



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DE FLOCULANTES BIODEGRADÁVEIS E
BIOADSORVENTES DERIVADOS DA *Moringa oleifera* COMO
ALTERNATIVOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

José Wagner Alves Garrido

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Coorientadora: Prof. Dr^a. Magna Alves dos S. Bezerra Sousa

NATAL/RN
Dezembro/2019

José Wagner Alves Garrido

**ESTUDO DE FLOCULANTES BIODEGRADÁVEIS E
BIOADSORVENTES DERIVADOS DA *Moringa oleifera* COMO
ALTERNATIVOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e coorientação da Prof. Dr^a. Magna Alves dos Santos Bezerra Sousa.

NATAL/RN
Dezembro/2019

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Garrido, Jose Wagner Alves.

Estudo de floculantes biodegradáveis e bioadsorventes derivados da Moringa oleifera como alternativos para tratamento de água produzida / Jose Wagner Alves Garrido. - 2019.
172f.: il.

Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2020.

Orientador: Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Coorientadora: Dra. Magna Alves dos Santos Bezerra Sousa.

1. Efluente - Tese. 2. Água produzida - Tese. 3. Moringa oleifera - Tese. 4. Resíduos - Tese. 5. Carvão ativado - Tese.
I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Sousa, Magna Alves dos Santos Bezerra. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.16

Garrido, José Wagner Alves - Estudo de flocculantes biodegradáveis e bioadsorventes derivados da *Moringa oleifera* como alternativos para tratamento de água produzida. Tese, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Coorientadora: Prof. Dr^a. Magna Alves dos Santos Bezerra Sousa

RESUMO: Na produção do petróleo, o poluente mais relevante, é a água produzida, devido a sua complexa composição química e quantidade gerada. O descarte inadequado deste efluente implica em danos ambientais, penalizações e repercussão negativa às empresas produtoras. Nesse contexto, as técnicas de floculação e flotação têm sido bastante empregadas no tratamento deste efluente, no sentido de reduzir o teor de óleos e graxas que estão em suspensão. Com o intuito de melhorar a qualidade final deste efluente, é necessário que se tenha outra etapa de tratamento, que pode ser o uso de processos de adsorção com carvão ativado, o qual vem sendo amplamente estudada, a fim de remover parte da matéria orgânica dissolvida que tem em sua composição hidrocarbonetos monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. Neste trabalho realizou o tratamento água produzida sintética com a técnica de floculação/FAD e adsorção por carvão ativado, utilizando flocculante biodegradáveis obtido a partir das sementes da planta *Moringa oleifera*. Na etapa de floculação/FAD, foram utilizados diferentes flocculantes, os quais foram obtidos por meio do fracionamento proteico, tendo como o extratante o sulfato de amônio, e que foram denominados de Extrato Bruto, Fração 1, Fração 2 e Fração 3. Para o estudo de adsorção, utilizou-se três tipos de bioadsorventes obtidos de subprodutos desta planta, sendo o carvão *in natura*, o qual foi ativado quimicamente de duas formas, empregando-se os reagentes ácido fosfórico e hidróxido de amônio. As principais técnicas e parâmetros considerados para caracterização dos carvões foram: pH, PCZ, grupos funcionais básicos e ácidos, TGA, TDA, DRX, FRX, MEV/EDS, FTIR, BET e distribuição do tamanho de poros. Os experimentos de tratamento para remoção de TOG com a técnica combinada floculação/FAD foram realizados seguindo um planejamento experimental composto central, através do qual foi possível verificar a influência da concentração de flocculante e tempo de flotação para os três flocculantes. Os flocculantes naturais produzidos apresentaram potenciais para remoção de óleos e graxas, a ponto de atingir os requisitos ambientais para descarte deste efluente em corpos d'água naturais. A partir do estudo adsorptivo e de equilíbrio, verificou-se que o carvão *in natura* C1 apresentou eficiência de remoção de cerca de 79,33% e a capacidade máxima de adsorção de benzeno foi 65,07 mg.g⁻¹ e os carvões C2 e C3 apresentaram eficiência de remoção de 84,61 e 51,56 % e capacidades máximas de adsorção de 78,89 e 50,5 mg.g⁻¹, respectivamente, com tempo de equilíbrio de 20 minutos. Tais bioadsorventes C1, C2 e C3 apresentaram área superficial de 0,855, 1,165 e 1,098 m².g⁻¹, volume médio dos poros de 0,196, 0,268 e 0,203 cm³.g⁻¹ e diâmetros médios de 2,023, 2,598 e 2,386 nm. Para os três bioadsorventes observou-se uma remoção rápida do benzeno, quando comparado com outros precursores. Esses resultados podem ser indicações que os flocculantes biodegradáveis e bioadsorventes da *Moringa oleifera* são viáveis e eficientes, e que podem constituir em alternativas promissoras para o tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: Efluente. Água produzida. *Moringa oleifera*. Resíduos. Carvão ativado.

José Wagner Alves Garrido

**ESTUDO DE FLOCULANTES BIODEGRADÁVEIS E
BIOADSORVENTES DERIVADOS DA *Moringa oleifera* COMO
ALTERNATIVOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e coorientação da Prof. Dr^a. Magna Alves dos Santos Bezerra Sousa.

Aprovado (a) em 27 / dezembro / 2019



Prof. Dr.ª Magna Alves dos S. B. Sousa

Coorientadora - UFRN



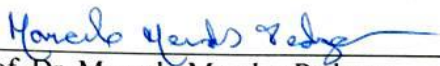
Prof. Dr.ª Renata Martins Braga

Membro Interno - UFRN



Prof. Dr.ª Anita Maria de Lima

Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza

Membro Externo - IFTO



Prof. Dr. Vanduir Egito da Silva

Membro Externo - IFAM

Garrido, José Wagner Alves - Study of biodegradable flocculants and bioadsorbers derived from *Moringa oleifera* as alternatives for treating produced water. Thesis, UFRN, Postgraduate Program in Chemical Engineering. Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Coadvisor: Prof. Dr^a. Magna Alves dos Santos Bezerra Sousa

ABSTRACT: In the petroleum industry, the most relevant pollutant, is the water produced, due to their complex chemical composition of contaminants and quantity generated. The inadequate discard of this wastewater implicate environmental damage, penalties and negative repercussion on producing companies. In this context, flocculation and flotation techniques have been enough employed in the treatment of this effluent, reducing the content of suspended oils and greases. In order to improve the final quality of this effluent, is it necessary to have another phase of treatment, which can be the use of activated carbon adsorption processes, that has been widely studied, to remove dissolved part of oil which has in its composition monoaromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene. In this case research proposed to perform the treatment of synthetic wastewater with flocculation/FAD technique and adsorption by activated carbon, using natural flocculants biodegradable obtained from the seeds of the plant *Moringa oleifera*. In the stage of flocculation/FAD, used different flocculants, which were obtained by protein fractionation, having with the extractant ammonium sulfate, and which were called Raw Extract, Fraction 1, Fraction 2 and Fraction 3. For the adsorption study, three types of coals bioadsorbers obtained from by-products of this plant were used, being coal *in natura*, which was chemically activated in two ways, employing the phosphoric acid and ammonium hydroxide reagents. The main techniques and the parameters considered to characterize such coals were: pH, PCZ, basic and acidic functional groups, TGA, TDA, DRX, FRX, MEV/EDS, FTIR, BET and pore size distribution. The experiments of removal of TOG with combined technique flocculation/FAD were performed according central composite experimental design, through which it was possible to verify the influence of flocculant concentration and flotation time for the three and three flocculants. The natural flocculants produced presented potential for removal of oil and grease, to the point of reach the environmental requirements for discard this effluent *in natura* bodies of water. From the adsorptive and equilibrium study, it was found that fresh coal *in natura* C1 presented removal efficiency about 79.33% and the maximum benzene adsorption capacity was 65.07 mg.g⁻¹ and the activated carbons C2 and C3 presented removal efficiency of 84.61 and 51.56% maximum adsorption capacities of 78.89 and 50.59 mg.g⁻¹, respectively, with equilibrium time of 20 minutes. Coals bioadsorbers of C1, C2 and C3 presented surface area of 0.855, 1.165 and 1.098 m².g⁻¹, average pore volume of 0.196, 0.268 and 0.203 cm³.g⁻¹ and mean diameters of 2.023, 2.598 and 2.386 nm. For the three bioadsorbers a quick removal of benzene was observed, when compared to other precursors. These results may be indications that flocculants biodegradable and bioadsorbers of *Moringa oleifera* are viable and efficient, can constitute a promising alternative or the treatment of industrial effluents, making the process more economical.

Key words: Effluent; Produced water; *Moringa oleifera*; Waste; Activated charcoal.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria Cássia e José Trajano e aos meus irmãos Hildergardo, Hilder Wagner, João Paulo, Hildeglábia e Hilder Cássio pelo amor, confiança, apoio, paciência e oportunidade.

¹Tudo neste mundo tem o seu tempo; cada coisa tem a sua ocasião.

²Há tempo de nascer e tempo de morrer; tempo de plantar e tempo de arrancar;

³tempo de matar e tempo de curar; tempo de derrubar e tempo de construir.

⁴Há tempo de ficar triste e tempo de se alegrar; tempo de chorar e tempo de dançar;

⁵tempo de espalhar pedras e tempo de ajuntá-las; tempo de abraçar e tempo de afastar.

⁶Há tempo de procurar e tempo de perder; tempo de economizar e tempo de desperdiçar;

⁷tempo de rasgar e tempo de remendar; tempo de ficar calado e tempo de falar.

⁸Há tempo de amar e tempo de odiar; tempo de guerra e tempo de paz.

⁹O que é que a pessoa ganha com todo o seu trabalho?

¹⁰Eu tenho visto todo o trabalho que Deus dá às pessoas para que fiquem ocupadas.

¹¹Deus marcou o tempo certo para cada coisa. Ele nos deu o desejo de entender as coisas que já aconteceram e as que ainda vão acontecer, porém não nos deixa compreender completamente o que ele faz.

¹²Então entendi que nesta vida tudo o que a pessoa pode fazer é procurar ser feliz e viver o melhor que puder.

¹³Todos nós devemos comer e beber e aproveitar bem aquilo que ganhamos com o nosso trabalho. Isso é um presente de Deus.

¹⁴Eu sei que tudo o que Deus faz dura para sempre; não podemos acrescentar nada, nem tirar nada. E uma coisa que Deus faz é levar as pessoas a temê-lo.

¹⁵Tudo o que acontece ou que pode acontecer já aconteceu antes. Deus faz com que uma coisa que acontece torne a acontecer.

¹⁶Neste mundo eu também reparei o seguinte: no lugar onde deviam estar a

justiça e o direito, o que a gente encontra é a maldade.

¹⁷Então pensei assim: “Deus julgará tanto os bons como os maus porque tudo o que se passa neste mundo, tudo o que a gente faz, acontece na hora que tem de acontecer.”

¹⁸Aí cheguei à conclusão de que Deus está pondo as pessoas à prova para que elas vejam que não são melhores do que os animais.

¹⁹No fim das contas, o mesmo que acontece com as pessoas acontece com os animais. Tanto as pessoas como os animais morrem. O ser humano não leva nenhuma vantagem sobre o animal, pois os dois têm de respirar para viver. Como se vê, tudo é ilusão,

²⁰pois tanto um como o outro irão para o mesmo lugar, isto é, o pó da terra. Tanto um como o outro vieram de lá e voltarão para lá.

²¹Como é que alguém pode ter a certeza de que o sopro de vida do ser humano vai para cima e que o sopro de vida do animal desce para a terra?

²²Assim, eu compreendi que não há nada melhor do que a gente ter prazer no trabalho. Esta é a nossa recompensa. Pois como é que podemos saber o que vai acontecer depois da nossa morte?”

A Bíblia (ECLESIASTES 3: 1-22)

AGRADECIMENTOS

A esse Deus, Jesus Cristo, que foi a minha direção, que sem Ele na minha vida, não teria realizado esse trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por essa oportunidade.

À PETROBRAS/CENPES/UO-RNCE pelo suporte de material para desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Dr^a. Magna Alves dos S. Bezerra Sousa e Dr. Eduardo Lins de Barros Neto que pacientemente me orientaram durante a realização deste trabalho. E ao Professor aposentado João Bosco pela parceria e confiança.

As doutorandas Emilianny Magalhães, Paula Fabiane e Jéssyca Kaenny pela companhia e ensinamentos.

Ao meu amigo Janduir Egito pela companhia e contribuição ao longo deste curso.

Aos técnicos que fazem o LAMTRE, especialmente a Gilmar; e o NUPEG, especialmente a Thyrone Barbosa e Cristiane pela contribuição durante a realização de experimentos.

Ao Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da UFRN, especialmente ao doutorando Elias Souza pela contribuição na etapa de produção do carvão.

Ao Laboratório de Química e Função de Proteínas Bioativas (FQFPB), especialmente aos Professores Elizeu Antunes e Raphael Serquiz pelo espaço e pelas orientações durante a etapa de extração de proteínas.

Ao Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA/NUPER), especialmente à Professora Elisama Vieira, Elaine Cristina e aos Doutorandos Júlio César e Eudes e pelo espaço e pelas orientações durante a etapa de quantificação do benzeno.

Aos Laboratórios de Caracterização Estrutural de Materiais e de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica e de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia de Materiais pela contribuição das análises realizadas.

A todos meus amigos e colegas de trabalho da Diretoria de Meio Ambiente, em especialmente a Iagê, Flaviane e Hérbete pela colaboração inestimável durante esse curso.

A minha querida e amada esposa Samilly Garrido pela paciência, pela ajuda e companheirismo nesta jornada.

E a todos que, de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução Geral.....	17
1.1 Introdução.....	18
1.2 Objetivos.....	20
1.2.1 Objetivo geral	20
1.2.2 Objetivos específicos	20
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	21
2.1 Revisão Bibliográfica	22
2.1.1 Água produzida.....	22
2.1.2 Gerenciamento e legislação ambiental	24
2.2 Flotação por ar dissolvido.....	28
2.3 Adsorção.....	29
2.3.1 Carvões ativados	30
2.3.1.1 Produção de Carvão Ativado.....	32
2.3.2 Cinética no processo de adsorção	33
2.3.2.1 Modelo cinético pseudo-primeira-ordem	33
2.3.2.2 Modelo cinético pseudo-segunda-ordem.....	34
2.3.3 Isoterma no processo de adsorção	35
2.3.3.1 Modelo de isoterma de Langmuir.....	36
2.3.3.2 Modelo de isoterma de Freundlich.....	37
2.4 Moringa oleifera	38
2.4.1 Capacidade de coagulação das sementes	41
2.4.2 Capacidade de adsorção pelos resíduos	43
Capítulo 3: Avaliação de floculantes biodegradáveis derivados de <i>Moringa oleifera</i> para aplicação no tratamento de água produzida sintética.....	45
3.1 Introdução.....	47
3.2 Metodologia.....	48
3.2.1 Extração do óleo das sementes	48
3.2.2 Preparo do floculante extrato bruto	48
3.2.3 Preparo dos floculantes de concentrados de proteínas	48

3.2.4	Quantificação de proteínas	50
3.2.5	Medição do potencial zeta	51
3.2.6	Análise estatística	51
3.2.7	Preparo da água produzida sintética	51
3.2.8	Sistema combinado de floculação/flotação por ar dissolvido.....	51
3.2.9	Experimentos de floculação/flotação por ar dissolvido.....	53
3.2.10	Eficiência dos floculantes	54
3.2.11	Análise do teor de óleos e graxas	55
3.3	Resultados e Discussão	55
3.3.1	Quantificação de proteínas	55
3.3.2	Medição do potencial zeta	57
3.3.3	Eficiência dos floculantes	58
3.4	Conclusão	62
Capítulo 4: Remoção de óleos e graxas de efluente sintético com os floculantes extrato bruto e concentrado de proteínas de <i>Moringa oleifera</i> e coagulante comercial.....		63
4.1	Introdução	65
4.2	Metodologia.....	65
4.2.1	Preparo da água produzida sintética	66
4.2.2	Floculantes	66
4.2.3	Sistema de floculação/flotação por ar dissolvido	66
4.2.4	Experimentos de floculação/flotação por ar dissolvido.....	66
4.2.5	Determinação da variável resposta	67
4.2.6	Análise estatística	68
4.3	Resultados e Discussão	68
4.3.1	Análise das variáveis independentes.....	71
4.3.1.1	Variáveis independentes para o floculante EB	73
4.3.1.2	Variáveis independentes para o floculante F1	76
4.3.1.3	Variáveis independentes para o floculante comercial	78
4.3.2	Modelos estatístico e análise de variância (ANOVA).....	81
4.4	Conclusões.....	83

Capítulo 5: Produção e caracterização de bioadsorventes de resíduos da planta <i>Moringa oleifera</i>	84
5.1 Introdução	86
5.2 Metodologia	87
5.2.1 Matéria-prima vegetal	88
5.2.2 Carbonização da matéria-prima	88
5.2.3 Ativação do bioadsorvente	91
5.2.4 Caracterização dos bioadsorventes	91
5.2.4.1 Determinação dos valores de pH	92
5.2.4.2 Ponto de carga zero	93
5.2.4.3 Determinação dos grupos funcionais: básicos e ácidos	93
5.2.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	95
5.2.4.5 Difração de raios X (DRX)	95
5.2.4.6 Fluorescência de Raios X (FRX)	95
5.2.4.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	96
5.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	96
5.2.4.9 Área superficial e distribuição do tamanho de poros	96
5.3 Resultados e Discussão	97
5.3.1 Carbonização dos resíduos da <i>Moringa oleifera</i>	97
5.3.2 Determinação dos valores de pH	99
5.3.3 Determinação do ponto de carga zero	100
5.3.4 Determinação dos grupos funcionais: básicos e ácidos	101
5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	102
5.3.6 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	103
5.3.7 Fluorescência de Raios X (FRX)	104
5.3.8 Espectrometria de infravermelho (FTIR)	107
5.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	109
5.3.10 Área superficial e distribuição do tamanho de poros	112
5.4 Conclusões	114
Capítulo 6: Adsorção de benzeno utilizando bioadsorvente obtido de <i>Moringa oleifera</i>: estudo cinético e de equilíbrio	115
6.1 Introdução	117

6.2 Metodologia.....	118
6.2.1 Adsorvato.....	118
6.2.2 Preparação dos bioadsorventes	118
6.2.3 Estudo de massa dos bioadsorventes	118
6.2.4 Determinação da cinética de adsorção.....	120
6.2.5 Determinação da isoterma de adsorção	121
6.3 Resultados e Discussão	123
6.3.1 Estudo de massa dos adsorventes	123
6.3.2 Determinação da cinética de adsorção.....	123
6.3.3 Determinação da isoterma de adsorção	129
6.4 Conclusão	131
Capítulo 7: Conclusão.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
APÊNDICE.....	156
ANEXO.....	170

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1 - Possíveis destinos para a água produzida em campos de petróleo	24
Figura 2.2 - Representação dos tipos de isothermas de acordo com a espontaneidade da adsorção	36
Figura 2.3 – Partes constituintes da <i>Moringa oleifera</i> : a) árvore; b) flores; c) vagens verdes; d) vagens secas com sementes; e) sementes com casca; f) sementes sem casca; g) sementes triturada com óleo; h) sementes trituradas sem óleo; i) óleo misturado com hexano	39
Figura 2.4 - Mecanismo de coagulação/floculação	42
Figura 3.1 - Obtenção dos flocculantes biodegradáveis (extrato bruto e das frações proteicas) das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	49
Figura 3.2 - Esquema do sistema combinado floculação/flotação por ar dissolvido.	52
Figura 3.3 - Fluxograma do funcionamento do flotatete	54
Figura 3.4 - Valores do TOG's finais de água produzida tratada com os flocculantes do extrato e das frações proteicas (EB, F1, F2 e F3) de <i>Moringa oleifera</i>	61
Figura 4.1 - Valores do TOG's finais de água produzida tratada com os flocculantes do extrato bruto, concentrado de proteínas e comercial	70
Figura 4.2 - Efeitos sobre a eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida com flocculantes: a) EB; b) F1; c) comercial.....	72
Figura 4.3 - Curvas de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante extrato bruto (EB) para os tempos de flotação: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos.....	74
Figura 4.4 - Curvas de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante extrato bruto (EB) para os tempos de mistura lenta: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos.....	75
Figura 4.5 - Curvas de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante natural F1 para os tempos de flotação: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos.....	77
Figura 4.6 - Curva de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante comercial para os tempos de mistura lenta: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos	79
Figura 4.7 - Curva de contorno para eficiência de remoção de TOG para flocculante comercial para os tempos de flotação: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos	80
Figura 5.1 - Etapas para a obtenção, ativação química e caracterização dos bioadsorventes de subprodutos da planta <i>Moringa oleifera</i>	87
Figura 5.2 - Esquema do conjunto da carbonização	88
Figura 5.3 - <i>Moringa oleifera</i> : a) vagens trituradas, b) bioadsorvente resultante da carbonização	97

Figura 5.4 - Variação dos pH's dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	99
Figura 5.5 - Ponto de carga zero dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	100
Figura 5.6 - Curvas termogravimétricas dos bioadsorventes da <i>Moringa oleifera</i> : a) C1, b) C2 e c) C3.....	102
Figura 5.7 - Difratometria de raios-x para os bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	103
Figura 5.8 - Espectros de absorções dos grupos funcionais da superfície dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	108
Figura 5.9 - Espectro do EDS para os bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	109
Figura 5.10 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras dos bioadsorventes da <i>Moringa oleifera</i> : a) C1, b) C2 e c) C3, apresentando ampliações de 1) 500x, 2) 1000x, 3) 1500x e 4) 2000x	111
Figura 5.11 - Isotermas de adsorção de nitrogênio dos bioadsorventes C1, C2 e C3 das vagens das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	114
Figura 6.1 - Bioadsorventes das vagens de <i>Moringa oleifera</i> : a) carvão <i>in natura</i> ; b) carvão ativado com ácido fosfórico; c) carvão ativado com hidróxido de amônia.....	118
Figura 6.2 - Esquema do ensaio de determinação da massa dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	119
Figura 6.3 - Esquema do ensaio de determinação do tempo de equilíbrio de adsorção dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	121
Figura 6.4 - Esquema da determinação da capacidade adsorptiva dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	122
Figura 6.5 - Determinação da massa dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	123
Figura 6.6 - Parâmetros da cinética de adsorção dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i> : a) quantidade de benzeno adsorvida; b) remoção de benzeno; c) concentração final de benzeno	124
Figura 6.7 - Curvas das cinéticas pseudo-primeira-ordem de adsorção de benzeno para os bioadsorventes da <i>Moringa oleifera</i> : a) C1; b) C2; c) C3	127
Figura 6.8 - Curvas das cinéticas pseudo-segunda-ordem de adsorção de benzeno para os bioadsorventes da <i>Moringa oleifera</i> : a) C1; b) C2; c) C3	128
Figura 6.9 - Modelo de Langmuir e Freundlich para os bioadsorventes da <i>Moringa oleifera</i> : a) C1; b) C2; c) C3	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores máximos permitidos para descarte de efluente industrial.....	27
Tabela 2.2 - Macronutrientes e micronutrientes das folhas, vagens e sementes da <i>Moringa oleifera</i>	40
Tabela 3.1 - Concentrações médias de proteínas do extrato bruto e frações obtidas a partir do método colorimétrico de Bradford	56
Tabela 3.2 - Valores médios dos potenciais zetas dos flocculantes EB, F1, F2 e F3 das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	58
Tabela 3.3 - Resultados das eficiências de redução do TOG da água produzida sintética para os flocculantes EB, F1, F2 e F3 das sementes de <i>Moringa oleifera</i>	59
Tabela 4.1 - Planejamento experimental composto central com respectivos valores codificados	67
Tabela 4.2 - Resultados dos TOG's finais e das eficiências de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética para os flocculantes EB, F1 e comercial	69
Tabela 4.3 - Análise da variância para o ajuste do modelo estatístico que representa os flocculantes: EB, F1 e comercial.....	82
Tabela 5.1 - Marchas de temperatura e tempo de carbonização.....	89
Tabela 5.2 - Principais parâmetros considerados para a caracterização dos bioadsorventes C1, C2 e C3 dos resíduos de <i>Moringa oleifera</i>	92
Tabela 5.3 - Rendimentos gravimétricos da carbonização das vagens da <i>Moringa oleifera</i> ...	98
Tabela 5.4 - Rendimentos da análise química imediata do bioadsorvente <i>in natura</i> da <i>Moringa oleifera</i>	98
Tabela 5.5 - Grupos funcionais dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	101
Tabela 5.6 - Composição dos elementos químicos das amostras dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	105
Tabela 5.7 - Composição química dos óxidos das amostras dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	106
Tabela 5.8 - Características texturais dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	112
Tabela 6.1 - Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	126
Tabela 6.2 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para os bioadsorventes C1, C2 e C3 da <i>Moringa oleifera</i>	129

NOMENCLATURA

Letras Latinas

C	Concentração volumétrica do floculante
C1	Carvão <i>in natura</i> da vagem da <i>Moringa oleifera</i>
C2	Carvão da <i>Moringa oleifera</i> ativado com ácido fosfórico
C3	Carvão da <i>Moringa oleifera</i> ativado com hidróxido de amônio
Ce	Concentração do adsorvato no equilíbrio em determinado tempo
CF	Teor de carbono fixo
C _o	Concentração inicial de adsorvato
CZ	Teor de cinzas
Dm	Diâmetro médio dos poros
k ₁	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem
k ₂	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem
K _F	Constante do modelo de Freundlich
K _L	Constante da isoterma do modelo de Langmuir
M	Massa do adsorvente
m _c	Massa de cinzas aquecida
m _c	Massa do carvão
m _{cs}	Massa do carvão seco
m _{cu}	Massa do carvão úmida
m _{gc}	Massa do licor pirolenhoso
m _{mc}	Massa do material de origem seco
m _{mv}	Massa do material volátil
MV	Teor de matérias voláteis
n	Constante empírica do modelo de Freundlich
p	Nível de probabilidade de significância
p ₀	Parâmetros do modelo de regressão
q _e	Massa adsorvida do adsorvato
q _{max}	Capacidade máxima de adsorção de adsorvato
q _t	Quantidade de adsorvato adsorvida no carvão em determinado instante
Rc	Rendimento gravimétrico em carvão
Rgc	Rendimento gravimétrico dos gases condensáveis

R_{gnc}	Rendimento gravimétrico dos gases não condensáveis
R_L	Parâmetro de equilíbrio
S_{BET}	Área superficial específica
t_f	Tempo de flotação
t_{ml}	Tempo de mistura lenta
V_p	Volume médio dos poros
V_t	Volume total da solução
x_i	Variáveis dependentes
y	Função de resposta

Letras Gregas

β_i	Parâmetros do modelo de regressão
β_{ij}	Parâmetros do modelo de regressão
ε	Erro aleatório
η_{TOG}	Eficiência de remoção de óleos e graxas
v_1	Grau de liberdade da regressão
v_2	Graus de liberdade dos resíduos

Siglas

BET	Brunauer, Emmett, Teller
DRX	Difração de raios X
DTA	Termogravimétrica diferencial
EDS	Sistema dispersivo de energia
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de carga zero
TGA	Análise termogravimétrica

Capítulo 1: Introdução Geral

1.1 Introdução

Com o surgimento das indústrias sempre a possibilidades de geração de diversos tipos de resíduos, que, quando dispostos na natureza de forma inadequada, podem acarretar sérios problemas ambientais. A indústria do petróleo é uma dessas indústrias que apresentam vários segmentos impactantes no meio ambiente. No caso, do segmento representado pela produção do petróleo, o efluente mais preocupante para a gestão ambiental, é a água que está associada com o petróleo, chamada de água produzida (AP), em virtude da complexidade de compostos químicos presentes e de grandes volumes que são gerados.

