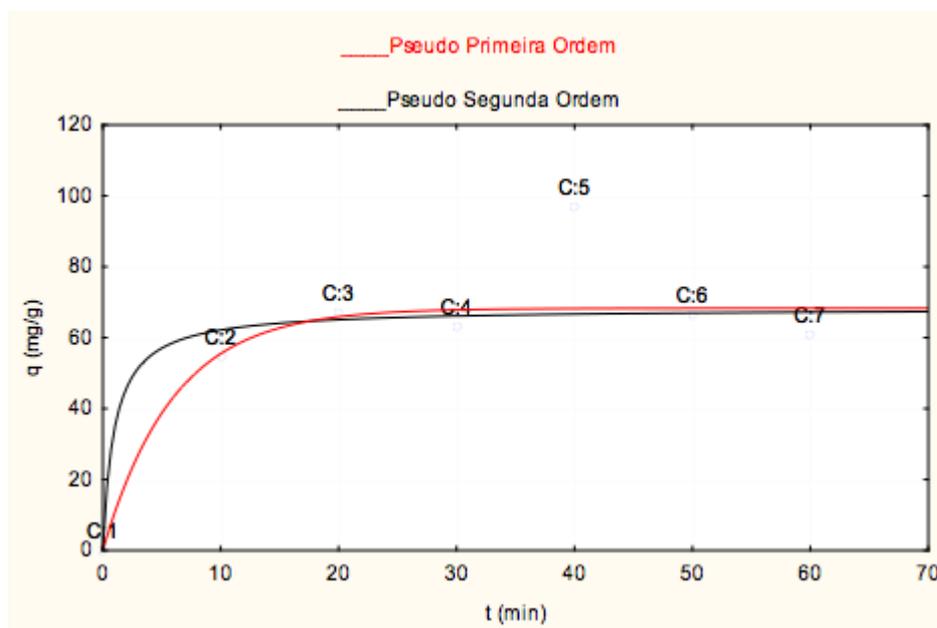
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.6 – Bagacilho: Ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 164,5$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,99450	0,98903
Pseudo segunda-ordem	0,99357	0,98718

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o percentual de remoção de óleo se manteve constante após 30 minutos.

Figura 7.7 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 179,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



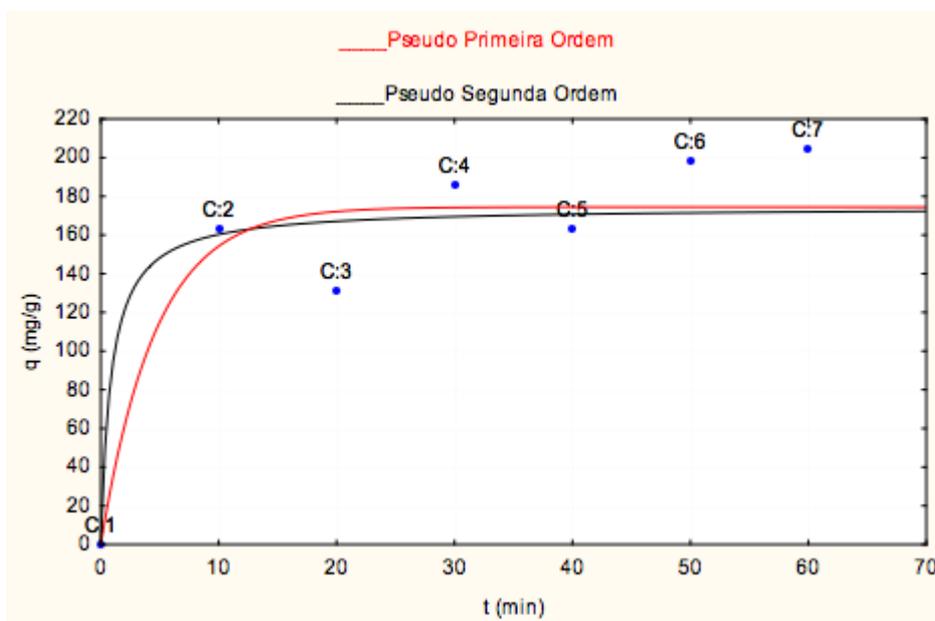
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.7 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 179,0$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,90708	0,82280
Pseudo segunda-ordem	0,89403	0,79928

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio foi atingido após 40 minutos.

Figura 7.8 – Bagacilho: ajuste dos dados avaliados ao modelo adotado $C_0 = 212,0$ mg/L: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6.8 – Bagacilho: ajuste dos dados obtidos ao modelo adotado: $C_0 = 212,0$ mg/L.

Modelo	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
Pseudo primeira-ordem	0,93913	0,88197
Pseudo segunda-ordem	0,94063	0,88479

Ambos os modelos se adequaram aos dados obtidos, pois o equilíbrio foi atingido após 60 minutos.