O tratamento inadequado destes resíduos, geralmente resulta em um efluente fora dos padrões de lançamentos, conforme a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011 (BRASIL, 2011), o que pode resultar em danos ambientais e penalizações. Por isso, o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água produzida, ou ainda, o aprimoramento das existentes é de extrema importância para que a indústria de petróleo contribua para a preservação ambiental.

Nesse cenário, a flotação por ar dissolvido (FAD) tem se apresentado como uma técnica validada para diversos tipos de efluentes industriais, podendo ser utilizada como tratamento primário, associado a outros tratamentos como adsorção, tratamento biológico, desinfecção, oxidação e como uma tecnologia para polimento final (CAGNETTA *et al.*, 2019; XUE *et al.*, 2019; AZEVEDO; OLIVEIRA; RUBIO, 2018). O sistema de flotação é usualmente precedido de uma etapa de floculação a fim de melhorar a eficiência do processo de remoção dos sólidos suspensos.

Sabe-se que os flocculantes químicos convencionais são disponibilizados para as indústrias com poucas informações acerca das condições ótimas de concentrações, que quando aplicados, dependendo da dosagem, poderá acarretar sérios problemas à saúde do ser humano e ao meio ambiente. Geralmente, esses compostos apresentam alumínio, que poderá acumular-se cronicamente em níveis tóxicos nos neurônios, podendo acarretar o desenvolvimento da doença de Alzheimer (WALTON, 2014).

Visando a proteção do meio ambiente e a minimização dos riscos de contaminação do ser humano, pesquisas vêm sendo realizadas com intuito de identificar as potencialidades de flocculantes naturais (biodegradáveis) para o tratamento de água e de efluentes industriais (MAGALHÃES, 2018; GARRIDO, 2015; LÊDO *et al.*, 2010).

Apesar da técnica de flotação por ar dissolvido ser eficiente na remoção de sólidos suspensos ou gotículas de óleo dispersa, não consegue remover a maior parte dos

contaminantes dissolvidos, como os aromáticos solúveis da AP. Portanto, para a remoção de tais compostos e melhoria da qualidade final do efluente tratado, posteriormente às etapas de floculação/flotação, é necessário que se tenha outra etapa de tratamento.

Neste contexto, esta tese propôs realizar o tratamento do efluente sintético (simulando água produzida) com a técnica combinada de floculação/flotação por ar dissolvido, utilizando floculante natural obtido a partir das sementes da planta *Moringa oleifera*. Para o estudo de adsorção em carvões obtidos de resíduos dessa planta (gerados da etapa de produção dos floculantes) foi realizado em separado com uma solução sem características salinas.

Destaca-se que o efluente sintético produzido para a realização do presente trabalho apresenta características físico-químicas simplificadas em termos da quantidade de substâncias presentes no efluente real, entretanto, a concentração de petróleo (óleos e graxas) e salinidade estavam condizentes com as médias dos valores encontrados em campos de produção de petróleo.

Este trabalho foi escrito no formato de artigos e foi dividido em 5 (cinco) partes:

- A primeira parte representou a revisão bibliográfica em relação aos principais conteúdos que foram abordados nesta pesquisa;
- A segunda parte consistiu na obtenção dos floculantes biodegradáveis (concentrados de proteínas extraídos das sementes de *Moringa oleifera*) e, com esses floculantes realizou o tratamento de água produzida sintética, verificando a eficiência de remoção de óleos e graxas;
- A terceira parte contemplou a análise de remoção de óleos e graxas de água produzida sintética com os floculantes biodegradáveis (de extrato bruto e com o melhor concentrado de proteína determinado na segunda etapa), comparando com floculante comercial;
- A quarta parte apresentou a obtenção e caracterização dos bioadsorventes obtidos de resíduos gerados na etapa de produção dos floculantes. Foram preparados três tipos de carvões a partir das vagens das sementes da planta *Moringa oleifera*. Um dos carvões estudado foi *in natura* e os outros dois foram tratados quimicamente previamente com ácido fosfórico e hidróxido de amônio;
- E a quinta consistiu em avaliar a remoção de benzeno por adsorção com os bioadsorventes obtidos na quarta etapa, a partir do estudo cinético e de equilíbrio.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Estudar a eficiência de flocculantes biodegradáveis e bioadsorventes derivados da *Moringa oleifera* no tratamento de água produzida sintética com a técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido e adsorção, utilizando os flocculantes naturais extraídos do pó das sementes de *Moringa oleifera* e carvões produzidos a partir de subproduto (vagem) desta planta, visando atender os requisitos legais para o descarte de efluentes industriais.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar fracionamento do extrato das sementes de *Moringa oleifera* para obtenção de flocculantes biodegradáveis (concentrados de proteínas);
- Quantificar potencial zeta do extrato bruto e dos concentrados de proteínas;
- Comparar as eficiências de remoção do teor de óleos e graxas (TOG), ao utilizar o extrato bruto e os flocculantes biodegradáveis (concentrados de proteínas);
- Comparar as eficiências de remoção do TOG, quando aplicados os flocculantes biodegradáveis (extratos brutos e concentrado de proteína) e o comercial na etapa de floculação;
- Realizar o tratamento estatístico dos dados experimentais, fazendo a análise da variância dos modelos estatísticos;
- Caracterizar os bioadsorventes obtidos a partir de subprodutos da planta *Moringa oleifera*;
- Realizar o estudo da cinética de adsorção de benzeno, a fim de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção para cada bioadsorventes;
- Construir as isotermas de adsorção de benzeno, a fim de determinar a capacidade adsorptiva de cada bioadsorventes.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Revisão Bibliográfica

Este capítulo se refere à revisão da literatura dos conteúdos que foram abordados nesta pesquisa, relacionados com o efluente industrial (água produzida), técnicas de tratamento (flotação e adsorção) com uso de subprodutos da planta *Moringa oleifera*.

2.1.1 Água produzida

A indústria do petróleo tem diferentes atividades com capacidade de impactar o meio ambiente, seja de forma direta ou indireta. Uma delas está associada à exploração de petróleo e gás nas plataformas *onshore* (produção em terra) e *offshore* (produção em mar), cujos fluidos de valor comercial extraídos vêm sempre misturados com água, a qual é denominada água produzida (BRASIL, 2007; THOMAS, 2004).

Esta água constitui um subproduto da exploração de petróleo, pois não tem finalidade comercial, sendo caracterizada como um efluente industrial, apresentando uma complexa concentração de poluentes e sendo o fluido que mais se destaca, em particular pelo grande volume gerado (AL-GHOUTI *et al.*, 2019; JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

A formação da água produzida está relacionada com a gênese do petróleo, que em condições ambientais favoráveis, ou seja, em um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha existido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento e condições físico-químicas apropriadas, tende a reunir condicionantes necessárias para a decomposição dessa matéria, originando assim o petróleo, que por muitas vezes, tem contato com os aquíferos, resultando na mistura de óleo com água (SANTOS *et al.*, 2011).

Além do grande volume de água gerado durante a exploração do petróleo, a sua composição ou qualidade também podem variar consideravelmente. Conforme Stewart & Arnold (2011), dois fatores influenciam de forma significativa nas características físicas, químicas e biológicas da água produzida: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório, ou seja, esses fatores caracterizam os tipos e as concentrações de espécies inorgânicas presentes na água produzida (sílica, sais, sais incrustantes, metais, ocorrência de materiais radioativos) e substâncias orgânicas (óleo bruto leve ou pesado e gases ácidos). E bactérias sulfato-redutoras e bactérias anaeróbias também podem estar presentes (BADER, 2007).

Segundo Assunção; Vieira; Almeida (2018) a quantidade de água produzida com petróleo está relacionada com diversos fatores, sendo os principais a idade do campo, grau API do *American Petroleum Institute* (°API), tipo de campo, produção de óleo e produção de gás.

Há uma forte tendência de poços maduros gerarem mais água produzida. Cotovicz Júnior e Silva (2009) afirmam que um campo novo produz de 5 a 15 % de volume de água e ao passo que a vida econômica dos poços se esgota, esse efluente pode atingir uma faixa de 75 a 90 % de volume total extraído do poço. Conforme Stewart e Arnold (2011), a água produzida está mais presente nos locais que contêm aquíferos, ou seja, em campos *offshore*.

Normalmente, os petróleos com densidade inferior 30°API formam emulsões estáveis e apresentam aparecimento de água livre com teores de água superiores a 70% em volume (RAMALHO; OLIVEIRA; SILVA, 2006).

Thomas (2004) relata que, em média, para cada 1 m³.dia⁻¹ de petróleo produzido são gerados 3 a 4 m³.dia⁻¹ de água produzida, podendo haver poços em que a produção de água seja superior a 7 m³.dia⁻¹ ou mais. Conforme Veil (2011) estimou uma relação de água/óleo da ordem de 3:1, enquanto, Gondim *et al.* (2017) esta relação de água e óleo pode chegar a um patamar próximo de 5:1.

Baseado em seu boletim mensal de produção de petróleo (ANP, 2019), em 2018, a Unidade Operacional nos Estados do Rio Grande do Norte produziu cerca de 2.337.176,0 m³ de petróleo, referente às produções *onshore* e *offshore*.

Em 2018, grandes volumes de efluentes industriais de petróleo tratados foram descartados no meio ambiente no Brasil (289,1 milhões de m³), o que representa 5,7 mil toneladas de óleos e graxas. Maior parte desse efluente tratado foi descartado em corpos hídricos superficiais (95,5%), concessionárias de abastecimento ou empresas terceirizadas (3,1%) e em corpos hídricos subterrâneos (1,3%) (PETROBRAS, 2019).

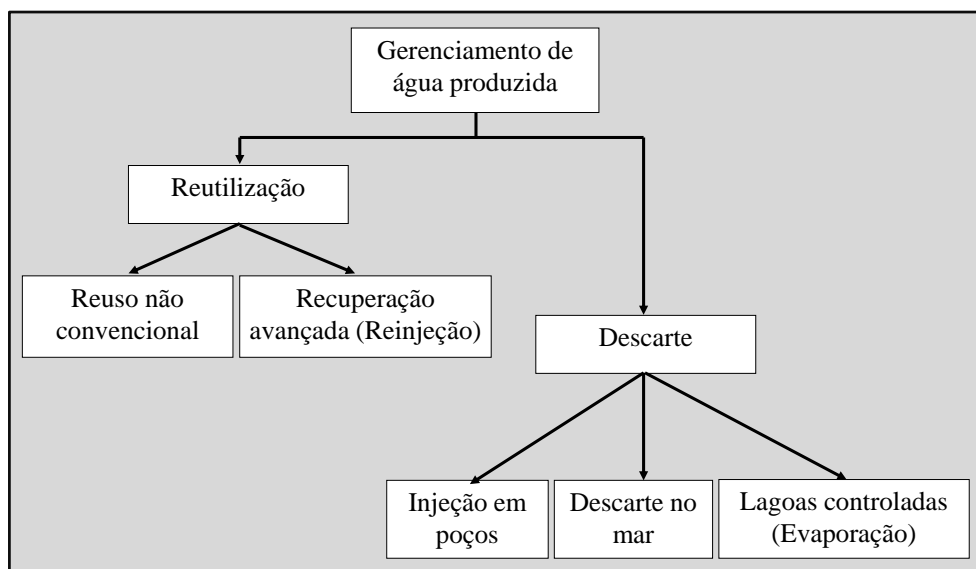
A política ambiental da Petrobras apresenta como um dos seus objetivos, a reutilização de efluentes. Em 2018, o volume total de reuso foi de 84 milhões de m³, o que corresponde a 31,5% da demanda total de água doce. A partir dessa ação, estima-se uma economia anual de aproximadamente R\$ 28,6 milhões nos custos de captação de água e lançamento de efluentes (PETROBRAS, 2019).

2.1.2 Gerenciamento e legislação ambiental

De acordo com Fakhru'l-Razia *et al.* (2009), os componentes básicos constituintes da água produzida podem ser agrupados dentro das seguintes categorias: óleo, metais pesados, sais minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos, o que torna evidente a obrigatoriedade do tratamento deste efluente, a fim de se adequar às exigências ambientais para o descarte. Além das questões ambientais, a análise dessa água é importante porque sua composição química pode afetar a eficiência da extração de petróleo bruto (GONDIM *et al.*, 2017).

A alternativa a ser adotada para tratamento e destino da água produzida depende de vários requisitos, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos (MOTTA *et al.*, 2013). A Figura 2.1 sintetiza as principais possibilidades de destinação para a água produzida.

Figura 2.1 - Possíveis destinos para a água produzida em campos de petróleo



Fonte: Al-Ghouti *et al.*, 2019; Jiménez *et al.*, 2018; Ahmaduna *et al.*, 2009

Sob o aspecto ambiental e econômico, o destino mais indicado da água produzida tratada é a sua injeção no reservatório de origem (armazenamento geológico) na ótica dos princípios dos programas de “produção mais limpa” (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; WERNER; BACARJI; HALL, 2011). Em que, uma vez eliminado, total ou parcialmente, esse resíduo gerado, além disso, a injeção visa compensar a perda gradual de pressão no interior do reservatório de petróleo e a deslocar o óleo em direção ao poço produtor, à medida que esse

fluido vai sendo retirado, visando aumentar o percentual de recuperação de óleo (MOTTA *et al.*, 2013) e possibilitando a extração do óleo com custos mais baixos (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Talvez, este efluente mesmo para ser injetado, conforme Zheng *et al.* (2016), são necessários vários tratamentos para atender a determinados níveis de qualidade, a fim de impedir a obstrução dos poros do poço e do reservatório e impedir a falha do sistema.

Com relação às especificações da água injetada, devem ser considerados e controlados os parâmetros de sólidos dissolvidos totais (SDT) e teor de óleos e graxas (TOG) para concentrações inferiores a 10 mg.L⁻¹ e 42 mg.L⁻¹, respectivamente. Essas limitações se devem ao fato de que, tanto o óleo quanto os SDT, podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo, esses últimos ao se precipitarem quimicamente, conforme observado por Bader (2007).

Contudo, Zheng *et al.* (2016) destaca, em muitas vezes, esta alternativa não é possível, em virtude da ausência de investimentos para a construção de poços injetores, ou pela carência de dados da dinâmica do fluido no poço, ou ainda pela alteração das condições físico-químicas da água que, quando injetada, poderá vir a danificar o reservatório. Conforme Al-Ghouti *et al.* (2019) e Ahmaduna *et al.* (2009), esta inviabilidade acontece porque deve-se considerar, ao se tratar do gerenciamento da água produzida, a alta salinidade e a sensibilidade à pressão e à temperatura que esse efluente apresenta, o que poderá ocasionar a precipitação de compostos, os quais podem vir a afetar a porosidade do reservatório de petróleo no seu retorno.

O reaproveitamento da água produzida como insumo para outro setor ou atividade é uma opção interessante do ponto de vista econômico e ambiental. Existem várias alternativas para a reutilização da água produzida, como irrigação, água para animais, água para *habitat* e vida selvagem, controle de incêndio e usos industriais, como controle de poeira, uso em campos de petróleo e geração de energia (AL-GHOUTI *et al.*, 2019).

Após o tratamento da água produzida e a remoção de todos os poluentes, se a qualidade da água tratada atender a certos padrões de qualidade, pode-se considerar que esta água é um recurso valioso para a irrigação de culturas (MENESES *et al.*, 2017). No estudo de Echchelh *et al.* (2019), recomendou a prática de reutilização da água produzida para irrigação, o que suplementa as reservas de água de regiões de baixo índice pluviométrico, especialmente em áreas secas.

Contudo, de acordo com Al-Ghouti *et al.* (2019), o reaproveitamento fica limitado à presença de atividades conexas nas proximidades do campo, bem como a adoção de técnicas específicas para o pré-tratamento da água.

O descarte da água produzida deve ser realizado de modo a atender a legislação ambiental em vigência, ou seja, nos termos da Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011). De acordo com a citada resolução, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente em corpo receptor, desde que obedeçam as condições e padrões previstos na Tabela 2.1, além desses parâmetros, existem outras variáveis analíticas também como pH, temperatura, materiais sedimentáveis. No caso presente, o principal parâmetro monitorado é o TOG, cujo valor máximo permitido para óleos e graxas minerais é de 20 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011). No caso de plataformas marítimas no Brasil, o descarte deve atender a Resolução CONAMA nº 393/2007 (BRASIL, 2007), cujo valor máximo permitido de TOG deve ser de 29 mg.L⁻¹, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg.L⁻¹, para o valor máximo diário.

Tabela 2.1 - Valores máximos permitidos para descarte de efluente industrial

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg.L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg.L ⁻¹ Ba
Boro total (não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg.L ⁻¹ B
Cádmio total	0,2 mg.L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg.L ⁻¹ Pb
Cianeto total	1,0 mg.L ⁻¹ CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg.L ⁻¹ CN
Cobre dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg.L ⁻¹ Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg.L ⁻¹ Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg.L ⁻¹ Fe
Fluoreto total	10,0 mg.L ⁻¹ F
Manganês dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Mn
Mercúrio total	0,01 mg.L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg.L ⁻¹ Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg.L ⁻¹ N
Prata total	0,1 mg.L ⁻¹ Ag
Selênio total	0,30 mg.L ⁻¹ Se
Sulfeto	1,0 mg.L ⁻¹ S
Zinco total	5,0 mg.L ⁻¹ Zn
Parâmetros orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg.L ⁻¹
Clorofórmio	1,0 mg.L ⁻¹
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg.L ⁻¹
Estireno	0,07 mg.L ⁻¹
Etilbenzeno	0,84 mg.L ⁻¹
fenóis totais (substâncias que reagem com 4 - aminoantipirina)	0,5 mg.L ⁻¹ C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg.L ⁻¹
Tricloroetano	1,0 mg.L ⁻¹
Tolueno	1,2 mg.L ⁻¹
Xileno	1,6 mg.L ⁻¹

Fonte: CONAMA n° 430/2011 (Brasil, 2011)

Em termos internacionais, os limites máximos de óleos e graxas totais estabelecidos pelos padrões para descarte da água produzida no mar estão entre 15 mg.L⁻¹ (Venezuela e Argentina) e 50 mg.L⁻¹ (Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim) (STEWART e Garrido, J. W. A. Dezembro, 2019)

ARNOLD, 2011). Destacam-se, ainda Malásia, países do Oriente Médio, Austrália e países do Mar do Norte, todos com limite de 30 mg.L⁻¹, e Estados Unidos, com 29 mg.L⁻¹ (STEWART e ARNOLD, 2011).

2.2 Flotação por ar dissolvido

Flotação é um dos processos de separação óleo/água mais utilizados pela indústria do petróleo. A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional (THOMAS, 2004).

A flotação por ar dissolvido é considerada um processo unitário que envolve as fases líquida, sólida e gasosa, sendo basicamente utilizada para separar partículas suspensas ou materiais graxos e oleosos de efluentes aquosos (MAGALHÃES, 2018; GARRIDO, 2015) e no tratamento de água (LÊDO *et al.*, 2010).

O princípio deste processo de separação é baseado da adesão de bolhas de gás ou ar pressurizado, com as partículas presente no líquido, resultando na formação de agregados ou flocos que apresentam densidade aparente menor do que o meio aquoso, fazendo com que “flutuem” ou “subam” e se acumulem na superfície do tanque, formando uma camada de lodo de espessura crescente, que se remove continuamente mediante raspadores mecânicos superficiais (AISSE *et al.*, 2001).

A flotação tem como principal objetivo remover particulados (sólidos ou líquidos) presentes em dispersões e emulsões, podendo ser empregada como operação unitária, como tratamento preliminar, o qual pode estar associado a outros processos como adsorção, tratamento biológico, desinfecção e oxidação, ou como tecnologia destinada ao polimento final (TESSELE; ROSA; RUBIO, 2004).

Existe uma variedade de técnicas para introduzir as bolhas de ar no processo, dependendo da forma como são geradas as bolhas, a flotação pode ser classificada em: por ar disperso, eletrolítica ou eletroflotação e FAD (AMARAL *et al.*, 2012). Sendo essa última a mais aplicada e estudadas na separação de sólidos suspensos pequenos e leves para tratamentos de efluentes industriais (GARRIDO, 2015) e de água (AL-ZOUBI; IBRAHIM; ABU-SBEIH, 2015).

A FAD, dependendo do componente que se pretende remover, pode ser considerada uma alternativa para substituição às unidades de sedimentação, em virtude de ser mais

eficiente na separação (AMARAL FILHO *et al.*, 2016), além disso, se destaca por possibilitar maior eficiência na etapa de filtração (AMARAL *et al.*, 2012).

O funcionamento do sistema de flotação por ar dissolvido é função da variação de solubilidade do ar no meio aquoso em diferentes condições de pressão. Neste sistema, a água é inicialmente saturada em uma unidade especial, denominada câmara de saturação ou câmara de pressurização ar-água, através da admissão de ar sob pressão elevada (normalmente de 4 a 6 atm). Quando a água saturada é introduzida na câmara de flotação, a redução da pressão para condições de pressão atmosférica permite a liberação das bolhas de ar no meio líquido (AMARAL FILHO *et al.*, 2016; AMARAL *et al.*, 2012; DI BERNARDO e DANTAS, 2005), e, conseqüentemente, as bolhas de ar aderem aos materiais suspensos e arrastam para a superfície do sistema.

Para aumentar a eficiência da técnica de FAD, é necessário ter uma etapa anterior de coagulação, a fim de que as pequenas partículas dispersas sejam desestabilizadas e no seio do líquido para, assim, garantir a formação do agregado partícula/bolha, seu arraste e a sua emersão até a superfície (ZOUBOULIS e AVRANAS, 2000).

Deste modo, no estudo de Garrido (2015), que analisou a eficiência de remoção do TOG da água produzida com FAD e na ausência de floculantes, obteve 59 % de remoção de TOG na ausência de floculante (apenas etapa de flotação por ar dissolvido). Em contrapartida, ao utilizar o sistema combinado (coagulação e flotação), obteve-se 94% de remoção de óleos e graxas do efluente.

2.3 Adsorção

Adsorção consiste no fenômeno espontâneo no qual alguns componentes que estão presentes em uma solução aquosa ou gás se acumulam sobre uma superfície sólida (MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982).

Os principais componentes da adsorção são: a solução aquosa (ou gasosa), material sólido (normalmente apresenta superfície porosa) e os componentes retidos pela superfície (geralmente compostos químicos) (GARCÍA, 2018; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015; MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982). Vale salientar, que o adsorvente é o material sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção, o fluido (geralmente apresenta compostos químicos) em contato com o adsorvente é chamado de adsorvato e chama-se adsorvato, o analito retido pelo adsorvente (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Processos de adsorção são geralmente empregados na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes industriais e no tratamento de água, cuja remoção seria difícil por processos convencionais (GARCÍA, 2018). Durante experimentos realizados para adsorção, a massa adsorvida do adsorvato (q_e) em cada instante de tempo é representada pela Equação (1).

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{M} \right) \times V_t \quad (1)$$

Onde q_e é a massa adsorvida do adsorvato (mg.g^{-1}); C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}); C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio em determinado instante (mg.L^{-1}); V_t é o volume total da solução (L) e M a massa do adsorvente (g).

2.3.1 Carvões ativados

Carvão ativado é um termo comum usado para descrever materiais à base de carbono que apresentam alta área de superfície, uma estrutura porosa interna (constituído de poros com distribuição de tamanho diversos), bem como um amplo espectro de grupos funcionais oxigenados. Outra característica dos carvões ativados que atingiu uma importância significativa é a grande variedade de materiais, relatados na literatura científica, selecionados como precursores de carbono; já que suas características físico-químicas, além do método de preparação, são responsáveis pelas propriedades de adsorção de carbono, micro-nanoestrutura, características texturais e possíveis aplicações (YAHYA *et al.*, 2015; MOHAMAD *et al.*, 2013).

A literatura relata que o carvão ativado passou a ser usado de forma industrial a partir da primeira revolução industrial, na produção de filtros de máscaras para proteção contra gases tóxicos, em consequência da contaminação do ar, e, a partir de então, passou a ser pesquisado e usado para aplicações em tecnologias de controle de diversos tipos de poluição (DANISHA e AHMAD, 2018; YAHYA, 2015).

Para analisar a capacidade de adsorção desses carvões é importante conhecer as suas características, tais como: a área superficial, distribuição e tamanho de poros, grupos funcionais superficiais, polaridade, solubilidade, potencial hidrogeniônico (pH) do meio, presença de outros íons no meio e tamanho da molécula adsorvato. Para muitos adsorvatos, os

grupos funcionais presentes na superfície dos carvões podem ter maior influência na eficiência de adsorção do que a área específica (GARCÍA, 2018).

O carvão ativado tem sido usado como um adsorvente versátil no tratamento para a remoção de complexa quantidade de poluentes solúveis e gasosos. Seu uso extensivo como adsorvente envolve a remoção de sabor, odor, cor e outras impurezas inorgânicas e orgânicas indesejáveis de efluentes industriais (MARICHELVAM e AZHAGURAJAN, 2018) e no tratamento de água (RAHMAN *et al.*, 2019) e controle da poluição do ar (NASCIMENTO *et al.*, 2017).

Na literatura, encontram-se pesquisas de diversos usos de carvão ativado, no campo da indústria farmacêutica, na adsorção de tetraciclina, para a remoção de toxinas ingeridas do corpo humano, para a recuperação de metais em indústrias de hidrometalurgia (DANISH e AHMAD, 2018; GARCÍA, 2018; CARONI *et al.*, 2009).

O carvão ativado comercial envolve custos elevados, entretanto, é possível obter carvão com microporos adsorventes a partir de vários produtos ou subprodutos que envolvam custos mais baixos, e com boas capacidades de remoção de contaminantes, tais como resíduos agrícolas: casca de banana (MARICHELVAM e AZHAGURAJAN, 2018), biomassa de *Moringa oleifera* (Araujo *et al.*, 2018), galhos de árvores (POPA e VISA, 2017) e casca de coco (YAKOUT *et al.*, 2019). Na literatura, estudos abordam diversos fatores que despertaram a atenção para esses tipos de bioadsorventes (carvão ativado derivado de matéria vegetal) (DANISH e AHMAD, 2018; ALI; ASSIM; KHAN, 2012):

- Interesse econômico: o carvão comercial, para a sua produção, também envolve o uso de agentes complexantes para melhoria do seu desempenho na adsorção de substâncias inorgânicas, o que muitas vezes não é interessante economicamente;
- Interesse em tecnologias de baixo custo para o tratamento de água destinada ao consumo humano, principalmente nos países em desenvolvimento, contribuiu para estudos que desenvolvessem fontes alternativas de adsorventes;
- Medidas indutoras do poder público: é o caso de um dos instrumentos econômicos da Lei 12.305 de 2010 (BRASIL, 2010), que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, que incentiva o desenvolvimento de pesquisas voltadas para tecnologias limpas aplicáveis aos resíduos sólidos.

Neste caso, na literatura existem poucos trabalhos publicados, referente ao carvão ativado derivado das vagens da *Moringa oleifera*, mas existem diversos trabalhos com a produção de carvão ativado a partir das cascas da semente, o que comprova que pode ser mais uma variedade como biomassa precursora.

É o caso dos trabalhos de Araujo *et al.* (2018) que utilizou os resíduos da biomassa das sementes de *Moringa oleifera* para a remoção de fármacos da água; Nogueira (2010), que aplicou o adsorvente das cascas das sementes na remoção de metais pesados presentes na água; Almeida *et al.* (2011), avaliaram a capacidade de adsorção do carvão da torta das sementes para benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno (BTEX), Versiani (2008) analisou a adsorção do bioadsorvente de derivados de *Moringa oleifera* para cádmio (II) em soluções aquosas e Warhurst *et al.* (1997) que analisaram o potencial de adsorção do bioadsorvente das cascas das sementes da *Moringa oleifera* para remoção de toxinas cianobactérias no tratamento de água potável.

2.3.1.1 Produção de Carvão Ativado

O preparo de carvões se dá, em sua grande maioria, por pirólise da matéria-prima, que apresenta elevada concentração de carbono na sua composição. Nesse caso, a produção de carvão pode ser por pirólise lenta, que é realizada em baixas taxas de aquecimento (menos de 2°C.segundo⁻¹), baixa temperatura (inferior a 500 °C) e tempos de residência elevados; ou por pirólise rápida sob temperatura mais elevadas, com baixos tempos de residência (SILVA *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2015).

No caso da pirólise lenta tem como objetivo principal maximizar o resíduo carbonáceo, tendo o produto principal o bioadsorvente ou biocarvão, já na pirólise rápida, o produto principal é o bio-óleo.

Durante a carbonização, a maior parte da matéria não carbonada, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, são eliminados como produtos gasosos voláteis da decomposição da matéria-prima precursora (DANISHA e AHMAD, 2018; GARCÍA, 2018).

Segundo Claudino *et al.* (2004), os parâmetros mais importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do carvão carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria prima.

A ativação é a etapa em que o carvão é submetido a operações secundárias, a fim de melhorar suas características morfológicas, ou seja, para aumentar a área superficial e do

número de poros, desenvolver distribuição de poros de tamanhos variados, desobstruir e formar novos poros nos materiais e promover um aumento na atividade química da superfície (DANISHA e AHMAD, 2018; YAHYA, 2015). Então, para isso, existem dois tipos de ativação, a química e a física.

A ativação química consiste na impregnação de agentes químicos, tais como: ácido fosfórico (LI e LIU, 2011), hidróxido de amônia (MOHAMMED, 2015; LI e LIU, 2011) e ácido sulfúrico (RAHMAN *et al.*, 2019), geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado ou posterior carbonização. O rendimento do processo de ativação química é relativamente grande, podendo exceder o da ativação física em até 30% em massa, além de gerar bom desenvolvimento da estrutura porosa (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2007; PRAHAS *et al.*, 2008).

Conforme García (2018), a ativação física é a etapa que consiste na reação do carvão carbonizado com gases contendo oxigênio combinado, tais como o dióxido de carbono, vapor de d'água e ar - ou também qualquer mistura desses gases - em uma faixa de temperatura entre 800 °C e 1.100 °C. De acordo com este autor, a estrutura resultante dos poros é em função da quantidade de vapor e da temperatura empregada, resultando em microporos bem adaptados para a adsorção de compostos orgânicos e/ou minerais em fases líquida e gasosa.

2.3.2 Cinética no processo de adsorção

A literatura apresenta diferentes modelos matemáticos para explicar os mecanismos que ocorrem no processo de adsorção, os quais descrevem a ordem da reação e se baseiam na concentração final do composto na solução, após o processo adsorptivo. Neste trabalho, serão abordadas as equações: cinética de pseudo-primeira-ordem e cinética de pseudo-segunda-ordem.

2.3.2.1 Modelo cinético pseudo-primeira-ordem

Este modelo, criado por Lagergren em 1898 (LAGERGREN, 1898 apud HO e MCKAY, 1998) descreve, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial. Entretanto, não fornece representação efetiva dos dados em períodos extensos de adsorção. Geralmente é aplicado no estágio inicial do

processo. A Equação (2) representa o modelo de Lagergren, baseado na capacidade dos sólidos (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (2)$$

Sendo k_1 a constante de velocidade (min^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t a quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente no tempo (mg.g^{-1}).

A forma integrada linear da Equação (2) pode ser utilizada mais facilmente, apresentada na Equação (3).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 \times t \quad (3)$$

A representação gráfica de $\ln (q_e - q_t)$ versus o tempo é uma reta com inclinação igual a $(-k_1)$ e intercessão em $(\ln(q_e))$.

2.3.2.2 Modelo cinético pseudo-segunda-ordem

O modelo de pseudo-segunda-ordem foi proposto por Ho e Mckay em 1999 (HO e MCKAY, 1999), também, é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Entretanto, diferentemente do modelo de Lagergren, este modelo descreve o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo. Baseada na adsorção de equilíbrio, os dados das experiências cinéticas podem ser ajustados na equação linear de pseudo-segunda-ordem representada conforme a Equação (4) (HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Sendo k_2 a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

A forma integrada linear da Equação (4) pode ser utilizada mais facilmente, apresentada na Equação (5).

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

A representação gráfica de t/qt versus o tempo é uma reta com inclinação igual a $(1/q_e)$ e intercessão em $(1/k_2)$

2.3.3 Isoterma no processo de adsorção

A isoterma de adsorção é a curva resultante da correlação de equilíbrio das variáveis: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1}) e a concentração de soluto na fase fluida (mg.L^{-1}), numa dada temperatura constante. As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de massa de um certo contaminante (adsorvato) adsorvido por unidade de massa de sólido (RUTHVEN, 1984 apud ARAÚJO *et al.*, 2010).

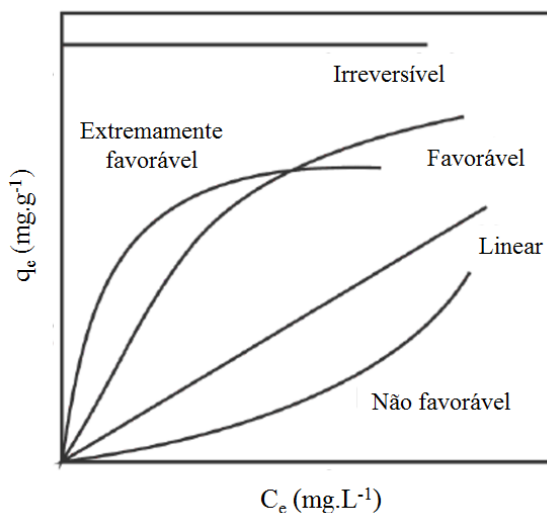
Quando um adsorvente está em contato com uma solução aquosa que possui uma determinada composição específica, geralmente o equilíbrio da adsorção acontece depois de determinado tempo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e (mg.g^{-1}) e a concentração da fase fluida C_e (mg.L^{-1}) a uma dada temperatura é chamada de isoterma de equilíbrio de adsorção (OXENFORD e LYNKINS JR., 1991). Essas isotermas indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a remoção requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a remoção do contaminante;
- Estimar a vida útil do adsorvente.

Na literatura, estudos desenvolvidos apresentam diversas formas de isotermas. A Figura 2.2 apresenta a classificação conforme a espontaneidade da adsorção (HALL *et al.*, 1966). A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração na solução aquosa; as isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto e as isotermas côncavas são

desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (HALL *et al.*, 1966).

Figura 2.2 - Representação dos tipos de isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção



Fonte: Hall *et al.*, 1966

Os dois modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção em sistemas líquido-sólido e em sistemas com adsorção de compostos orgânicos são as equações de Langmuir e Freundlich e foram aplicadas neste trabalho.

2.3.3.1 Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção proposto por Langmuir em 1916 (LANGMUIR, 1916 apud MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982) é o modelo mais conhecido, por ser empregado para determinar os parâmetros de adsorção. Para isso, considera-se que o adsorvente possui um número limitado de sítios de adsorção na superfície, apresentando energia uniforme. Dessa forma, as moléculas serão apenas adsorvidas nesses sítios até atingir o equilíbrio, neste momento não ocorrendo mais interação entre as moléculas adsorvidas e nem entre elas e o meio aquoso. Neste caso, o processo de adsorção atinge o equilíbrio quando a quantidade adsorvida permanece constante independentemente da quantidade do adsorvato. A equação de Langmuir, representada conforme a Equação (6).

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (6)$$

Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L ($L \cdot mg^{-1}$) e q_{\max} ($mg \cdot g^{-1}$) refletem a natureza do material adsorvente e são utilizados para comparar o desempenho da adsorção, e q_{\max} é capacidade máxima de adsorção, está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

As constantes Q_0 e K_L são estimadas através da linearização da equação de Langmuir apresentada na Equação (7).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{K_L \times q_{\max}} \right) \times \frac{1}{C_e} \quad (7)$$

A representação gráfica de q_e^{-1} versus o C_e é uma reta com inclinação igual a (q_{\max}^{-1}) e intercessão em $(K_L^{-1} \cdot q_{\max}^{-1})$.

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela Equação (8), onde C_0 corresponde à concentração inicial do benzeno na solução. Quando o adsorvato prefere a fase sólida à líquida, a adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$). Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida, e a adsorção é desfavorável. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear, e quando $R_L = 0$ a isoterma é reversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (8)$$

2.3.3.2 Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich em 1906 (FREUNDLICH, 1916 apud MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982) é uma correlação empírica de dados experimentais que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície, onde os sítios ativos possuem energias adsortivas diferentes. Este modelo também não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida tender para o infinito

quando a concentração do adsorvato aumenta. A equação de Freundlich, expressa conforme a Equação (9).

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Onde K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a constante de Freundlich e n um parâmetro empírico.

Essas constantes dependem de diversos fatores experimentais e estão relacionadas à distribuição dos sítios ativos de adsorção e a capacidade de adsorção do adsorvente, respectivamente (MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982).

O expoente n fornece a indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (MCKAY; BLAIR; GARDNER, 1982). Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As constantes K_F e n são estimadas através da linearização da equação de Freundlich apresentada na Equação (10).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (10)$$

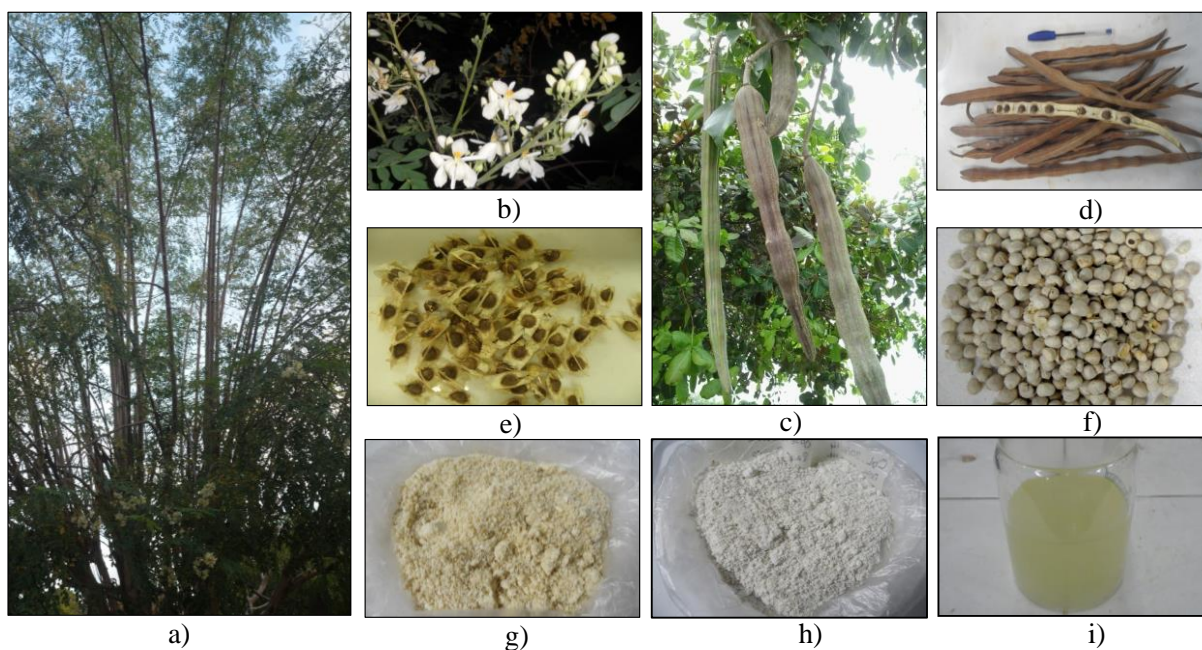
A representação gráfica de $\log q_e$ versus o $\log C_e$ é uma reta com inclinação igual a (n^{-1}) e intercessão em $(\log K_F)$.

2.4 Moringa oleifera

A *Moringa oleifera* Lamark, é a espécie mais divulgada da família das Moringaceae (OKUDA *et al.*, 1999). É uma planta originária da Índia, mas já se espalhou por todo o mundo, principalmente nos países tropicais. Foi introduzida no Brasil como uma planta ornamental (OKUDA *et al.*, 1999). São conhecidas pelo menos 13 variedades, com destaque maior para a *Moringa oleifera*. No Brasil, é conhecida como quiabo-de-quina e lírio branco.

Seu cultivo pode se dar em regiões áridas, semiáridas e quentes, com temperaturas que variem de 25 °C a 35 °C, podendo tolerar até 48 °C em regiões subtropicais (PEREIRA *et al.*, 2016). A Figura 2.3 apresenta a planta *Moringa oleifera* com seus produtos e subprodutos.

Figura 2.3 – Partes constituintes da *Moringa oleifera*: a) árvore; b) flores; c) vagens verdes; d) vagens secas com sementes; e) sementes com casca; f) sementes sem casca; g) sementes triturada com óleo; h) sementes trituradas sem óleo; i) óleo misturado com hexano



Fonte: Elaboração própria

A planta *Moringa oleifera* apresenta altura variada de 5 m a 12 m, tronco ereto (de 10 a 30 cm de espessura). As folhas têm formato de pena, verde-pálido, compostas, tripinatas, 30 cm a 60 cm de comprimento, com 3 a 9 folíolos nas pinas terminais (BROWN, 1950 apud RANGEL, 1999). As suas flores são aromaticamente perfumadas, brancas ou cremes, são relativamente grandes com 2,5 cm de diâmetro, diclamídeas, monoclinas, perfumadas, estando agrupadas em inflorescências terminais do tipo cimosa (JESUS *et al.*, 2013).

Os frutos apresentam cor verde a marrom esverdeada, trata-se de frutos deiscentes, com aproximadamente 30 cm de tamanho e 1,8 cm de espessura (RANGEL, 1999); esses frutos são as vagens perpendiculares com formato triangular e se quebra em três partes quando secas e podem conter de 10 a 20 sementes globais, escura por fora, envolvendo uma polpa branca e oleosa. E apresenta, externamente, casca espessa, mole e reticulada, de cor

pardo-clara externamente e, internamente, cor branca com lenho mole, poroso, amarelado e com presença de látex (JESUS *et al.*, 2013).

É considerada uma planta multifuncional, já que todas as suas partes apresentam variadas propriedades medicinais e nutricionais. Suas folhas, vagens e sementes apresentam altas concentrações de fibras, proteínas, lipídios, carboidratos, cálcio, potássio e magnésio, fenólicos (ácido gálico e ácido clorogênico) e flavonóis (rutina, luteolina, quercetina, apigenina e kaempferol), que esses dois últimos compostos são potentes antioxidantes naturais (SOLANA *et al.*, 2015). A Tabela 2.2 apresenta os principais macronutrientes e micronutrientes presentes folhas, vagens e sementes de *Moringa oleifera*.

Tabela 2.2 - Macronutrientes e micronutrientes das folhas, vagens e sementes da *Moringa oleifera*

Nutrientes	<i>Moringa oleifera</i> (g/100 g de planta)		
	Folhas	Vagem	Sementes
Macronutrientes			
Proteínas	25,0 - 30,3	6,7 - 43,5	29,4 - 38,3
Lipídios	0,1 - 10,6	0,1 - 5,1	30,8 - 41,2
Carboidratos	0,1 - 43,9	0,1 - 38,2	0,1 - 21,1
Fibras	0,1 - 28,5	0,1 - 27,0	0,1 - 7,2
Micronutrientes			
Cálcio	440,0 - 3650,0	30,0 - 237,7	263,5
Magnésio	24,0 - 1050,0	9,6 - 83,4	78,4
Enxofre	137,0 - 925,0	137,0	ND
Sódio	164,0 - 272,1	210,5	ND
Potássio	259,0 - 20616,0	259,0 - 2097,2	ND
Fósforo	70,0 - 300,0	110,0 - 194,3	ND
Ferro	0,85 - 126,20	4,4 - 15,5	44,8
Zinco	0,16 - 3,30	ND	ND
Cobre	0,6 - 1,1	2,7 - 3,5	1,3

Fonte: Brilhante *et al.* (2017)

Nos estudos realizados por Popoola e Obembe (2013); Abe e Ohtan (2013); Kasolo *et al.*, 2010, avaliaram a capacidade do pó de folha de *Moringa oleifera* para prevenir ou curar a

desnutrição em mulheres grávidas e lactantes e seus filhos, foi verificado o aumento de peso e melhora da saúde, além da melhora na produção de leite das mães lactantes.

O óleo extraído das sementes vem sendo largamente utilizado no comércio como cosmético, como lubrificantes de máquinas, óleo de cozinha e combustível, sendo também utilizado na indústria de perfumes (GUALBERTO *et al.*, 2014; FERREIRA *et al.*, 2008).

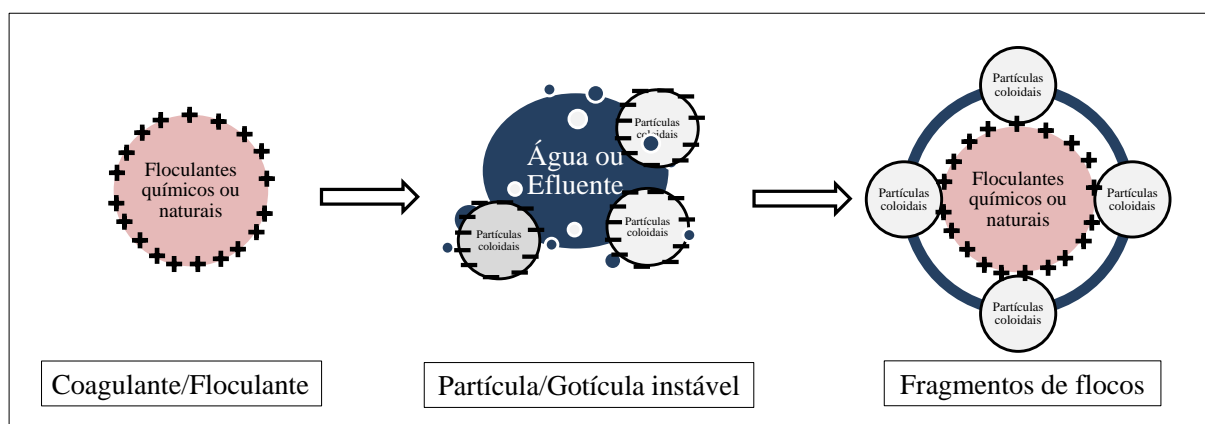
As sementes de *Moringa oleifera*, por sua vez, têm sido estudadas para usos terapêuticos, como na dieta contra doenças cardiovasculares (RANDRIAMBOAVONJY *et al.*, 2017) e desenvolvimento de drogas antifúngicas (ULLAH *et al.*, 2015), o seu uso tem sido relevante no tratamento de águas e efluentes industriais (MAGALHÃES, 2018; GARRIDO, 2015; ALSHARAA *et al.*, 2016; AZIZ; JAYASURIYA; FAN, 2016; BHATIA; OTHMAN; AHMAD, 2007; PETERSEN *et al.*, 2016).

Portanto, em virtude dessa diversidade, e por ser muito resistente ao clima seco, vem sendo difundida em todo o semiárido nordestino.

2.4.1 Capacidade de coagulação das sementes

As partículas coloidais das águas e efluentes possuem cargas elétricas idênticas em suas superfícies, impedindo a aproximação delas (MICKOVA, 2015). Então, para ocorrer o fenômeno da coagulação é necessário alterar a força iônica do meio. No tratamento de efluentes, isto é feito, principalmente, pela adição de sais de alumínio, de ferro ou de polímeros sintéticos, e até mesmo floculantes naturais. Como consequência, desestabilizam essas partículas ou gotículas, formando coágulos ou flocos, que posteriormente serão removidos por meio de sedimentação, flotação e/ou filtração (Figura 2.4) (MAGALHÃES, 2018; LÊDO *et al.*, 2010; AL-SHAMRANI; JAMES; XIAO, 2002).

Figura 2.4 - Mecanismo de coagulação/floculação



Fonte: Fonte: Elaboração própria

Segundo Ndabengesere & Narasiah (1998), os floculantes de origem vegetal foram usados para o tratamento da água antes dos sais químicos e seu uso foi progressivamente diminuído. Entretanto, recentemente, o interesse por esses floculantes naturais tem ressurgido devido serem biodegradáveis e seguros para a saúde humana (OKUDA *et al.*, 1999).

O uso desses floculantes extraídos de plantas, como *Moringa oleifera*, quiabo, *Jatropha curcas* e *Cocos nucifera* apresentam grande vantagem em relação aos agentes coagulantes sintéticos devido à sua biodegradabilidade, baixo índice de produção de lodo residual e baixa toxicidade (ABIDIN *et al.*, 2013; FATOMBI *et al.*, 2013; CHOUDHARY e NEOGI, 2017).

As sementes da *Moringa oleifera*, são conhecidas como floculante natural em ascensão no emprego para tratamento de efluentes (CHOUDHARY e NEOGI, 2017; ABIDIN *et al.*, 2013), com grande capacidade de desestabilizar partículas, é caracterizada como um polímero orgânico-catiônico, apresentando coloração clara.

Nos extratos de sementes da *Moringa oleifera* para coagulação de material disperso em meio aquoso, segundo diversos autores (CHOUDHARY e NEOGI, 2017; GHEBREMICHAEL *et al.*, 2005) os principais componentes ativos no floculante são proteínas. Experimentos de floculação com proteínas purificadas das sementes (NDABIGENGESERE e NARASIAH, 1998) revelaram que a dosagem ótima foi 0,5 a 1 mg.L⁻¹ e que as proteínas foram totalmente solúveis em água.

Objetivando avaliar diferentes métodos de preparo do coagulante à base de *Moringa oleifera* para remover óleos e graxas presentes na água produzida, Jesus *et al.* (2019) obtiveram eficiências de remoção de TOG acima de 77 % com a técnica combinada de

floculação e decantação; concluindo que os flocculantes se mostraram eficazes e promissores, quando comparado com uso de coagulantes inorgânicos para o tratamento dos efluentes na água produzida, com as vantagens de ser natural, agente biodegradável, não tóxico, além disso, ser um método de preparação fácil e baixo custo de produção.

De acordo com Pritchard *et al.* (2010) e Lêdo *et al.* (2010), a *Moringa oleifera* se mostra competitiva com os tradicionais produtos empregados para floculação, com a vantagem de ser completamente biodegradável, o que permite a sua total degradação quando houver etapas biológicas no processo. Devido a sua versatilidade, a *Moringa oleifera* apresenta ação efetiva sobre vários tipos de água, assim como diversos tipos de efluentes industriais.

Katayon *et al.* (2006) afirmaram que as sementes de *Moringa oleifera* possuem potencial de floculação e podem ser usadas principalmente em águas com elevada turbidez. Santos (2010) utilizou a *Moringa oleifera* para tratar efluente de indústria que processa suco de laranja; Vieira *et al.* (2008) utilizaram as sementes de *Moringa oleifera* como coagulante no tratamento de águas residuárias de pequenos laticínios para obtenção de uma água de reuso na própria unidade, obtendo remoções de turbidez e cor de 99,1% e 97,3%, respectivamente.

Santos *et al.* (2011) utilizaram a *Moringa oleifera* no estudo do tratamento físico-químico da água produzida, obtendo remoção de óleos e graxas de 82%. Costa *et al.* (2016) avaliaram os agentes extrativos de proteínas das sementes e a ação coagulante desse extrato proteico sobre o caldo de cana para produção de açúcar, em que resultou em caldo clarificado de melhores características químicas.

No tratamento de água produzida, visando a remoção de óleos e graxas, Magalhães (2018) utilizou extratos de semente de *Moringa oleifera* como flocculante natural, demonstrou que esse flocculante foi efetivo no tratamento, reduzindo o teor de óleos e graxas em cerca de 82%. Enquanto, Garrido (2015), utilizou o flocculante das sementes misturado com os flocculantes comerciais (utilizados pela empresa Petrobras), e obteve eficiência máxima de remoção de TOG de 98,4%, resultando em um valor final de TOG conforme exigido os requisitos ambientais (TOG final de 3,0 mg.L⁻¹).

2.4.2 Capacidade de adsorção pelos resíduos

Em virtude de inúmeros usos das sementes da *Moringa oleifera*, as cascas da semente desta planta, geralmente são descartadas, foi o caso nos estudos de Magalhães, 2018; Garrido,

2015 e Lêdo *et al.*, 2010, na etapa do preparo do extrato de semente, as vagens e as cascas tornam-se, portanto, subprodutos. Então, vários estudos foram desenvolvidos a fim de comprovar a possibilidade do reaproveitamento desses resíduos para remoção de diversos contaminantes presentes na água e em efluentes aquosos (ARAÚJO *et al.*, 2018; ALMEIDA *et al.*, 2011).

No estudo de Kumari (2005) foi verificada a remoção de As (III) e As (V) de soluções aquosas pelo pó de sementes trituradas sem nenhum tratamento prévio físico ou químico antes dos experimentos de adsorção; ele obteve a remoção máxima de As (III) e As (V) de 1,50 e 2,14 mg.g⁻¹, respectivamente.

Um biomaterial derivado das sementes de *Moringa oleifera* foi usado com eficiência na adsorção de íons cádmio (II) em soluções aquosas, sendo avaliados dois carvões, um pirolisado (sem ativação) e o outro ativado com dióxido de carbono (CO₂), que resultaram em áreas superficiais de 35,46 e 595,90 m².g⁻¹ e quantidades máximas adsorvidas foram 7,27 e 34,89 mg.g⁻¹, respectivamente (VERSIANI, 2008).

No estudo de adsorção com carvão pirolisado (sem ativação), Nogueira (2010) obteve área superficial de 47,44 m².g⁻¹ e a capacidade máxima de adsorção de zinco foi de 322,58 mg.g⁻¹ e para chumbo apresentou 35,46 mg.g⁻¹.

A utilização da torta *in natura* das sementes de *Moringa oleifera* como adsorvente para os compostos orgânicos voláteis benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) em matrizes aquosas também apresentou índices de remoção, em capacidade máxima de adsorção de cada composto foi 0,336, 0,357, 0,439, 0,479 mg.g⁻¹, respectivamente (ALMEIDA *et al.*, 2011).

Na pesquisa de Araujo *et al.* (2018) com resíduo da biomassa proveniente da casca das sementes da *Moringa oleifera*, obteve-se capacidade de adsorção de 28,73 mg.g⁻¹ de remoção de fármacos presentes na água, concluindo que este adsorvente possui um alto desempenho em relação a esse tipo de contaminante.

Observa-se que a eficiência de adsorção de carvões de precursores das sementes da planta de *Moringa oleifera* está relacionada com os seguintes fatores: método de produção do carvão e ao de ativação física e/ou químico. Entretanto, o carvão produzido a partir de produtos e subprodutos dessa planta pode ser uma solução alternativa para remoção de contaminantes.

**Capítulo 3: Avaliação de flocculantes
biodegradáveis derivados de *Moringa oleifera*
para aplicação no tratamento de água produzida
sintética**

Avaliação de floculantes biodegradáveis derivados de *Moringa oleifera* para aplicação no tratamento de água produzida sintética

RESUMO - As sementes da planta *Moringa oleifera* possuem proteínas que apresentam atividade floculante, o que as tornam uma promissora opção no processo de floculação para tratamento de água produzida e de outros efluentes industriais. O objetivo deste trabalho foi obter floculantes biodegradáveis a partir do pó das sementes de *Moringa oleifera*, e com esses floculantes, realizar o tratamento de água produzida sintética, avaliando a eficiência de remoção de TOG. Tais floculantes foram obtidos por meio do fracionamento proteico com o extratante sulfato de amônio, denominados em ordem crescente de solubilidade em água F1, F2 e F3. O estudo comparativo desses floculantes foi realizado por meio da técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido. As proteínas presentes nos floculantes obtidos apresentaram potenciais zetas positivos, que também foi um indicativo, que podem promover a desestabilização de partículas de cargas negativas dispersas no meio aquoso. Deste modo, os floculantes EB, F1, F2 e F3 apresentaram eficiências de remoção média de 63,1%, 83,4%, 72,5% e 70,3%, relativos ao TOG final de 53,5, 24,2, 32,0 e 33,8 mg·L⁻¹, respectivamente. Sendo assim, tais floculantes não atenderam o valor máximo de remoção de óleos e graxas permitido para o descarte para as operações *onshore* (valor máximo permitido de 20 mg·L⁻¹), mas para as operações *offshore* (valor máximo permitido de 42 mg·L⁻¹) todos os floculantes, exceto o extrato bruto, apresentaram qualidade final exigida para o descarte de água produzida.

Palavras-chave: Coagulantes biodegradáveis. Proteínas. Flotação. Água produzida. TOG.

3.1 Introdução

Em virtude da ampla finalidade dos usos benéficos de todas as partes que compõe a árvore e de suas características edáficas, que facilitam seu plantio em diversos tipos de solo e clima, a *Moringa oleifera*, tem sido amplamente cultivada. Conforme descrito no Capítulo 2, a literatura apresenta diversos trabalhos sobre uso das sementes dessa planta para o tratamento de efluente industrial e para tratamento de água, devido as suas características coagulativas (CHOUDHARY e NEOGI, 2017; ABIDIN *et al.*, 2013).

Estudos recentes comprovam essa propriedade das sementes da *Moringa oleifera*, que mostrou a capacidade de desestabilizar contaminantes suspensos no meio aquoso (MAGALHÃES, 2018; CHOUDHARY e NEOGI, 2017; GARRIDO, 2015).

Essa desestabilização, segundo Freire *et al.* (2015) e Ullah *et al.* (2015) acontece, porque nas sementes existem proteínas catiônicas do grupo 2S-Albumina, que são os principais componentes ativos responsáveis por provocar a floculação.

Pesquisa envolvendo técnicas para a concentração, isolamento e purificação do componente ativo, é desejável para melhorar a utilização das sementes de *Moringa oleifera* como coagulante e para uma melhor compreensão do seu mecanismo de coagulação. Nesse caso, para a obtenção dessas proteínas, existem diversos meios de extração, sendo mais usuais os que fazem uso de soluções ácidas, básicas e salinas. Além disso, existem outras técnicas utilizadas, a cromatografia de troca iônica (NORDMARK; PRZYBYCIEN; TILTON, 2016) e ultrafiltração (BAPTISTA *et al.*, 2017). Conforme observado por Madrona *et al.* (2011), a influência quantitativa e qualitativa das proteínas das sementes presentes no agente floculante está relacionada diretamente com a solução extrativa utilizada.

Além disso, a retirada do óleo das sementes pode ser outro fator que influencia na eficácia do extrato das sementes como floculante no tratamento de efluentes industriais. Então, para comprovar essa hipótese, Magalhães (2018) avaliou o extrato das sementes ausente de óleo, a fim de analisar a influência na remoção de óleos e graxas da água produzida, concluindo que a extração do óleo não afetou o efeito coagulante das sementes de *Moringa oleifera*.

Diante do exposto, esse capítulo tem objetivo de obter floculantes biodegradáveis a partir do pó das sementes de *Moringa oleifera*, e com esses floculantes realizar o tratamento de água produzida sintética, com a técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido, avaliando a eficiência de remoção de óleos e graxas.

3.2 Metodologia

Esta pesquisa foi realizada nos Laboratórios de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade (LEACQ), Monitoramento e Tratamento de Resíduos da Indústria do Petróleo (LAMTRE) e Laboratório de Química e Função de Proteínas Bioativas (FQFPB), na Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Para avaliar a eficiência de remoção de óleos e graxas, foram comparados quatro tipos de floculantes biodegradáveis obtidos pelo processamento da torta das sementes de *Moringa oleifera*, com uso da técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido.

3.2.1 Extração do óleo das sementes

Inicialmente, as sementes de *Moringa oleifera* secas e sem cascas, foram trituradas e peneiradas com uma peneira de 20 mesh. Posteriormente, foi realizada a extração do óleo das sementes, com extrator Soxhlet (TECNAL TE 044 – 8/50, Brazil), durante 24 horas, utilizando n-hexano como solvente, à temperatura de 70 °C até massa constante, obtendo o óleo como produto e o pó (coproduto).

3.2.2 Preparo do floculante extrato bruto

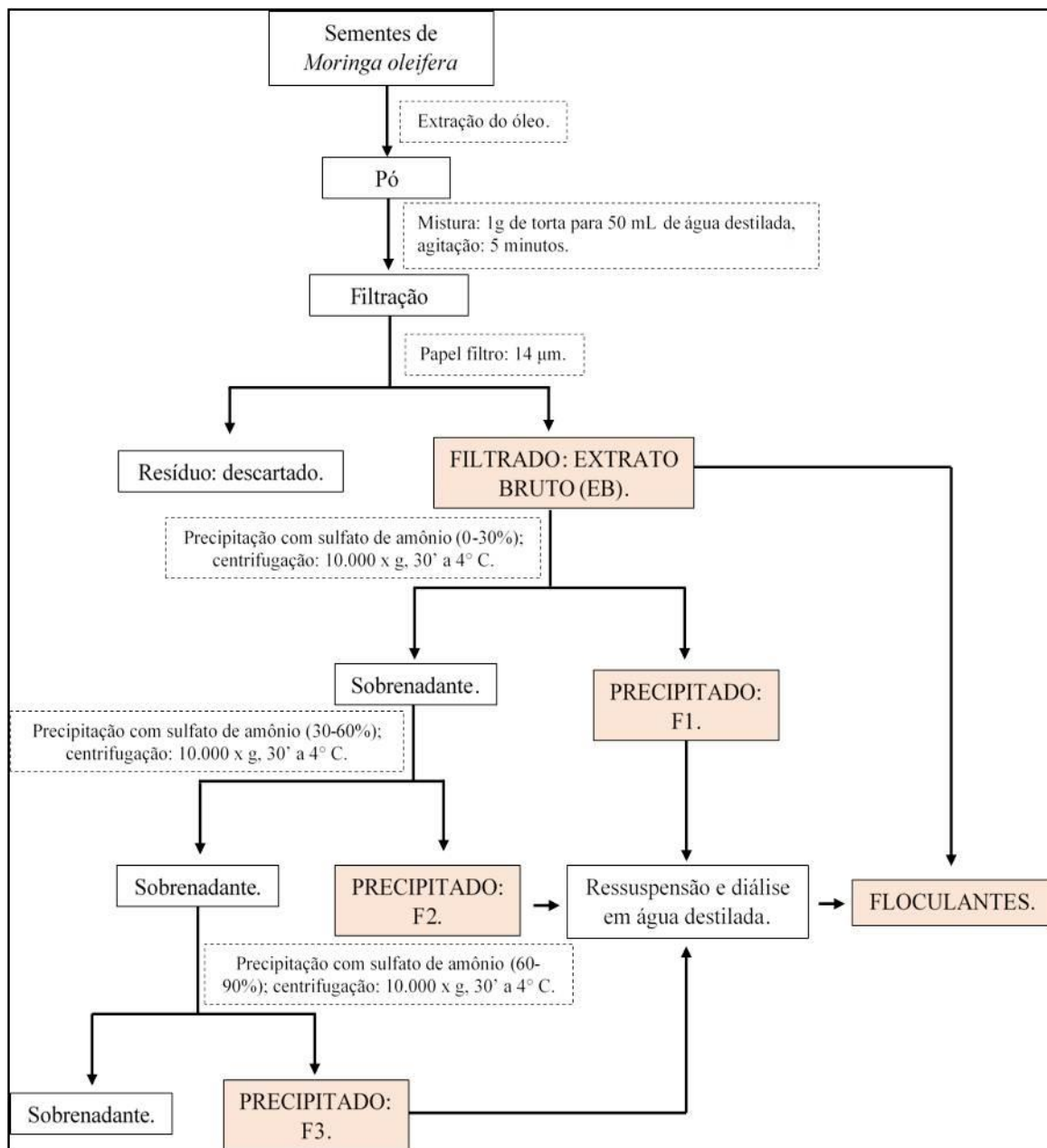
O pó das sementes da *Moringa oleifera* obtido a partir da extração do óleo via Soxhlet, o qual foi usado para obtenção do extrato bruto (EB). O mesmo foi obtido na proporção de 1g de pó para 50 mL de água destilada. Em seguida, realizou-se a mistura e a qual sofreu agitação em um mixer por 5 minutos e, em seguida, foi submetida à filtração a vácuo, utilizando um papel de filtro com poros de 14 µm, conforme metodologia adaptada de Magalhães (2018); Ndabigengesere e Narasiah (1998). O filtrado foi denominado extrato bruto (primeiro tipo de floculante) e o resíduo foi descartado.

3.2.3 Preparo dos floculantes de concentrados de proteínas

Existem diversos métodos de precipitação de proteínas, sendo a técnica de precipitação com sais a mais usada em purificação de proteínas, especialmente o sulfato de amônio (SCOPES, 1987 apud MEDEIROS *et al.*, 2018). Dessa forma, os outros três tipos de

floculantes foram preparados a partir do EB, por meio do fracionamento com sulfato de amônio, conforme esquematizado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Obtenção dos flocculantes biodegradáveis (extrato bruto e das frações proteicas) das sementes de *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

A obtenção dos flocculantes biodegradáveis (extrato bruto e das frações proteicas) das sementes de *Moringa oleifera* foi da seguinte forma:

- O volume de EB obtido foi quantificado, e, então, foi adicionado sulfato de amônio para a concentração final de 30% (calculado a partir da tabela de saturação - ver ANEXO A), com o objetivo de promover a precipitação de proteínas com menor interação com a solução aquosa;
- Após 12 horas de incubação sob refrigeração (8-10 °C), o material foi centrifugado por 30 minutos a 10.000 x g e 4 °C;
- O precipitado foi reconstituído em solução aquosa e denominado fração 1 (F1) (segundo tipo de floculante), enquanto o sobrenadante foi novamente submetido à adição de sulfato de amônio, agora para a concentração de 60%, com o objetivo de obter proteínas com interação intermediária com a solução aquosa. As condições de incubação e centrifugação foram as mesmas que o ciclo anterior, e o precipitado foi reconstituído e denominado fração 2 (F2) (terceiro tipo de floculante);
- O sobrenadante foi submetido à uma terceira adição de sulfato de amônio, para concentração 90% final, com o objetivo de obter proteínas com alta interação com a solução aquosa, que foi denominado fração 3 (F3) (quarto tipo de floculante).

As frações (F1, F2 e F3) foram então dialisadas contra água destilada (com saco de diálise) para remoção completa do sulfato de amônio residual, cada fração foi colocada em membranas sob refrigeração (8-10 °C) contra água destilada na proporção de 1:10 (fração/água), durante 24 horas com trocas realizadas a cada 2 horas.

Tanto o EB como as frações concentradas de proteínas (F1, F2 e F3) foram comparadas quanto à eficiência de remoção de óleos e graxas pela técnica combinada de floculação/flotação por ar dissolvido.

3.2.4 Quantificação de proteínas

As concentrações de proteínas presentes nas soluções aquosas do EB e nas frações (F1, F2 e F3) foram determinadas por meio do método colorimétrico de Bradford (1976), utilizando a Albumina Sérica Bovina (BSA) como padrão.

A dosagem foi preparada em microplacas contendo 10 µL de cada concentração (0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35 mg·mL⁻¹) do BSA em poços separados e 10 µL (correspondente a 0,1 mg·mL⁻¹) do extrato e de cada fracionamento (triplicata) em poços separados. Em seguida foram adicionados 200 µL do Reagente de Bradford. Toda a análise foi feita à

temperatura ambiente e após 10 minutos a leitura das amostras foi conferida em um leitor de placa de ELISA no comprimento de onda de 595 nm. As concentrações proteicas foram calculadas pela equação da curva proveniente estabelecida com a relação do padrão BSA e absorvância, conforme o APÊNDICE A.

3.2.5 Medição do potencial zeta

A quantificação do potencial zeta é importante para saber o potencial elétrico da partícula que está dispersa no meio líquido em que ela está presente. Foram realizadas medições em quintuplicata do potencial zeta para cada floculante, com o auxílio do equipamento ZetaPlus - *Zeta potencial analyzer*, fabricado pela *Brookhaven Instruments Corporation*.

3.2.6 Análise estatística

A análise estatística das concentrações dos floculantes e as médias obtidas de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética para cada floculante: EB, F1, F2 e F3, foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e através do método de Tukey com nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$).

3.2.7 Preparo da água produzida sintética

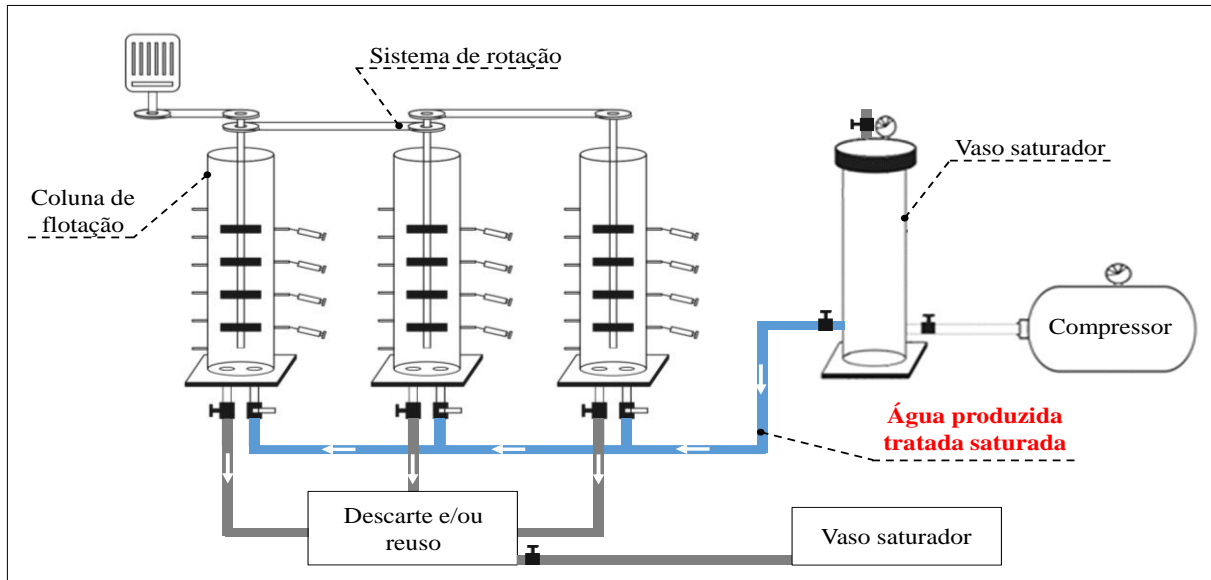
A água produzida sintética foi obtida utilizando-se 0,2 g de óleo (petróleo) e 32,0 gramas de cloreto de sódio para cada litro de água destilada, resultando numa concentração média de $130,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, correspondente ao teor de óleos e graxas inicial (ver APÊNDICE B) para realização dos experimentos. Esta emulsão foi gerada sob agitação de 500 rpm por 36 horas para a devida homogeneização, com um agitador mecânico digital TE-039 da TECNAL (metodologia adaptada de YOUNKER e WALSH, 2014).

3.2.8 Sistema combinado de floculação/flotação por ar dissolvido

O equipamento para realização da técnica floculação/flotação por ar dissolvido foi constituído de um sistema de saturação (vaso saturador e compressor), três colunas de

floculação/flotação, onde, em cada coluna ocorrem às etapas de mistura rápida, mistura lenta e flotação por ar dissolvido. A Figura 3.2 mostra um esquema do sistema que foi utilizado, conforme Garrido (2015).

Figura 3.2 - Esquema do sistema combinado floculação/flotação por ar dissolvido.



Fonte: Garrido (2015)

O sistema de saturação foi constituído de um vaso fechado, constituído de inox AISI304, com volume total de 3,5 L, fabricado pela JBF-Aquaflot, foi conectado ao compressor marca *Schulz* – modelo *Twister*.

Para tornar o processo mais próximo da realidade industrial, utilizou-se no vaso de saturação 2/3 do volume total de água produzida tratada previamente (TOG menor que 20 mg.L⁻¹), pressurizado à 6 atm.

Cada coluna foi construída em acrílico transparente, com o objetivo de visualizar todo o processo de tratamento aplicando a técnica de floculação/flotação por ar dissolvido. Em cada coluna ocorrem às etapas de mistura rápida (desestabilização), mistura lenta (floculação) e flotação por ar dissolvido, permitindo, assim, a execução de três diferentes ensaios simultâneos.

No sistema de rotação a agitação foi dada por um variador de frequência de marca *Schneider Electric*, que permite uma faixa de 0 a 360 rpm.

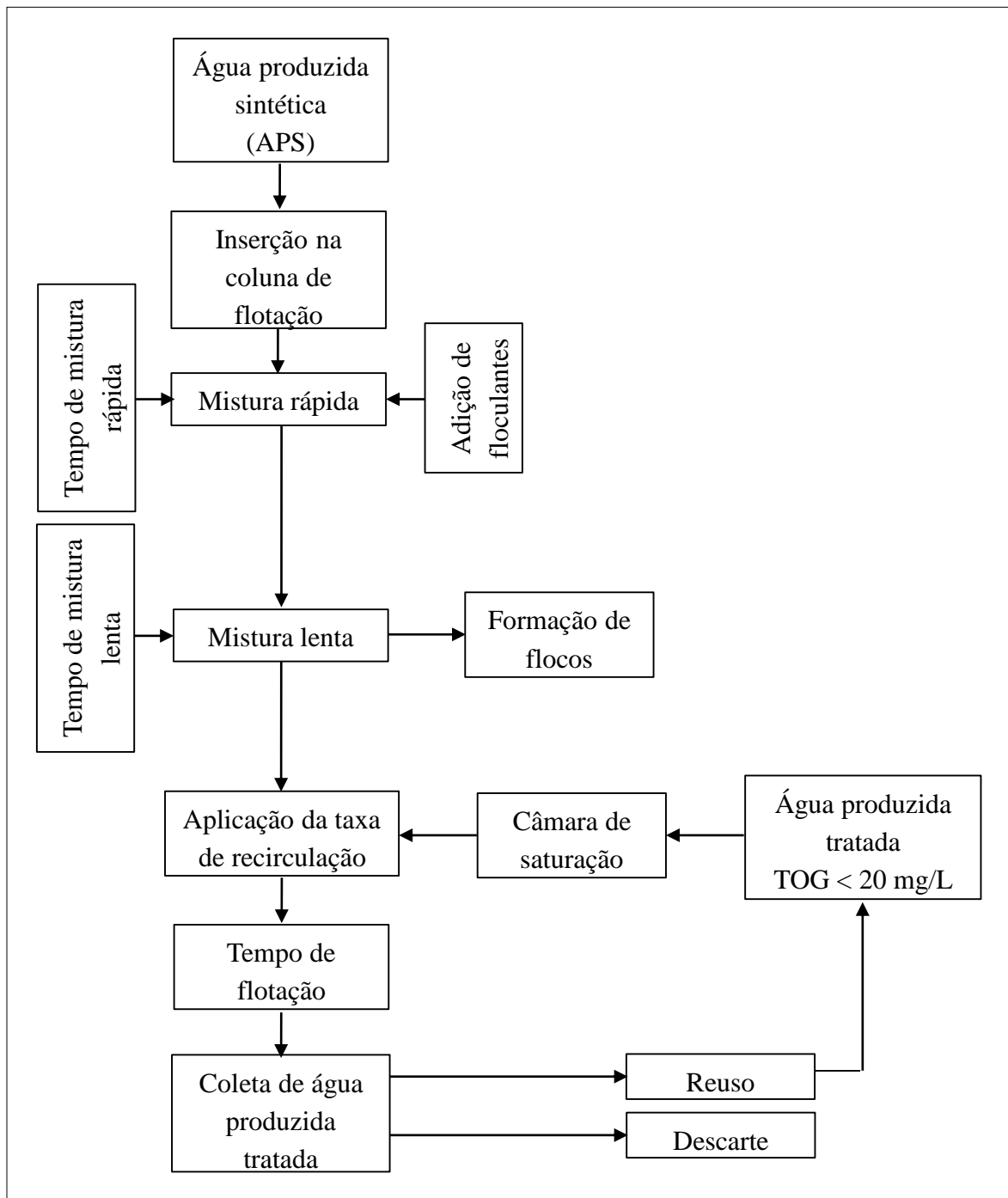
3.2.9 Experimentos de floculação/flotação por ar dissolvido

As execuções dos experimentos deram-se da seguinte forma:

- Colocou-se o volume de 1000 mL água produzida sintética a ser tratada em cada coluna de flotação;
- Posteriormente, foi acionado o sistema de rotação para a mistura rápida de 226 rpm. Neste momento adicionou-se os flocculantes (EB, F1, F2 e F3) nas concentrações volumétricas 4, 10,5 e 17 mL.L⁻¹, para cada flocculante (valores definidos conforme testes preliminares);
- Após a adição dos flocculantes, por meio de um cronômetro digital, registrou-se o tempo de duração de mistura rápida de 3 minutos; terminado esse tempo, a velocidade de rotação foi reduzida ao valor de mistura lenta, 90 rpm, durante um tempo de 3 minutos;
- Em sequência, de forma imediata, as válvulas de cada coluna de flotação foram abertas para adição da água saturada com ar, permitindo a injeção na coluna de 10% em volume, ou seja, 100 mL de água saturada na coluna (taxa de recirculação);
- Terminada a admissão de água saturada, foi cronometrado um tempo de 3 minutos para a flotação;
- Posteriormente, após o término do tempo de flotação, coletou-se amostra de água tratada (primeira seringa de baixo para cima da coluna de flotação – ver Figura 3.2) para análise do teor de óleos e graxas.

Na Figura 3.3 é apresentado um fluxograma que descreve o funcionamento básico do flotatete, com a técnica combinada de floculação/flotação por ar dissolvido.

Figura 3.3 - Fluxograma do funcionamento do flotateste



Fonte: Elaboração própria

3.2.10 Eficiência dos floculantes

As eficiências dos floculantes do extrato bruto e dos fracionamentos foram determinadas por meio da redução do TOG no tratamento de água produzida sintética através

da técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido, designada na Equação (11) por “ η_{TOG} ”. Esta eficiência foi avaliada a partir das análises dos TOG’s antes do tratamento (água produzida sintética bruta) e depois do tratamento (água produzida tratada). A Equação (11) define a eficiência de redução do TOG.

$$\eta_{\text{TOG}} = \left(1 - \frac{\text{TOG}_f}{\text{TOG}_i} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde, η_{TOG} representa a eficiência de remoção de óleos e graxas (%); TOG_i é o teor de óleo e graxas inicial (antes do tratamento) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); TOG_f é o teor de óleo e graxas final (depois do tratamento) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.2.11 Análise do teor de óleos e graxas

A análise do TOG foi realizada pela técnica de espectrometria de absorção de radiação na região do infravermelho, que pode ser utilizada para determinar a concentração de hidrocarbonetos presentes em amostras líquidas (NASCIMENTO *et al.*, 2008). Para isso foi utilizado o equipamento Infracal TOG/TPH, modelo HATR-T2 da *Wilks*, que opera em um comprimento de onda característico na região do infravermelho e a quantidade de energia absorvida é proporcional à concentração do óleo ou graxa presente na amostra líquida (WILKS INTERPRISE, 2013).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Quantificação de proteínas

A Tabela 3.1 apresenta os valores médios das concentrações de proteínas para EB, F1, F2 e F3 extraídos das sementes de *Moringa oleifera*. Tais valores foram calculados a partir das medições em triplicata para cada floculante (ver APÊNDICE C).

Tabela 3.1 - Concentrações médias de proteínas do extrato bruto e frações obtidas a partir do método colorimétrico de Bradford

Floculante	EB	F1	F2	F3
Média (mg.L ⁻¹)	1633,33 ± 176,76	650,05 ± 183,83	461,45 ± 69,39	133,52 ± 12,62
Nível de significância (5%)	a	b	c	d

Valores com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes entre eles ($p \leq 0,5$).

Fonte: Elaboração própria

A adição do sulfato de amônio permitiu fracionar populações distintas de proteínas do extrato bruto em função de suas características de solvatação, sendo estas frações denominadas em ordem crescente de solubilidade de F1, F2 e F3 em água.

Avaliando estatisticamente a Tabela 3.1, as concentrações de proteínas dos flocculantes de *Moringa oleifera* EB, F1, F2 e F3, foi possível afirmar que houve variação significativa ($p = 0,0000004 < 0,05$) ao utilizar o fracionamento com sulfato de amônio.

Observa-se que a torta obtida das sementes de *Moringa oleifera*, quando em meio aquoso, apresentam proteínas solúveis e insolúveis, de modo que as insolúveis têm a tendência de precipitarem naturalmente e com maior facilidade, se em condições favoráveis de agitação e temperatura. Entretanto, para uma precipitação das proteínas solúveis, foi necessário alterar a estabilidade das interações moleculares das proteínas com o meio aquoso (camada de solvatação), a partir da adição de sal (sulfato de amônio), favorecendo que estas proteínas percam sua capacidade de se tornarem solúveis.

Devido existir diversas maneiras de promover precipitações de proteínas, por exemplo a adição de ácidos, bases, solventes orgânicos e outros sais (ARAKAWA e TIMASHEFF, 1982), foram encontrados poucos estudos que utilizaram o sulfato de amônio para a obtenção de flocculantes a partir dessa técnica com sementes de *Moringa oleifera*, sendo assim, não foi possível comparar quantitativamente a concentração de proteínas obtidas.

O fracionamento proteico adotado nesse estudo propiciou as concentrações de proteínas indicada na Tabela 3.1, que tais poderão aumentar o efeito dos componentes ativos na floculação de óleos e graxas da água produzida, no que pode resultar em maior remoção desse contaminante.

Analisando estudos recentes de Magalhães (2018) e Garrido (2015), percebe-se que esses autores utilizaram flocculantes de extrato das sementes de *Moringa oleifera*, com

objetivos de realizar o tratamento de efluente industrial, ambos autores utilizaram o extratante água destilada, em que observaram a desestabilização das gotículas oleosas, aumentando a eficiências de remoção de TOG do efluente tratado com o uso da técnica de flotação por ar dissolvido.

No estudo realizado por Magalhães (2018) houve variação do pH do extrato para a preparação do floculante das sementes de *Moringa oleifera*. Esse tipo de fracionamento por precipitação é baseado no equilíbrio de ionização de grupos ácidos e básicos de uma proteína, então, havendo variação do pH do meio, as proteínas modificam as interações eletrostáticas entre grupos da proteína, entre a proteína e o solvente e entre as próprias moléculas do solvente.

Utilizando a técnica de ultrafiltração, em que a concentração e purificação de proteínas diferentes é relacionada com sua massa molar, Baptista *et al.* (2017) utilizando essa técnica, obteve um coagulante natural da *Moringa oleifera* que foi capaz de remover cerca de 75,9% de turbidez da água tratada.

De acordo com Baptista *et al.* (2017) existem diferenças entre os tipos de coagulantes das sementes de *Moringa oleifera* quando extraídos com solução aquosa e sais, ou seja, os coagulantes salinos são mais eficientes, pois, para o tratamento de água superficial, obteve maiores taxas de remoção de contaminantes, quando comparados com os coagulantes que utilizou o extratante a água.

3.3.2 Medição do potencial zeta

A Tabela 3.2 apresenta os valores médios das características físicas de potenciais zetas das partículas dos floculantes EB, F1, F2 e F3 extraídos das sementes da *Moringa oleifera*. Tais valores foram calculados a partir das medições em quintuplicata para cada floculante (ver APÊNDICE D).

Tabela 3.2 - Valores médios dos potenciais zetas dos flocculantes EB, F1, F2 e F3 das sementes de *Moringa oleifera*

Floculante	EB	F1	F2	F3
Média	+10,34 ± 1,51	+12,49 ± 1,82	+11,45 ± 2,09	+10,67 ± 1,30
Nível de significância (5%)	a	a	a	a

Valores com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes entre eles ($p \leq 0,5$).

Fonte: Elaboração própria

Analisando a Tabela 3.2, os valores médios dos potenciais zetas medidos do extrato e das frações, apresentaram cargas elétricas positivas, indicando que estes flocculantes naturais são catiônicos, podendo, portanto, ser utilizado para promover a desestabilização de dispersões ou emulsões de partículas de cargas negativas, por meio do mecanismos de neutralização de cargas, como as gotículas de óleo dispersas em água, que apresentam cargas negativas (GARRIDO, 2015).

Segundo Nordmark *et al.* (2016), um dos principais mecanismos da coagulação do flocculante das sementes de *Moringa oleifera*, consiste em neutralização da carga causada pela adsorção de proteínas, resultando no enfraquecimento da repulsão da camada dupla eletrostática, de tal forma que as forças de van der Waals conduzem a floculação.

Avaliando a Tabela 3.2, estatisticamente, os valores de potencial zeta dos flocculantes de *Moringa oleifera* EB, F1, F2 e F3, foi possível afirmar que não houve variação significativa ($p = 0,34 > 0,05$). Para avaliar os efeitos de coagulação desses flocculantes, foram realizados testes de floculação/flotação por ar dissolvido com água produzida sintética.

3.3.3 Eficiência dos flocculantes

A Tabela 3.3 expressa os resultados das eficiências de remoção do TOG da água produzida sintética com os flocculantes EB, F1, F2 e F3, calculadas pela Equação (11), em função do TOG inicial da água produzida sintética e do TOG final da água produzida tratada. Os valores utilizados no cálculo estão apresentados nos APÊNDICE E.

Tabela 3.3 - Resultados das eficiências de redução do TOG da água produzida sintética para os floculantes biodegradáveis EB, F1, F2 e F3 das sementes de *Moringa oleifera*

Concentração (mL·L ⁻¹)	Floculantes			
	EB	F1	F2	F3
	Eficiência (%)			
0,0	52,4 ± 1,80			
4,0	63,10 ± 1,17	81,43 ± 1,72	72,96 ± 0,16	67,99 ± 2,03
10,5	64,14 ± 0,48	83,50 ± 0,33	73,39 ± 0,67	69,29 ± 2,25
17,0	62,07 ± 0,51	85,22 ± 0,97	71,22 ± 3,25	73,69 ± 1,27
Média	63,10 ± 0,72	83,39 ± 1,01	72,52 ± 1,36	70,32 ± 1,85
Nível de significância (5%)	a	c	b	ab

Valores com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes entre eles ($p \leq 0,5$).

Fonte: Elaboração própria

Observando as Tabelas 3.2 e 3.3, o floculante F1, foi a fração que apresentou maior potencial zeta relativo (+12,50 mV), o que pode ter refletido na maior eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida tratada, o que leva a crer que o valor do potencial zeta medido está mais relacionado à parte catiônica da molécula ativa da *Moringa oleifera*, as quais foram responsáveis por provocar maior desestabilização por neutralização de cargas das gotículas de óleo da água produzida sintética. Este mecanismo de coagulação também foi observado por Baptista *et al.* (2017), quando utilizou coagulantes das sementes de *Moringa oleifera* para o tratamento de água superficial.

Avaliando a Tabela 3.3, estatisticamente, tais eficiências dos floculantes de EB, F1, F2 e F3 é possível afirmar que houve variação significativa ($p = 0,00001 < 0,05$) ao utilizar os floculantes do extrato bruto e dos fracionamentos. Contudo, as concentrações dos floculantes estudadas (4,0 mg·L⁻¹, 10,5 mg·L⁻¹ e 17,0 mg·L⁻¹) não diferiram estatisticamente ($p = 0,85 > 0,05$) com nível de significância de 5%.

Analisando a significância das diferenças das médias de remoção de TOG's da água produzida sintética (Tabela 3.3), o floculante F3, quando comparado com os floculantes EB ($p = 0,08 > 0,05$) e F2 (0,45 > 0,05) não houve diferença significativa. Enquanto, o floculante EB, quando comparado com os floculantes F1 ($p = 0,005 < 0,05$) e F2 ($p = 0,0006 < 0,05$) houve diferença significativa ao nível de significância de 5%.

Relacionando os dados de eficiência de remoção de TOG da água produzida (Tabela 3.3) com os concentrados de proteínas F1, F2 e F3 (Tabela 3.1), obtidos com o fracionamento com o sal de sulfato de amônio, em que têm a precipitação de proteínas baseada na perda gradual da solubilidade das moléculas em função direta da interação delas com o meio aquoso, em virtude da adição crescente do sal, o que faz com que as proteínas percam essa interação com o meio na competição com a solubilidade do sal. Assim sendo, o que pode ter contribuído para maior efeito do princípio ativo de floculação dessas proteínas para remoção de óleos e graxas, quando comparado com o floculante extrato bruto.

Os resultados expressos na Tabela 3.3, ainda mostram que na ausência de floculantes, apenas com a aplicação das condições do sistema de flotação a redução de TOG foi de 52,4%, relativo a um TOG final de $64,0 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valor acima dos máximos permitidos, de $42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (operação *offshore*) e $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (operação *onshore*), exigidos para efluente em termos de descarte, conforme as Resoluções CONAMA nº 393/2007 (BRASIL, 2007) e CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), respectivamente.

Diante disso, conforme observado por Garrido (2015) para o uso da técnica de flotação, na ausência de floculantes é imprescindível a correção para potencial hidrogeniônico (pH) básico (pH = 8,7) para atingir as condições de descarte. Entretanto, é importante observar que, devido ao grande volume de água a ser tratado, esta correção de pH pode ser inviável, do ponto de vista econômico.

De acordo com Magalhães (2018), não houve variação estatisticamente significativa ao utilizar as sementes de *Moringa oleifera* com e sem óleo, também utilizando a técnica combinada de floculação/flotação, o que confirma a perda irrisória das proteínas catiônicas durante o processo extrativo.

Em estudo desenvolvido com outros tipos de floculantes, no caso de Al-Shamrani; James; Xiao (2002), também com objetivo de remover óleos e graxas, com uso do floculante de sulfato de alumínio, obteve cerca de 70% de remoção de óleos e graxas com um sistema combinado floculação/flotação. Já no estudo de Schoenthal *et al.* (2006), utilizou os floculantes de sulfato férrico e policloreto de alumínio, visando a remoção de óleos e graxas de efluentes de abatedouro de frangos, em que resultou em 90,5% e 86,0 % de remoção, respectivamente, também utilizando um sistema combinado de floculação/flotação por ar dissolvido.

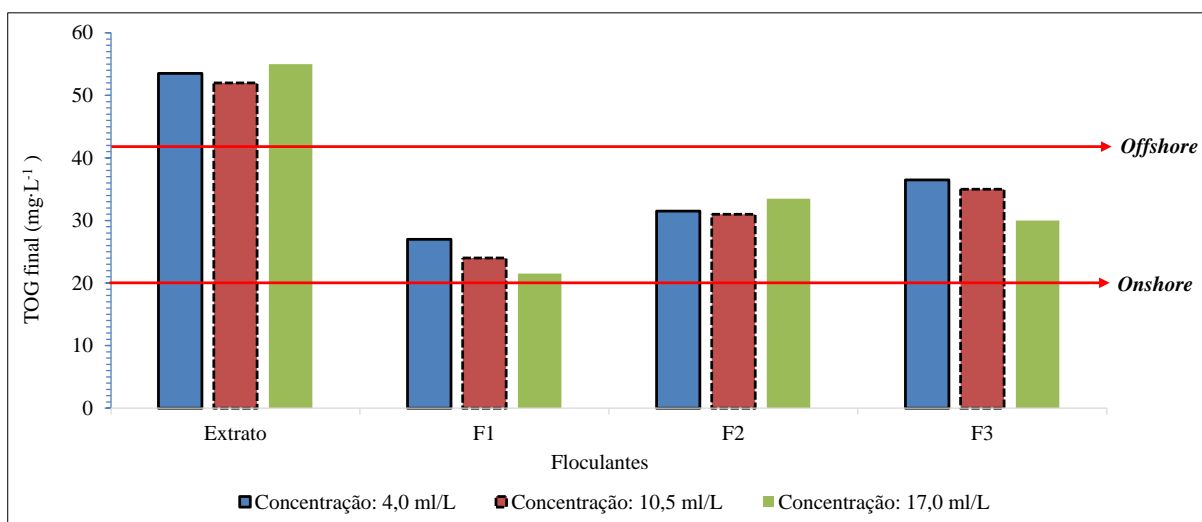
Diante disso, como observa na Tabela 3.3, as eficiências médias de redução de TOG pelo uso dos floculantes naturais de *Moringa oleifera* EB, F1, F2 e F3 (63,10%, 83,39%,

72,52% e 70,32%, respectivamente), foram inferiores as eficiências de remoção de óleos e graxas obtidos por Jesus *et al.*, 2019, que alcançou taxas de remoção de 99,8%, 96,7% e 92,6%, em virtude de aplicar elevadas concentrações de floculantes de *Moringa oleifera* de 200 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹ e 150 mg.L⁻¹, respectivamente, e para o sistema combinado de floculação/decantação, considerando um tempo de 60 minutos de sedimentação.

Entretanto, tais eficiências (Tabela 3.3) foram próximas àquelas dos floculantes químicos convencionais (AL-SHAMRANI; JAMES; XIAO, 2002; SCHOENHAL *et al.*, 2006). Dessa forma, é possível verificar que os floculantes naturais obtidos através das sementes de *Moringa oleifera* com o uso do extratante sulfato de amônio pode ser empregado como alternativa na etapa de floculação para o tratamento de efluentes industriais.

Conforme a Figura 3.4, os valores médios relativos ao TOG final da água produzida tratada com os floculantes: EB, F1, F2 e F3, foram de 53,5 ± 2, 24,2 ± 2, 32,0 ± 3 e 33,8 ± 2 mg.L⁻¹, respectivamente, não atenderam o valor máximo permitido para o descarte para as operações *onshore* (TOG < 20 mg.L⁻¹). Entretanto, para as operações *offshore* todos os floculantes, exceto o extrato bruto, apresentaram qualidade final exigida para o descarte deste efluente sintético de água produzida (TOG < 42 mg.L⁻¹).

Figura 3.4 - Valores do TOG's finais de água produzida tratada com os floculantes do extrato e das frações proteicas (EB, F1, F2 e F3) de *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

Considerando a melhoria no efeito de redução da TOG pelas frações F1, F2 e F3, em comparação com o extrato bruto, esse método de produção do floculante natural de *Moringa*

oleifera foi eficaz, além de maximizar a concentração de proteínas, segundo Scopes (1987) apud Medeiros *et al.* (2018), exclui maior parte de carboidratos e compostos orgânicos de baixo peso molecular, o que pode pressupor que as proteínas constituem os principais componentes ativos do extrato de sementes de *Moringa oleifera*.

Assim sendo, os flocculantes biodegradáveis das sementes de *Moringa oleifera* foram capazes de promover a desestabilização eletrostática das gotículas de óleo dispersas em água, o que podem tornar competitivos com os tradicionais produtos empregados para floculação, com a vantagem de serem completamente biodegradáveis e por não apresentarem efeitos tóxicos para o meio ambiente, quando comparados com de origem química.

3.4 Conclusão

As medidas de potencial zeta dos extratos apresentaram valores positivos, caracterizando em flocculantes biodegradáveis catiônicos, tornando-os com capacidade de neutralizar as gotículas de óleo e graxas dispersas na água produzida sintética.

Os quatro flocculantes biodegradáveis: EB, F1, F2 e F3, apresentaram propriedades flocculantes de água/óleo. Em que, o concentrado de proteína representado pelo F1 foi o mais eficaz na redução de TOG da água produzida, apresentando qualidade final exigida para o descarte.

É viável do ponto de vista ambiental fazer esse procedimento de fracionamentos para obtenção de flocculantes biodegradáveis, pois, aumentou a concentração significativa de proteínas ativas no flocculante de *Moringa oleifera*, o que resultou no aumento da eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética com o uso do sistema combinado floculação/flotação.

Vale salientar, que esta pesquisa foi realizada levando em consideração apenas a variação de concentração dos flocculantes. Com isso, se faz necessário a realização de estudos complementares para a análise de outras variáveis do sistema combinado floculação/flotação por ar dissolvido, por exemplo, tempo de mistura lenta e tempo de flotação com o intuito de otimizar a eficiência de remoção de óleos e graxas.

**Capítulo 4: Remoção de óleos e graxas de
efluente sintético com os flocculantes extrato
bruto e concentrado de proteínas de *Moringa
oleifera* e coagulante comercial**

Remoção de óleos e graxas de efluente sintético com os flocculantes extrato bruto e concentrado de proteínas de *Moringa oleifera* e coagulante comercial

RESUMO - A água produzida é um efluente tóxico que necessita de tratamento prévio para ser retornada para o meio ambiente, a fim de atender os requisitos legais para descarte. O objetivo deste trabalho foi realizar a remoção de óleos e graxas com os flocculantes biodegradáveis (extrato bruto e concentrado de proteína), obtidos das sementes de *Moringa oleifera*, comparando com flocculante comercial, variando a concentração de flocculantes e os tempos de mistura lenta e flotação, a fim de maximizar a remoção de óleos e graxas da água produzida sintética. Os experimentos para avaliar a eficiência de tais flocculantes, foram realizados por meio da técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido. O planejamento experimental foi do tipo composto central, totalizando 11 experimentos. Os flocculantes EB, F1 e o comercial obtiveram eficiências máximas de 76,0%, 87,1% e 89,6% de remoção de óleos e graxas, que foram relativos aos TOG's finais da água produzida tratada de 32,0 mg.L⁻¹, 17,0 mg.L⁻¹ e 14,0 mg.L⁻¹, respectivamente. Sendo, estes valores inferiores dos máximos permitidos para o descarte para operações *offshore* e *onshore*, conforme os requisitos legais. Comprovou-se que a maximização dessa remoção de óleos e graxas, com os flocculantes biodegradáveis EB e F1 da *Moringa oleifera* não está apenas relacionada com a concentração de flocculantes, e sim com outras variáveis, como os tempos de mistura lenta e de flotação.

Palavras-chave: Contaminantes. Flotação. Água produzida. TOG.

4.1 Introdução

De acordo com Fakhru'l-Razia *et al.* (2009), os componentes básicos constituintes da água produzida podem ser agrupados dentro das seguintes categorias: óleo, sais minerais dissolvidos, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos.

Óleo é um termo comum aplicado a materiais orgânicos que estão dispersos ou dissolvidos na água produzida, formado por uma mistura de vários compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, naftalenos, fenantrenos, dibenzotiofenos, hidrocarbonetos poliaromáticos e fenóis (MOTTA *et al.*, 2013).

Essas gotículas oleosas coloidais geralmente possuem carga elétrica negativa (GARRIDO, 2015), o que se mantêm em suspensão devido à repulsão entre si, causada pelos íons de mesma carga (MICKOVA, 2015). Então, para que se tenha possibilidade de separação destas gotículas, é necessário desestabilizar estas cargas, fazendo com que elas se atraiam, resultando no aglomeramento. Desta maneira, conforme visto na literatura, essa desestabilização pode ser através de flocculantes naturais ou químicos.

Entretanto, conforme O'Mélia (1972) o mecanismo de desestabilização não é apenas relacionado a concentração do flocculante, mas também ao valor de pH de coagulação, do tipo flocculante utilizado, das características do meio aquoso (seja efluente industrial ou no tratamento de água), carga e concentração das partículas e/ou gotículas dispersas.

Em face ao exposto, este capítulo tem objetivo de realizar a remoção de óleos e graxas com os flocculantes biodegradáveis (extrato bruto e concentrado de proteína) obtidos das sementes de *Moringa oleifera*, comparando com flocculante comercial, variando a concentração de flocculantes e os tempos de mistura lenta e flotação, a fim de maximizar a remoção de óleos e graxas da água produzida sintética.

4.2 Metodologia

Para avaliar a eficiência de remoção de óleos e graxas, foram comparados dois tipos de flocculantes biodegradáveis obtidos a partir do pó das sementes de *Moringa oleifera* e um flocculante comercial, com uso da técnica combinada flocculação/flotação por ar dissolvido.

4.2.1 Preparo da água produzida sintética

A água produzida sintética utilizada nesta etapa foi obtida conforme descrito no Capítulo 3, item 3.2.7.

4.2.2 Flocculantes

Neste trabalho foram comparados três tipos de flocculantes, sendo, dois flocculantes preparados das sementes de *Moringa oleifera* (obtidos no do Capítulo 3), identificados como extrato bruto (EB) e a fração 1 (F1) e o terceiro flocculante (controle positivo), trata-se de um flocculante já utilizado pela PETROBRAS, fornecido pelo CENPES, caracterizado neste estudo como sendo comercial, o qual não foi identificado por exigência de confidencialidade.

4.2.3 Sistema de floculação/flotação por ar dissolvido

Sistema de floculação/flotação por ar dissolvido utilizado foi o mesmo visto no Capítulo 3, item 3.2.8. Entretanto, nesta etapa analisou a variação da concentração dos flocculantes, tempo de mistura rápida e tempo de flotação.

4.2.4 Experimentos de floculação/flotação por ar dissolvido

O planejamento experimental consistiu do delineamento composto central para K parâmetros, constituído por duas porções: planejamento fatorial e central. As variáveis independentes consideradas neste estudo foram: concentração volumétrica do flocculante (C) ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$), tempo de mistura lenta (t_{ml}) (min.) e tempo de flotação (t_f) (min.). Estas variáveis foram definidas com base nos estudos de Magalhães (2018) e Garrido (2015), conforme estes autores, foram as variáveis mais importantes do processo que influenciaram a eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida, com os usos da técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido.

A Tabela 4.1 apresenta o número total de ensaios com os valores codificados das variáveis estudadas e seus respectivos valores reais. A execução destes experimentos se deu da forma descrita no Capítulo 3, item 3.2.9.

Tabela 4.1 - Planejamento experimental composto central com respectivos valores codificados

Tipo	Experimento	Variáveis independentes						
		Valores codificados				Valores reais		
		C	t _{ml}	t _f	=	C (mL·L ⁻¹)	t _{ml} (min.)	t _f (min.)
Planejamento fatorial	1	-1	-1	-1	=	4	3	3
	2	+1	-1	-1	=	17	3	3
	3	-1	+1	-1	=	4	10	3
	4	+1	+1	-1	=	17	10	3
	5	-1	-1	+1	=	4	3	10
	6	+1	-1	+1	=	17	3	10
	7	-1	+1	+1	=	4	10	10
	8	+1	+1	+1	=	17	10	10
Planejamento central	9	0	0	0	=	10,5	6,5	6,5
	10	0	0	0	=	10,5	6,5	6,5
	11	0	0	0	=	10,5	6,5	6,5

Fonte: Elaboração própria

4.2.5 Determinação da variável resposta

A variável resposta da eficiência de remoção do teor de óleos e graxas (TOG) de água produzida sintética foi designada na Equação (11), descrita no Capítulo 3. Esta eficiência foi avaliada a partir das análises dos TOG's antes do tratamento (água produzida sintética bruta) e depois do tratamento (água produzida tratada). Esta análise de TOG foi realizada conforme descrita no Capítulo 3, item 2.2.11.

O modelo matemático que descreve essa função de resposta (y) como uma função das variáveis dependentes (x_i) é descrito pela Equação (12), onde y_i representa a resposta no estado de i , x_i são os níveis codificados para as variáveis independentes, β_0 , β_i , e β_{ij} são os parâmetros do modelo de regressão e ε é o erro aleatório associado à esta medida (BARROS NETO *et al.*, 2010). Neste caso, os coeficientes estimados pelo modelo polinomial foram realizados pelo método dos mínimos quadrados.

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i<j}^n \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (12)$$

A função resposta (y) é expressa em termos de eficiência de remoção de TOG (“ η_{TOG} ”). Os coeficientes da variável dependente foram determinados através do software Statística 7.0.

4.2.6 Análise estatística

A análise estatística da função resposta e as médias de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética para cada flocculante: EB, F1 e comercial, foram submetidos à análise da variância (ANOVA), teste de distribuição de Fisher e através do método de Tukey com nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$).

4.3 Resultados e Discussão

A Tabela 4.2 apresenta os valores de TOG's finais e das eficiências de remoção de óleos e graxas (variável resposta), quando aplicado os três tipos de flocculantes estudados para as diferentes combinações do planejamento composto central, determinadas a partir dos valores de TOG's iniciais da água produzida (ver APÊNDICE F).

Tabela 4.2 - Resultados dos TOG's finais e das eficiências de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética para os flocculantes EB, F1 e comercial

Experimento	Flocculantes					
	EB		F1		Comercial	
	TOG _f (mg·L ⁻¹)	η_{TOG} (%)	TOG _f (mg·L ⁻¹)	η_{TOG} (%)	TOG _f (mg·L ⁻¹)	η_{TOG} (%)
1	47 ± 2	67,5 ± 0,02	31 ± 2	78,6 ± 0,01	28 ± 1	81,0 ± 0,01
2	32 ± 4	73,5 ± 0,03	19 ± 3	83,8 ± 0,02	14 ± 2	88,2 ± 0,02
3	39 ± 1	70,2 ± 0,01	24 ± 2	81,6 ± 0,01	37 ± 2	71,3 ± 0,02
4	35 ± 2	71,5 ± 0,02	21 ± 2	82,6 ± 0,02	16 ± 2	86,7 ± 0,01
5	39 ± 1	73,7 ± 0,00	22 ± 2	84,8 ± 0,01	17 ± 4	88,4 ± 0,02
6	32 ± 3	76,0 ± 0,02	17 ± 3	87,1 ± 0,02	16 ± 3	88,4 ± 0,02
7	31 ± 2	75,1 ± 0,02	17 ± 2	86,2 ± 0,02	21 ± 2	83,2 ± 0,02
8	34 ± 3	73,8 ± 0,02	20 ± 2	84,9 ± 0,01	14 ± 1	89,6 ± 0,01
9	39 ± 2	73,6 ± 0,02	23 ± 1	84,7 ± 0,01	19 ± 1	87,4 ± 0,01
10	30 ± 2	74,0 ± 0,02	17 ± 2	85,1 ± 0,01	16 ± 2	86,0 ± 0,00
11	36 ± 3	73,1 ± 0,02	22 ± 1	84,0 ± 0,01	20 ± 2	85,2 ± 0,02
Média	36 ± 2	72,9 ± 0,02	21 ± 2	84,0 ± 0,01	20 ± 2	85,0 ± 0,01
Nível de significância (5%)	a		b		bc	

Valores com as mesmas letras não são estatisticamente diferentes entre eles ($p \leq 0,5$).

Fonte: Elaboração própria

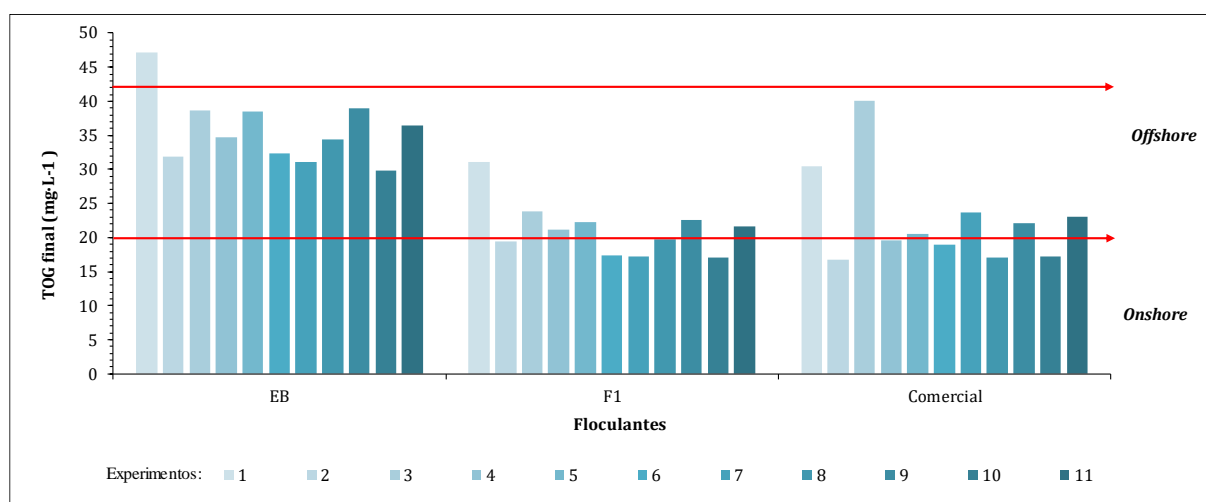
Avaliando a Tabela 4,2, os valores de eficiências de remoção de TOG da água produzida sintética para os flocculantes biodegradáveis de *Moringa oleifera* EB e F1 e o flocculante comercial, foi possível afirmar que houve variação significativa ($p = 4,68 \times 10^{-9} < 0,05$). Deste modo, observa-se também, que as médias dos valores de TOG apresentaram diferenças significativas ao nível de significância de 5%, ou seja, o flocculante EB, quando comparado com os flocculantes comercial ($p = 2,51 \times 10^{-6} < 0,05$) e flocculante F1 ($p = 1,14 \times 10^{-17} < 0,05$). Entretanto, as médias de remoção de TOG do flocculante F1 não apresentaram diferença significativa, quando comparado com o flocculante comercial ($p = 0,43 > 0,05$).

Conforme a Tabela 4.2 e Figura 4.1, os valores médios relativos do TOG final da água produzida tratada com os flocculantes naturais (EB e F1) e o comercial foram 36,0 mg.L⁻¹, 21,0 mg.L⁻¹ e 20,0 mg.L⁻¹ respectivamente, valores inferiores dos máximos permitidos para o descarte, que é de 42 mg.L⁻¹ para operações *offshore*, conforme as Resoluções CONAMA n° 393/2007 (BRASIL, 2007) e superiores que 20 mg.L⁻¹ para as operações *onshore*, conforme CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011).

Analisando a Tabela 4.2, os flocculantes EB, F1 e o comercial obtiveram eficiências máximas de 76,0%, 87,1% e 89,6% de remoção de óleos e graxas, que são relativos aos TOG's finais da água produzida tratada de 32,0 mg.L⁻¹, 17,0 mg.L⁻¹ e 14,0 mg.L⁻¹, respectivamente.

Observa-se na Figura 4.1 - Valores do TOG's finais de água produzida tratada com os flocculantes do extrato bruto, concentrado de proteínas e comercial, para os três flocculantes utilizados, com exceção de apenas uma condição do planejamento experimental, os valores de TOG's da água produzida sintética tratada obtidos foram inferiores a 42,0 mg.L⁻¹, atendendo, dessa forma, os requisitos ambientais para descarte nas operações *offshore*. Entretanto, somente os flocculantes natural F1 e o comercial, para cinco experimentos, atenderam os requisitos de água produzida tratada para o descarte em operações *onshore*, pois, apresentaram valores de TOG's finais inferiores a 20 mg.L⁻¹.

Figura 4.1 - Valores do TOG's finais de água produzida tratada com os flocculantes do extrato bruto, concentrado de proteínas e comercial



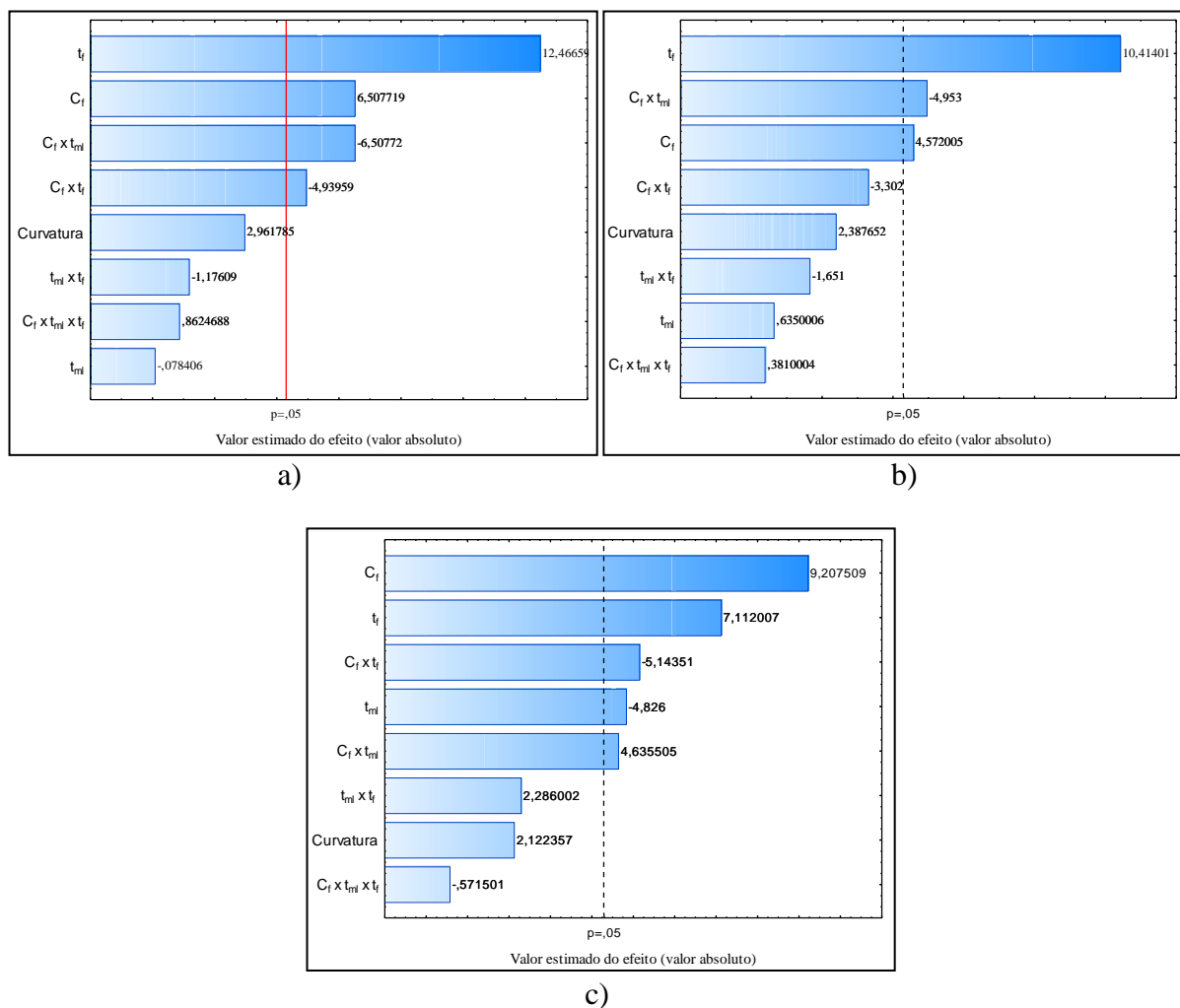
Fonte: Elaboração própria

4.3.1 Análise das variáveis independentes

Com base na Tabela 4.2 plotou-se o diagrama de Pareto, o qual apresenta todos os efeitos sobre a eficiência de remoção de TOG em função das variáveis independentes envolvidas no planejamento experimental (exceto a curvatura). Considerando significância estatística a um limite de confiança de 95%, para os flocculantes biodegradáveis EB (Figura 4.2a) e F1 (Figura 4.2b) e o flocculante comercial (Figura 4.2c).

Vale salientar, que a curvatura não é uma variável, apenas foi inserida no diagrama de Pareto a fim de verificar sua significância estatística, ou seja, dependendo desta significância, o processo estudado, pode ser representado por um modelo que é formulado a partir da execução dos planejamentos experimentais fatorial, central e axial (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Figura 4.2 - Efeitos sobre a eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida com floculantes: a) EB; b) F1; c) comercial



Fonte: Elaboração própria

Observa-se nas Figura 4.2a e 4.2b, com o uso dos floculantes biodegradáveis EB e F1, respectivamente, as variáveis concentração de floculante e o tempo de flotação são significativas estatisticamente quando analisadas de formas isoladas. O tempo de flotação apresentou maior significância, exercendo influência positiva na eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética. Entretanto, o tempo de mistura lenta (t_{ml}) quando interagiu com a concentração de floculante, influenciou negativamente para a remoção de óleos e graxas da água produzida.

Com o uso do floculante comercial (Figura 4.2c), as variáveis concentração de floculante, tempos de flotação e mistura lenta, apresentaram influência na remoção de gotículas de óleos e graxas. Dessa forma, a concentração de floculante e o tempo de flotação

são as variáveis que apresentam maior influência positiva. Enquanto, o tempo de mistura lenta, influenciou negativamente para a remoção de óleos da água produzida sintética.

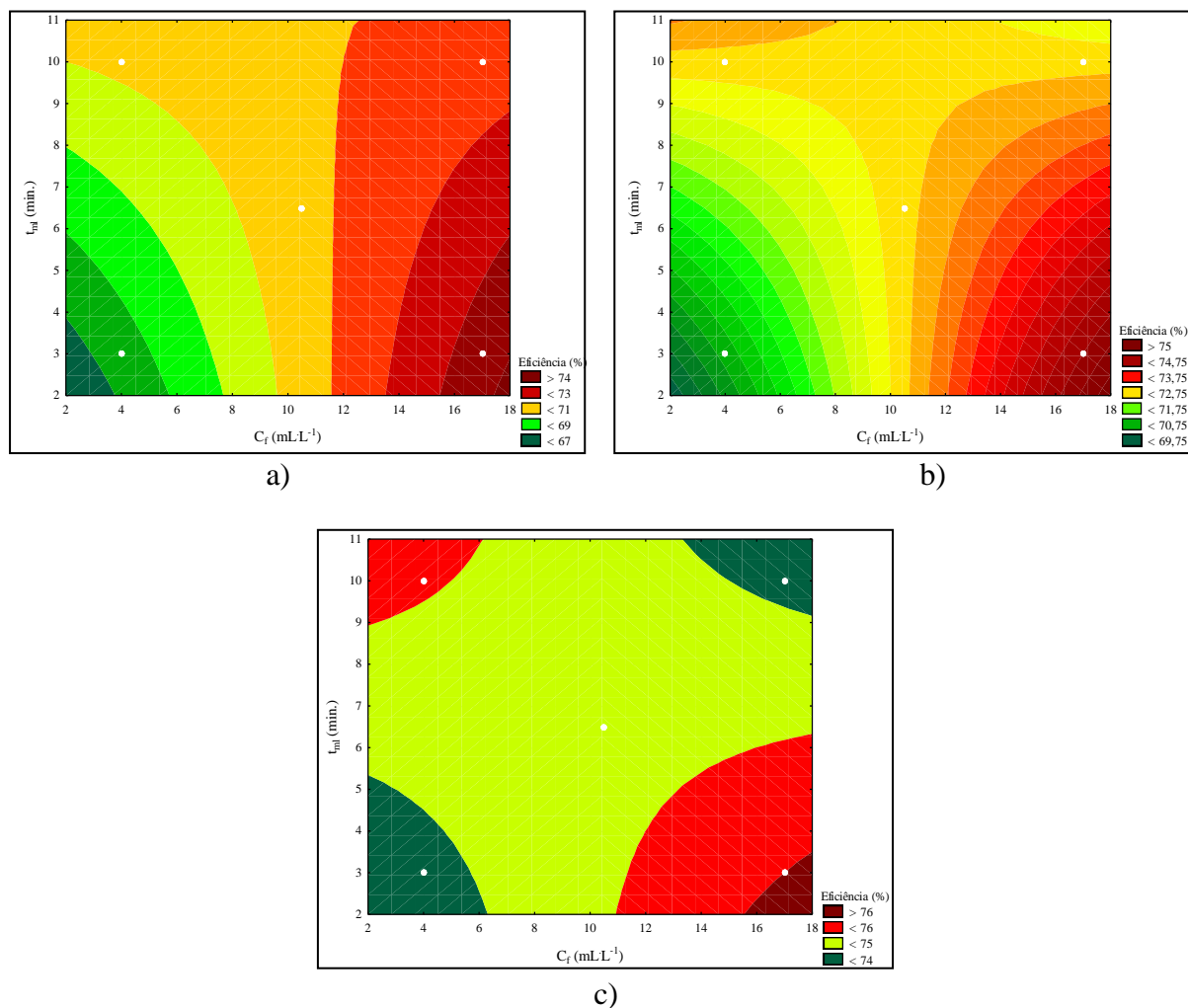
Pelo diagrama de Pareto (Figura 4.2), conforme Barros Neto *et al.* (2010), verifica-se que o valor obtido para a curvatura dos três tipos de flocculantes são inferiores a $p = 0,05$ (o que a torna não significativa), assim sendo, os planejamentos experimentais fatorial e central são suficientes para formular o modelo que representa o sistema em estudo.

4.3.1.1 Variáveis independentes para o flocculante EB

As análises das interações das variáveis independentes foram realizadas por meio da análise de curvas de contorno, as quais foram geradas pelo *software Statistic 7.0* com base na variável resposta (dependente). Estas curvas foram obtidas de forma isolada, variando-se duas das variáveis independentes e mantendo-se a terceira fixa.

A Figura 4.3 e Figura 4.4 apresentam as curvas de contorno para eficiência de remoção de óleos e graxas para o flocculante EB de *Moringa oleifera*. Na Figura 4.3, a eficiência de remoção de óleos e graxas é em função das variáveis: concentração de flocculante e tempo de mistura lenta, mantendo-se fixos os tempos mínimo, médio e máximo de flotação, e a Figura 4.4, a eficiência de remoção de óleos e graxas é em função da concentração de flocculante e tempo de flotação, mantendo-se fixos os tempos mínimo, médio e máximo de mistura lenta, respectivamente.

Figura 4.3 - Curvas de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante extrato bruto (EB) para os tempos de flotação: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos



Fonte: Elaboração própria

Analisando a Figura 4.3, observa-se uma região em comum, onde ocorre a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas, na condição do uso de maior concentração de flocculante de $17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ combinada com menor tempo de mistura lenta de 3 minutos.

Na análise da Figura 4.3a, considerando-se o tempo mínimo de flotação de 3 min., constata-se que para se alcançar a máxima eficiência (73,5%) de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética deve-se trabalhar na condição de concentração de flocculante de $17 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo de mistura lenta de 3 min.

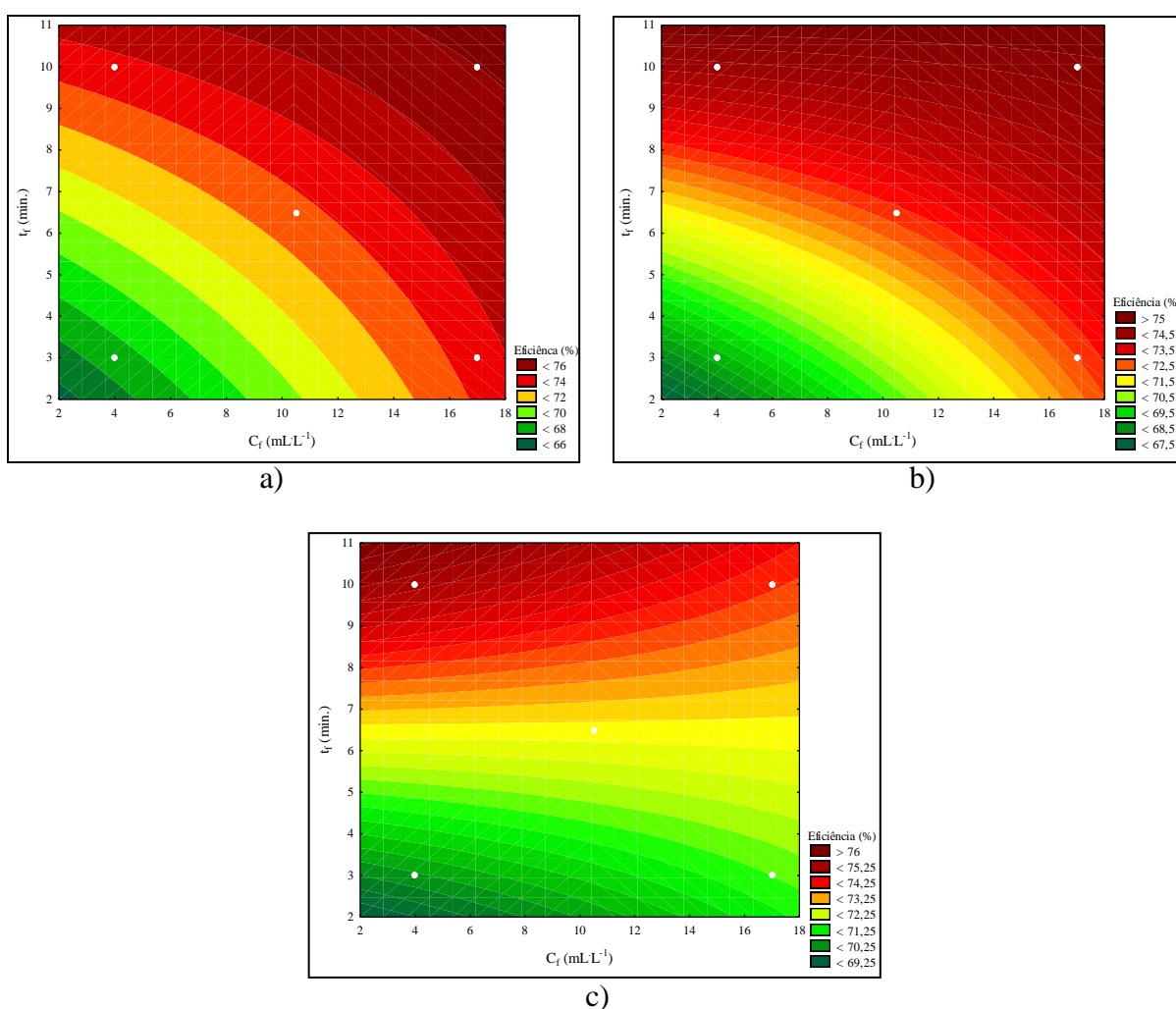
A curva de contorno apresentada na Figura 4.3b, para um tempo médio de flotação de 6,5 min., se assemelha com a curva da Figura 4.3a e Figura 4.3c, em que para obter máxima eficiência (74,8%) de remoção de óleos e graxas, é necessário trabalhar na condição

operacional de concentração de floculante de 17 mL.L^{-1} e tempo de mistura lenta de 3 minutos.

Analisando as curvas de contorno da Figura 4.3c, para um tempo de flotação de 10 min., obtém a máxima eficiência (76,1%) de remoção de óleos e graxas, na condição operacional de concentração de floculante de 17 mL.L^{-1} e tempo de mistura lenta de 3 minutos.

Analisando a Figura 4.4a e Figura 4.4b, considerando-se o tempo de mistura lenta de 3 e 6,5 minutos, observa-se uma região em comum onde ocorre a máxima eficiência de 76,1% e 75,2%, respectivamente, de remoção de óleos e graxas, quando se aplica maior concentração de floculante de 17 mL.L^{-1} combinada com maior tempo de flotação de 10 minutos.

Figura 4.4 - Curvas de contorno para eficiência de remoção de TOG para o floculante extrato bruto (EB) para os tempos de mistura lenta: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos



Fonte: Elaboração própria

Na análise da Figura 4.4c, considerando-se o tempo mínimo de mistura lenta de 3 min., apresenta a tendência para se alcançar a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética, para isso, deve-se trabalhar na condição de concentração de flocculante de $4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ e tempo de flotação de 10 minutos.

Analisando-se as três imagens em conjunto (Figura 4.4), percebe-se uma relação intrínseca com o diagrama de Pareto (Figura 4.2a), o que constata que a variável tempo de flotação foi a que exerceu maior influência positiva na eficiência, enquanto, o tempo de mistura lenta influenciou negativamente a remoção de óleos e graxas da água produzida sintética, ou seja, quanto menor o tempo de mistura lenta e maior tempo de flotação, menor será o valor de TOG final da água produzida tratada.

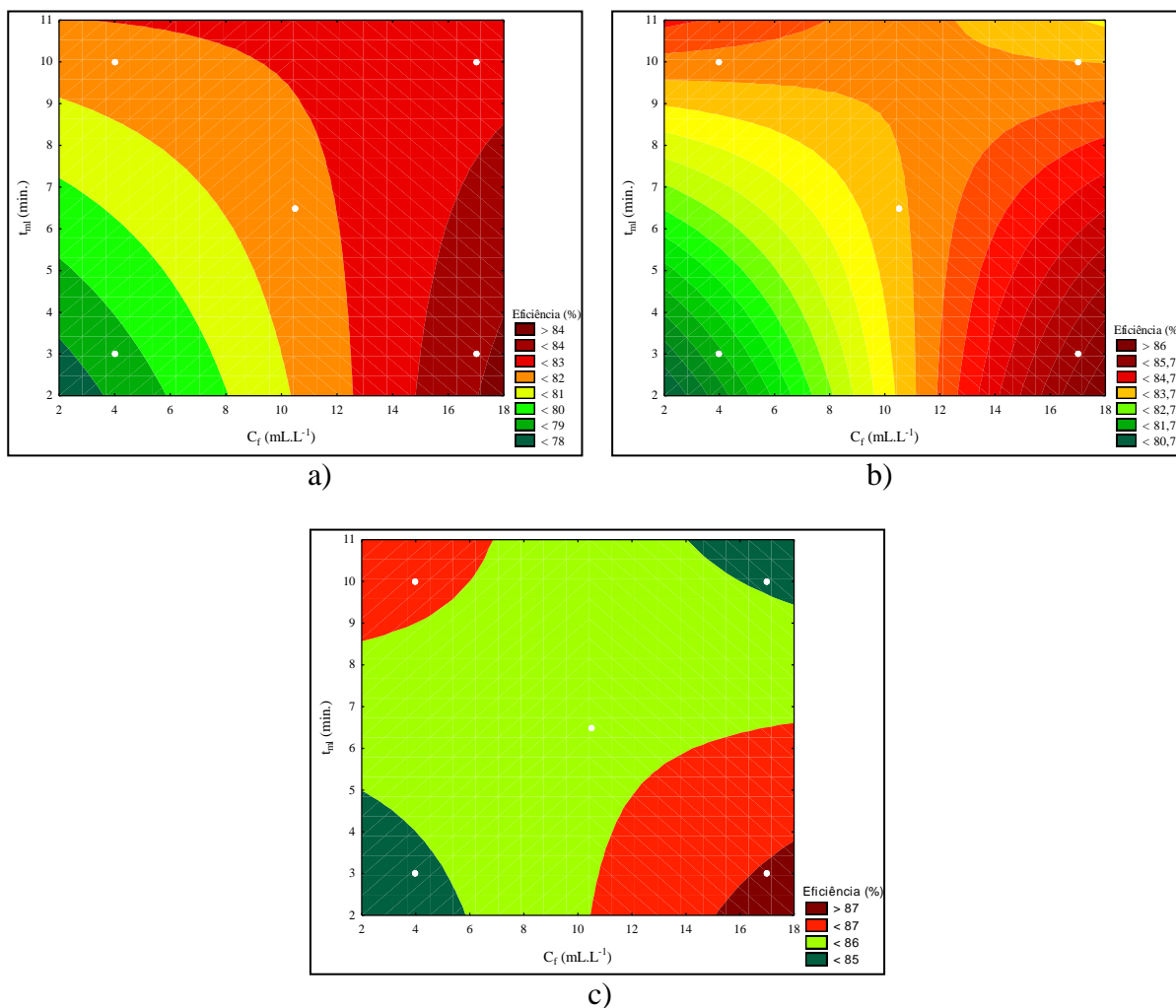
Assim sendo, é possível que um tempo de flotação relativamente alto, favoreça maior contato entre as bolhas de ar e os flocos oleosos, dessa forma, aumentando o arraste para a superfície da coluna, o que implicaria no aumento de remoção de TOG. E quanto ao aumento do tempo de mistura, percebe-se que é desvantajoso ao processo de flocculação, em que o aumento no tempo de mistura lenta deve concorrer para a quebra dos flocos, que pode favorecer a redispersão das gotículas oleosas, influenciando de forma negativa na remoção de TOG da água produzida sintética.

O flocculante biodegradável EB, tem a tendência de apresentar máximo desempenho ambiental na condição de concentração de flocculante de $17 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ com tempos de mistura lenta de 3 min. e para flotação de 10 minutos. Para maximizar a desestabilização do óleo e graxas, será necessário aumentar a concentração de flocculante ou aumentar o tempo de flotação e diminuir o tempo de mistura lenta.

4.3.1.2 Variáveis independentes para o flocculante F1

Na Figura 4.5 observa-se as curvas de contorno para eficiência de remoção de óleos e graxas quando se utilizou o concentrado de proteínas (F1) de *Moringa oleifera*, em função da concentração do flocculante e do tempo de mistura lenta, mantendo-se fixos os tempos mínimo, médio e máximo de flotação.

Figura 4.5 - Curvas de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante natural F1 para os tempos de flotação: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos



Fonte: Elaboração própria

Analisando a Figura 4.5, observa-se uma região em comum, onde pode ocorrer a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida (maior concentração de flocculante de 17 mL.L⁻¹ combinada com menor tempo de mistura lenta de 3 min.).

Na análise da Figura 4.5a, considerando-se o tempo mínimo de flotação de 3 min., constata-se que para se alcançar a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética, deve-se trabalhar na condição de concentração de flocculante de 17,0 mL.L⁻¹ e tempo de mistura lenta de 3,0 min.

Na curva de contorno (Figura 4.5b), observa-se que para um tempo médio de flotação de 6,5 min., a região que tende a obtenção máxima eficiência de remoção de óleos e graxas, trata-se da condição operacional de concentração de flocculante de 17,0 mL.L⁻¹ e tempo de mistura lenta de 3,0 min.

Analisando as curvas de contorno da Figura 4.5c, para um tempo de flotação de 10 min., tem a tendência de obter a máxima eficiência (87,1%) de remoção de óleos e graxas, na condição operacional de concentração de flocculante de 17 mL.L⁻¹ e tempo de mistura lenta de 3,0 min.

Analisando-se as três imagens em conjunto (Figura 4.5), percebe-se uma relação direta com o diagrama de Pareto (Figura 4.2b), o que constata que a variável tempo de flotação, foi também a que mais contribui positivamente para maior remoção de óleos e graxas da água produzida sintética, ou seja, quanto maior o tempo de flotação, menor será o valor de TOG final da água produzida tratada.

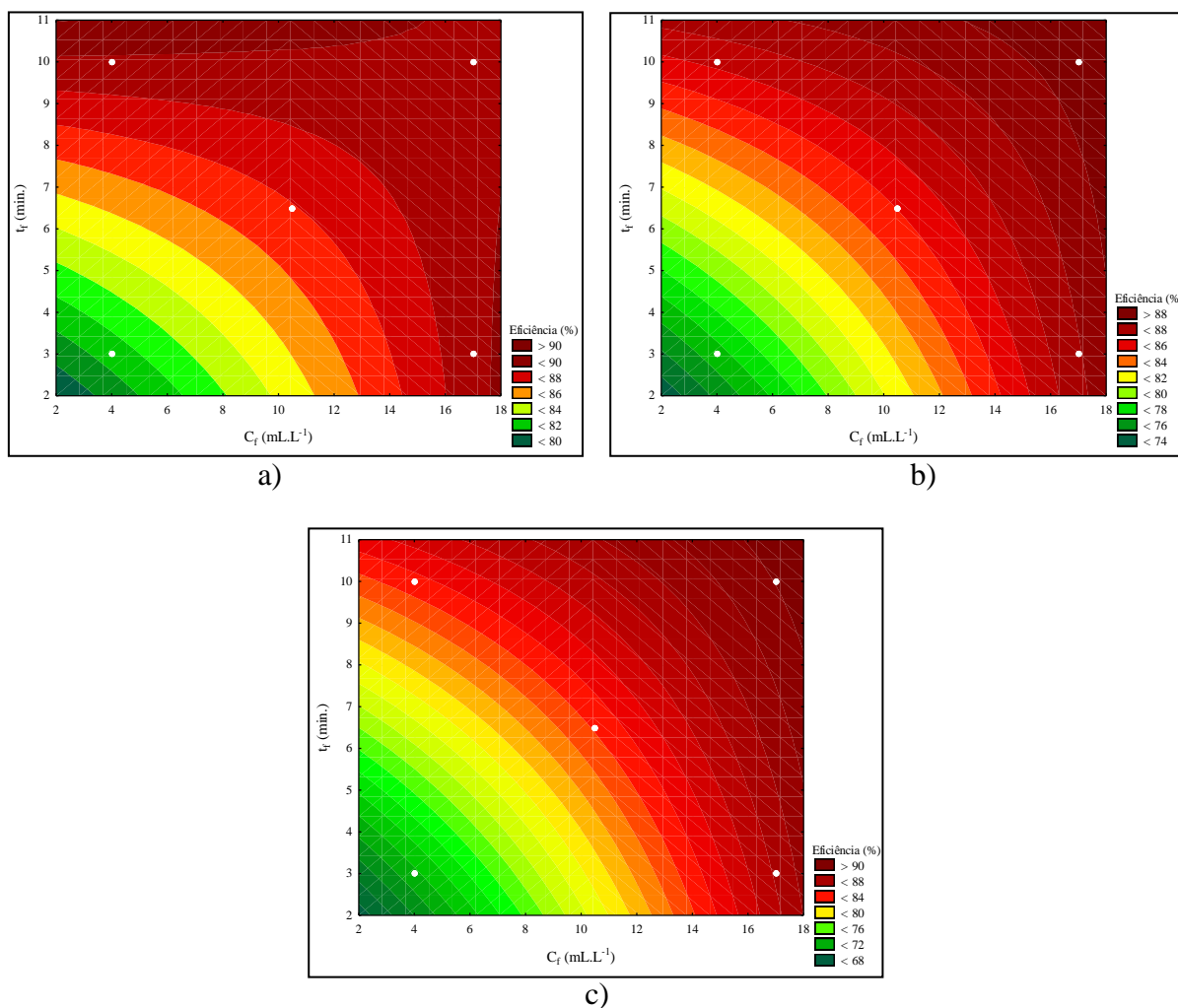
Da mesma forma, observado para o flocculante EB, o tempo de mistura lenta contribui negativamente para remoção de TOG da água produzida sintética para o flocculante F1, o que leva a crer, que essa interferência está relacionada com a quebra dos flocos, resultando na redispersão das gotículas oleosas na água produzida sintética.

Dessa maneira, o flocculante natural F1, pode apresentar o máximo desempenho ambiental para remoção de óleos e graxas da água produzida, na condição de concentração de flocculante de 17 mL.L⁻¹ com tempos de mistura lenta de 3 min. e para flotação de 10 min. Entretanto, pode-se trabalhar com essa concentração de flocculante mais baixa, desde que aumente o tempo de flotação. Vale salientar, do ponto de vista industrial a combinação de menor concentração de flocculante associada a um menor tempo de flotação pode apresentar interesse econômico face à redução de quantidade de reagente utilizada e menor tempo de detenção no interior da coluna de flotação.

4.3.1.3 Variáveis independentes para o flocculante comercial

As Figura 4.6 e Figura 4.7 apresentam as curvas de contorno para eficiência de remoção de óleos e graxas para o flocculante comercial. Na Figura 4.6, a eficiência de remoção de óleos e graxas foi em função das variáveis: concentração de flocculante e tempo de mistura lenta, mantendo-se fixos os tempos mínimo, médio e máximo de mistura lenta, e na Figura 4.7, a eficiência de remoção de óleos e graxas, foi em função da concentração de flocculante e tempo de flotação, mantendo-se fixos os tempos mínimo, médio e máximo de flotação, respectivamente.

Figura 4.6 - Curva de contorno para eficiência de remoção de TOG para o flocculante comercial para os tempos de mistura lenta: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos



Fonte: Elaboração própria

Na análise da Figura 4.6a, considerando-se o tempo mínimo de mistura lenta de 3 min., constata-se que para se alcançar a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas, pode-se trabalhar com duas regiões tendenciosas. A primeira condição compreende concentração total de flocculante de 4 mL.L⁻¹ e a segunda condição situa-se na concentração de 17 mL.L⁻¹, para ambas condições devem ser combinadas com o tempo de flotação de 10 minutos.

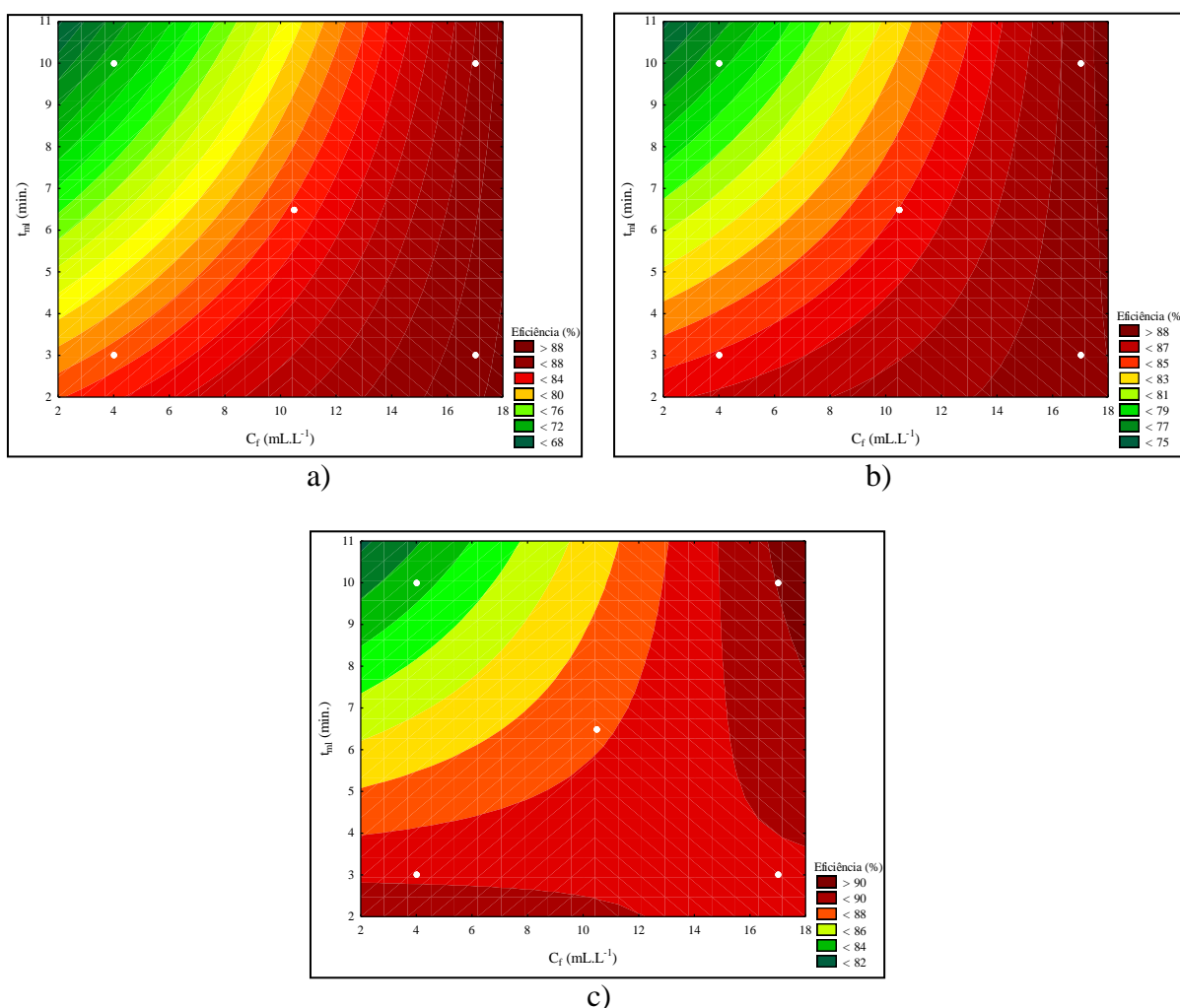
Na Figura 4.6b, observa-se apenas uma condição que tem tendência de obter a eficiência máxima de remoção de óleos e graxas (concentração total de flocculante de 17 mL.L⁻¹ e tempo de flotação de 10 minutos).

Na análise da 4.6c, a região com a condição de tempo de mistura lenta de 10 min., tem a tendência de alcançar a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas, desde que trabalhe

combinado com a condição de concentração de flocculante de 17 mL.L^{-1} e tempo de flotação de 10 minutos.

Na Figura 4.7, observa-se uma região em comum onde pode ocorrer a máxima eficiência de remoção de óleos e graxas, consiste quando se aplica maior concentração de flocculante de 17 mL.L^{-1} para o tempo de mistura lenta e flotação de 10 min.

Figura 4.7 - Curva de contorno para eficiência de remoção de TOG para flocculante comercial para os tempos de flotação: a) 3 minutos; b) 6,5 minutos; c) 10 minutos



Fonte: Elaboração própria

Comparando a Figura 4.6 e Figura 4.7, com o diagrama de Pareto (Figura 4.2) observa-se uma relação direta com as variáveis que mais influenciam positivamente na remoção de óleos e graxas da água produzida sintética com o uso do flocculante comercial, sendo elas, a concentração e o tempo de flotação, o que se constata em ambas as figuras, ou

seja, quanto maior a concentração de flocculante e o tempo de flotação, menor será o valor de TOG final da água produzida tratada.

Por consequência, o flocculante comercial apresentou máximo desempenho ambiental para remoção de óleos e graxas da água produzida, na condição de concentração de flocculante de 4,5 mL.L⁻¹ com tempos de mistura lenta e de flotação de 10 min. Porém, a sua eficácia mantém, nas condições mínimas de operação, ou seja, com concentração de flocculante de 4,5 mL.L⁻¹ com tempos de mistura lenta e flotação com duração de 3 minutos.

Vale salientar, mesmo com essas condições maximizadas determinadas para operação da técnica combinada flocculação/flotação por ar dissolvido, conforme Nardi; Fuzi; Nery (2008), leva em consideração não somente a melhoria da técnica, mas também o custo do tratamento, estando ambos diretamente envolvidos na escolha das variáveis.

Em vista desses resultados, observou-se que o flocculante biodegradável F1 da *Moringa oleifera*, é uma alternativa promissora com potencial para complementar os flocculantes comerciais, com o uso da técnica combinada de flocculação por ar dissolvido.

4.3.2 Modelos estatístico e análise de variância (ANOVA)

Os modelos obtidos para os flocculantes EB, F1 e comercial, estão representados pelas Equações (13), (14) e (15), que mostram coeficientes de correlação (R²) de 0,9928, 0,9886 e 0,9908, respectivamente, para um nível de confiança de 95%, dentro do intervalo numérico para as três variáveis independentes estudadas.

$$\eta_{\text{TOG}} = 60,43 + 0,754 \times C_f + 0,693 \times t_{\text{ml}} + 1,149 \times t_f - 0,057 \times C_f \times t_{\text{ml}} - 0,046 \times C_f \times t_f - 0,033 \times t_{\text{ml}} \times t_f + 0,002 \times C_f \times t_{\text{ml}} \times t_f \quad (13)$$

$$\eta_{\text{TOG}} = 71,79 + 0,643 \times C_f + 0,722 \times t_{\text{ml}} + 1,122 \times t_f - 0,049 \times C_f \times t_{\text{ml}} - 0,035 \times C_f \times t_f - 0,036 \times t_{\text{ml}} \times t_f + 0,001 \times C_f \times t_{\text{ml}} \times t_f \quad (14)$$

$$\eta_{\text{TOG}} = 80,43 + 0,495 \times C_f - 2,056 \times t_{\text{ml}} + 1,064 \times t_f - 0,098 \times C_f \times t_{\text{ml}} - 0,071 \times C_f \times t_f - 0,103 \times t_{\text{ml}} \times t_f - 0,003 \times C_f \times t_{\text{ml}} \times t_f \quad (15)$$

A fim de complementar a utilidade destes modelos, do ponto de vista de significância estatística e capacidade de predição, a Tabela 4.3 apresenta a análise de variância (ANOVA) e o teste de distribuição de Fisher, para cada modelo estatístico para cada flocculante.

Tabela 4.3 - Análise da variância para o ajuste do modelo estatístico que representa os floculantes: EB, F1 e comercial

Floculante EB			
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão (R)	54,218750	7	7,745536
Resíduos (r)	2,190341	3	0,730114
Falta de ajuste (faj)	1,783674	1	1,783674
Erro puro (ep)	0,406667	2	0,203333
$R^2 = 0,9928$			
<u>Condição para significância</u>		<u>Condição para predição</u>	
$F_{\text{calculado}} = \text{MQR}/\text{MQ}_r = 10,6$		$F_{\text{calculado}} = \text{MQ}_{\text{faj}}/\text{MQ}_{\text{ep}} = 8,8$	
$F_{\text{tabelado}} = F_{v1,v2} = F_{7,3} = 8,89$ (ANEXO B)		$F_{\text{tabelado}} = F_{v1,v2} = F_{1,2} = 18,51$ (ANEXO B)	
$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ (significativo)		$F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ (preditivo)	
Floculante F1			
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão (R)	52,100000	7	7,442857
Resíduos (r)	2,387273	3	0,795758
Falta de ajuste (faj)	1,767273	1	1,767273
Erro puro (ep)	0,620000	2	0,310000
$R^2 = 0,9886$			
<u>Condição para significância</u>		<u>Condição para predição</u>	
$F_{\text{calculado}} = \text{MQR}/\text{MQ}_r = 9,4$		$F_{\text{calculado}} = \text{MQ}_{\text{faj}}/\text{MQ}_{\text{ep}} = 5,7$	
$F_{\text{tabelado}} = F_{v1,v2} = F_{7,3} = 8,89$ (ANEXO B)		$F_{\text{tabelado}} = F_{v1,v2} = F_{1,2} = 18,51$ (ANEXO B)	
$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ (significativo)		$F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ (preditivo)	
Floculante comercial			
Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Grau de Liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão (R)	263,060000	7	37,580000
Resíduos (r)	8,065455	3	2,688485
Falta de ajuste (faj)	5,585455	1	5,585455
Erro puro (ep)	2,480000	2	1,240000
$R^2 = 0,9909$			
<u>Condição para significância</u>		<u>Condição para predição</u>	
$F_{\text{calculado}} = \text{MQR}/\text{MQ}_r = 14,0$		$F_{\text{calculado}} = \text{MQ}_{\text{faj}}/\text{MQ}_{\text{ep}} = 4,5$	
$F_{\text{tabelado}} = F_{v1,v2} = F_{7,3} = 8,89$ (ANEXO B)		$F_{\text{tabelado}} = F_{v1,v2} = F_{1,2} = 18,51$ (ANEXO B)	
$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ (significativo)		$F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ (preditivo)	

Fonte: Elaboração própria

Para que o modelo estatístico seja considerado significativo, a relação entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática dos resíduos (MQr) deve ser superior ao valor tabelado (F_{v_1, v_2}), onde v_1 e v_2 são os graus de liberdade da regressão e dos resíduos, respectivamente. Sendo assim, analisando-se os dados apresentados na Tabela 4.3 os modelos estatísticos (Equação 13, 14 e 15) foram estatisticamente significativos.

Porém, para que esses modelos tenham a capacidade de prever os dados experimentais, é recomendado que a relação da média quadrática da falta de ajuste (MQ_{fa}) com do erro puro (MQ_{ep}) deve ser inferior ao tabelado (F_{v_1, v_2}), sendo, neste caso, v_1 e v_2 os graus de liberdade da falta de ajuste e do erro puro, respectivamente, a um nível de confiança de 95%. Dessa forma, observa-se na Tabela 4.3 que os modelos ajustados são capazes de realizar previsões dos dados experimentais.

Entretanto, é importante observar que não existe consenso na literatura para análise de variância quanto aos critérios utilizados para definir se o modelo é útil ou não para fins de predição.

4.4 Conclusões

O flocculante comercial foi mais eficiente do que os flocculantes biodegradáveis F1 e o EB, apresentando a ordem crescente (comercial > F1 > EB) de remoção de TOG da água produzida sintética com a técnica combinada flocculação/flotação por ar dissolvido. Entretanto, o flocculante biodegradável F1 (concentrado de proteínas) mostrou-se competitivo (em termos de eficiências de remoção de TOG da água produzida) com o flocculante comercial.

Os modelos obtidos para os flocculantes natural da *Moringa oleifera* EB, F1 e o comercial apresentaram significância estatística, os quais podem ser aplicados para fins de previsões.

Com a inserção das variáveis concentrações de flocculantes, tempos de mistura lenta e de flotação na técnica combinada flocculação/flotação por ar dissolvido, contribuíram para obtenção de valores de TOG's finais da água produzida sintética tratada, condizente aos valores máximos permitidos para descarte no meio ambiente.

Com o planejamento experimental composto central, comprova-se que a maximização de remoção de óleos e graxas da água produzida sintética, com os flocculantes naturais EB e F1 da *Moringa oleifera* não está apenas relacionada com a concentração de flocculantes, e sim com outras variáveis, como os tempos de mistura lenta e de flotação.

**Capítulo 5: Produção e caracterização de
bioadsorventes de resíduos da planta *Moringa
oleifera***

Produção e caracterização de bioadsorventes de resíduos da planta *Moringa oleifera*

RESUMO - Este trabalho descreve a produção e caracterização de bioadsorventes (carvões) de resíduos de *Moringa oleifera*. Foram produzidos três bioadsorventes, sendo eles *in natura* (C1), o qual foi ativado com ácido fosfórico (C2) e hidróxido de amônio (C3). As principais técnicas e os parâmetros considerados para caracterizar tais carvões foram: pH, PCZ, grupos funcionais-básicos e ácidos, TGA, DRX, FRX, MEV/EDS, FTIR, BET e distribuição do tamanho de poros. O bioadsorvente *in natura* C1 apresentou 3,96% de teor de umidade, 23,15% de materiais voláteis, 15,00% de cinzas e 59,74% de carbono fixo. A caracterização dos carvões C1, C2 e C3 apresentaram os resultados de pH de 8,2, 5,5 e 9,3; e PCZ de 6,2, 7,5 e 8,0. Nos carvões C1, C2 e C3 foram identificados a presença de grupos carboxílicos e fenólicos e quanto aos espectros de raios-X, indicou que tais carvões apresentaram características de sólidos amorfos. O bioadsorvente C1 teve sua área superficial específica de $0,855 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto os carvões ativados quimicamente C2 e C3 apresentaram área de 1,165 e $1,098 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Deste modo, foi possível produzir bioadsorventes alternativos, a partir do reaproveitamento dos resíduos da *Moringa oleifera*, com possíveis características que podem ser aplicados para adsorção de contaminantes da água e/ou de efluentes industriais.

Palavras-chave: Bioadsorvente. Resíduos. Carbonização. Caracterização. Reaproveitamento.

5.1 Introdução

O lançamento direto ou indireto de resíduos no meio ambiente pode desencadear sérios problemas ambientais e afetar a saúde do ser humano. Por exemplo, o descarte de efluente industrial sem tratamento prévio, ou, que tenha recebido um tratamento, cuja tecnologia utilizada foi ineficaz para remoção dos contaminantes, poderá causar a contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas (AHMADUNA *et al.*, 2009).

Uma grande quantidade de componentes químicos contaminantes, com características diversas, que podem estar presentes nos efluentes - como, por exemplo, os compostos aromáticos solúveis - na maioria dos casos, não podem ser removidos por tratamento convencional, sendo necessário o uso de tecnologias específicas.

Deste modo, para atender esse problema, têm surgido vários tipos de tecnologias que visam a remoção de compostos solúveis. Para esse caso, um dos processos unitários, mais conhecidos e aplicados é o de adsorção, com uso de carvão ativado. Segundo Moreno-Castilla (2004), em função de sua capacidade de adsorção da maioria dos compostos químicos presentes na natureza, o carvão ativado é considerado uma das tecnologias mais acessíveis para o controle ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

Este insumo pode ser obtido a partir de qualquer material que apresente, na sua composição, elevadas concentrações de carbono. O precursor é definido, geralmente, em função do tipo da aplicação e das características desejadas que se pretende obter no final do processo de adsorção.

Geralmente, os carvões ativados sintéticos apresentam custos mais elevados, quando comparados com os carvões de origem vegetal (bioadsorventes), o que ocasiona um grande interesse na produção a partir de resíduos agrícolas, além disso, contribui para preservar os recursos naturais e elimina o passivo ambiental dessas atividades com a reutilização desses resíduos (CAETANO *et al.*, 2018).

Nesse sentido, conforme observado nesse trabalho, no Capítulo 3, na etapa de produção de floculante a partir das sementes de *Moringa oleifera*, são gerados alguns subprodutos como a vagem seca, casca da semente, óleo e a torta (depois da filtração na preparação do floculante). Esse resíduo denominado de “torta ou borra”, constituído de tegumento ou polpa, que pode ser aproveitado como condicionador de solo e fertilizante ou mesmo como suprimento alimentar animal, quando extraído com água (FOLKARD e SUTHERLAND, 1996; FRIGHETTO *et al.*, 2007).

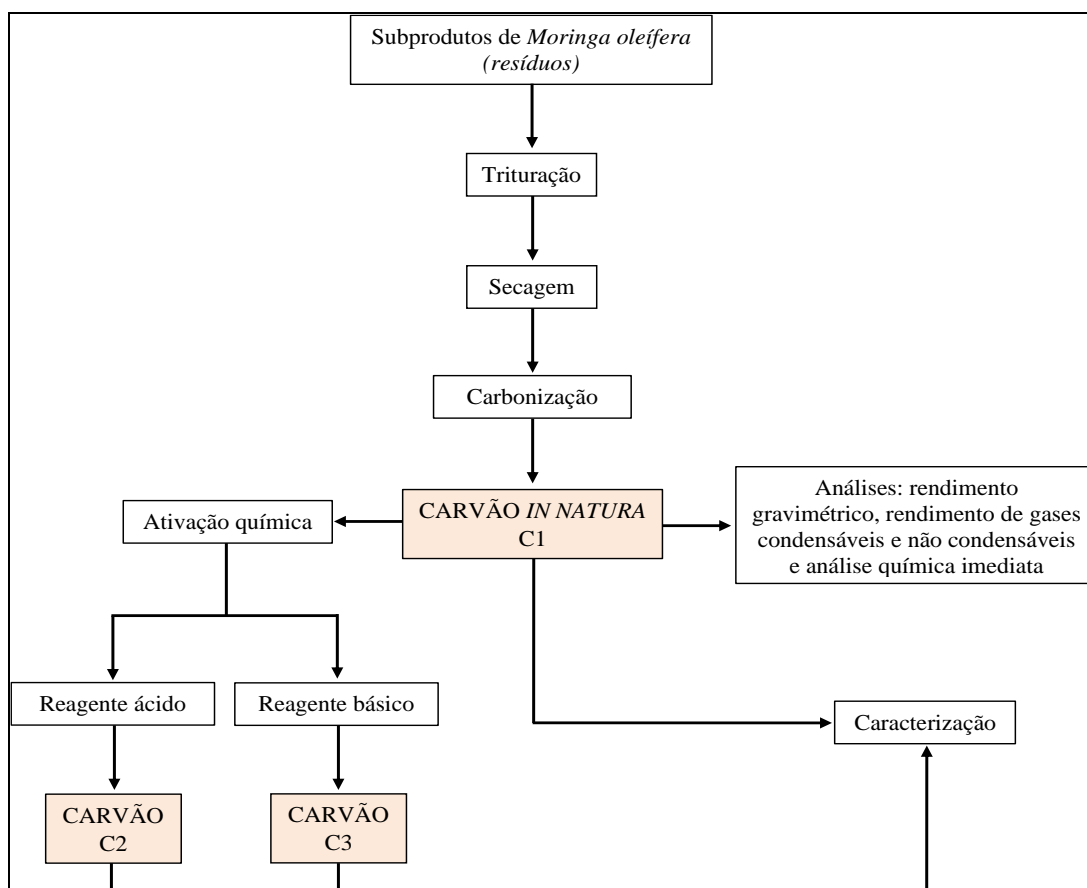
Estudos mostraram que estes resíduos, por ser material rico em carbono, também podem ser reaproveitados para a produção de carvão ativado, podendo apresentar grupos funcionais químicos específicos, altas áreas superficiais e volume de microporos (POLLARD *et al.*, 1995; ARAUJO *et al.*, 2018).

Em face ao exposto, o objetivo deste capítulo é a obtenção e caracterização de bioadsorventes das vagens das sementes da planta *Moringa oleifera*, a fim de verificar suas potencialidades e indicar as características destes carvões.

5.2 Metodologia

Neste item, estão descritos os materiais e métodos utilizados para a produção, ativação química e caracterização dos bioadsorventes de resíduos gerados no processo de produção do floculante a partir das sementes da planta *Moringa oleifera*, conforme esquematizado no fluxograma na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Etapas para a obtenção, ativação química e caracterização dos bioadsorventes de subprodutos da planta *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

5.2.1 Matéria-prima vegetal

A matéria-prima vegetal consistiu das vagens das sementes da planta *Moringa oleifera*, que foram resíduos gerados na etapa de preparação do floculante natural, conforme o Capítulo 3.

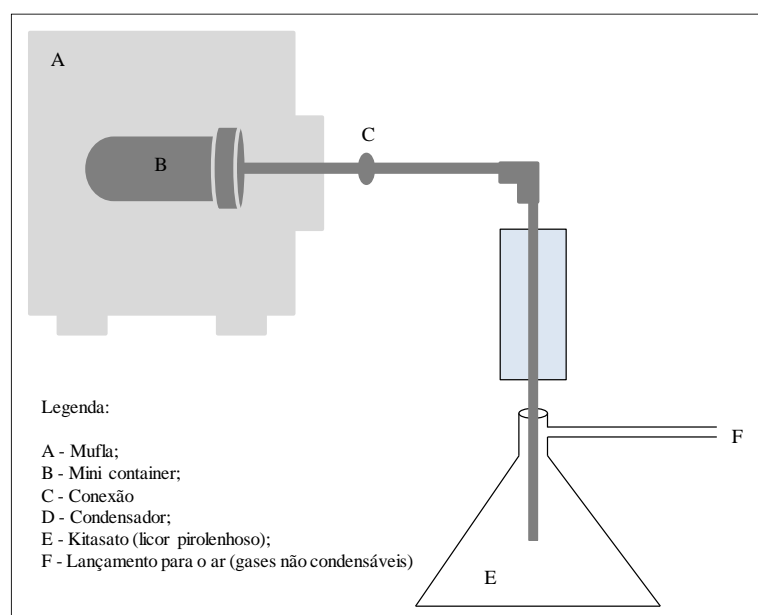
5.2.2 Carbonização da matéria-prima

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Antes da carbonização, as vagens foram preparadas em duas etapas: a primeira consistiu na trituração, ajustando para tamanhos aproximadamente de 3,0 cm, e, na segunda etapa, as vagens foram secas em estufas a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, durante 24 horas (marca Marconi MA-035). Em cada ensaio, utilizou-se, cerca de 90,0 g de material.

Posteriormente, foi submetido à carbonização. Esse processo foi realizado em uma mufla modelo SP-1200, sem introdução de gás de arraste. As amostras (vagens) acondicionadas em um minicontainer metálico de 2,5 litros, acoplado com o kitasato, a fim de coletar os materiais voláteis condensáveis durante o processo de carbonização (Figura 5.2).

Figura 5.2 - Esquema do conjunto da carbonização



Fonte: Elaboração própria

A carbonização foi conduzida iniciando a uma temperatura de 100 °C a uma temperatura máxima de 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 1,25 °C, durante 6 horas, conforme a Tabela 5.1, metodologia adaptada (SANTIAGO; ANDRADE, 2005 e TRUGILHO; SILVA, 2001).

Tabela 5.1 - Marchas de temperatura e tempo de carbonização

Temperatura (°C)	Tempo (min.)
100	60
150	60
200	60
250	30
300	30
350	30
400	30
450	60

Fonte: Elaboração própria

A carbonização foi avaliada através da análise do rendimento gravimétrico em carvão, rendimentos em gases condensáveis e não condensáveis, relacionando-se a massa do respectivo produto com a massa de resíduo absolutamente seco (a.s.) de acordo com Santiago e Andrade (2015), conforme as Equações (17), (18) e (19), respectivamente.

- Rendimento gravimétrico em carvão (R_c):

$$R_c = \frac{m_c}{m_{mc}} \times 100 \quad (17)$$

Em que, m_c é a massa do carvão e m_{mc} é a massa do material de origem seco.

- Rendimento gravimétrico dos gases condensáveis (R_{gc}) (licor pirolenhoso):

$$R_{gc} = \frac{m_{gc}}{m_{mc}} \times 100 \quad (18)$$

Em que, m_{gc} é a massa do licor pirolenhoso e m_{mc} a massa do material de origem seco.

- Rendimento gravimétrico dos gases não condensáveis (R_{gnc}):

$$R_{gnc} = 100 - (R_c + R_{gc}) \quad (19)$$

A análise química imediata do carvão foi efetuada com base na quantificação percentual de umidade (E871) (ASTM, 1982), materiais voláteis (E872) (ASTM, 1985), cinzas (E1755) (ASTM, 2001) e teor de carbono fixo no carvão, calculado por diferença.

- Teor de umidade (U):

$$U(\%) = \left(\frac{m_{cu} - m_{cs}}{m_{cs}} \right) \times 100 \quad (20)$$

Em que, m_{cu} massa do carvão úmida (gramas) e m_{cs} a massa do carvão seco aquecido a 103 ± 3 °C (gramas) por 16 horas.

- Teor de matérias voláteis (MV):

$$MV(\%) = \left(\frac{m_{cs} - m_{mv}}{m_{cs}} \right) \times 100 \quad (21)$$

Em que, m_{mv} é a massa do material volátil aquecida a 750 ± 10 °C (gramas) por 7 minutos.

- Teor de cinzas (CZ):

$$CZ(\%) = \left(\frac{m_c}{m_{mv}} \right) \times 100 \quad (22)$$

Em que, m_c é a massa de cinzas aquecida a 600 ± 10 °C (gramas) por 3 horas.

- Teor de carbono fixo (CF):

$$CF(\%) = 100 - (U + MV + CZ) \quad (23)$$

5.2.3 Ativação do bioadsorvente

O carvão bioadsorvente *in natura*, denominado (C1) foi tratado de duas formas: empregando-se os reagentes ácido fosfórico (H_3PO_4) 6,6 M, denominado (C2) e hidróxido de amônio (NH_4OH) 6,6 M, denominado (C3), na proporção de massa de CA (g) e volume da solução (mL): 1/10; o CA foi adicionado na solução à temperatura de 70 °C durante 2 horas, em seguida foi acionado o agitador magnético a 150 rpm com aquecimento a 35 °C durante 24 horas, conforme a metodologia adaptada de Li e Liu (2011) e Mohammed *et al.* (2015). Posteriormente, tais misturas foram filtradas e os carvões foram secos em uma estufa a 105 °C por 4 horas.

5.2.4 Caracterização dos bioadsorventes

A caracterização do carvão envolve análises térmicas, morfológicas, assim como análises elementares, que avaliam os compostos químicos presentes na estrutura do carvão. A caracterização do carvão é importante para a compreensão dos mecanismos que são aplicados na adsorção (GARCÍA, 2018; DANISHA e AHMAD, 2018). Também faz necessário compreender como e onde a ativação provocou mudanças relevantes na estrutura e composição do material.

A Tabela 5.2 apresenta as técnicas e os parâmetros considerados para a caracterização dos bioadsorventes C1, C2 e C3.

Tabela 5.2 - Principais parâmetros considerados para a caracterização dos bioadsorventes C1, C2 e C3 dos resíduos de *Moringa oleifera*

Técnica / Parâmetro	Laboratório
Determinação do pH	• Laboratório da ETE/UFRN
Ponto de carga zero (PCZ)	• Laboratório da ETE / UFRN
Determinação dos grupos funcionais: básicos e ácidos	• Laboratório da ETE / UFRN
Análise Termogravimétrica (TGA)	• Núcleo de Petróleo e gás Natural / UFRN
Difração de raios X (DRX)	• Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica / UFRN
Fluorescência de Raios X (FRX)	• Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais / UFRN
Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	• Laboratório de materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica / UFRN
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	• Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais / UFRN
Área superficial (BET) e distribuição do tamanho de poros	• Laboratório de Análises Térmicas / UFRN e Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo

Fonte: Elaboração própria

5.2.4.1 Determinação dos valores de pH

O pH das amostras de carvão foi determinado de acordo com o método modificado descrito por Caetano *et al.* (2018). Pesando-se, em um erlenmeyer, uma massa de 1,0 g de tais carvões, que, posteriormente, foi colocada em contato com 100 mL de água destilada. A solução, então, foi aquecida a aproximadamente a 90 °C por cerca de 20 minutos. Após esfriamento, mediu-se o pH.

5.2.4.2 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. O conhecimento do PCZ de um determinado adsorvente permite estimar se este tende a se tornar carregado positivamente ou negativamente quando em solução. O pH da solução pode então controlar este carregamento superficial do adsorvente. Se o pH da solução estiver abaixo do PCZ, o reagente apresentará carregamento superficial positivo, e se o pH estiver acima do PCZ o carregamento será negativo (NOGUEIRA, 2010).

A metodologia empregada para sua determinação foi conforme Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Os valores de pH foram ajustados adicionando-se NaOH e HCl. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície do carvão comporta-se como um tampão.

5.2.4.3 Determinação dos grupos funcionais: básicos e ácidos

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm em 1994. Este método é bastante utilizado para medir a quantidade de grupos carboxílicos, fenólicos, lactonas, carbonilas, cromonas, éteres e pironas presentes na superfície do carvão ativado (Boehm, 2002).

Segundo Boehm (2002), estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com bicarbonato de sódio (NaHCO_3); lactônicos são neutralizados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e os fenólicos podem ser neutralizados por hidróxido de sódio (NaOH).

(i) Determinação dos grupos básicos

As amostras de carvão ativado foram pesadas aproximadamente (0,1540 g) e acondicionadas em erlenmeyers de 250 mL. Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados com um agitador magnético por 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL. Este volume foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL e adicionado 5 gotas da solução

indicadora fenolftaleína 1%, em seguida essa alíquota foi titulada com uma solução padronizada de hidróxido de amônia (NaOH) (0,1 mol.L⁻¹). As análises foram realizadas em duplicata, os testes em branco, sem o carvão ativado, também foram realizados seguindo a mesma metodologia. Os grupos básicos na superfície do carvão foram determinados pela a Equação (24). Os resultados são apresentados em termos de miliequivalentes por grama do carvão (mEq.g⁻¹).

$$G_{\text{básicos}} = \frac{V_t \times N_b \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (24)$$

Onde, V_b e V_{am} são os volumes da solução padrão NaOH (0,1 mol.L⁻¹) gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL); V_t é o volume do HCl (0,1 mol.L⁻¹) adicionado a amostra (mL); V_{al} é o volume da alíquota retirada após filtração (mL); N_b é a concentração de NaOH (mol.L⁻¹).

(ii) Determinação dos grupos ácidos

Cada amostra de carvão ativado foi pesada aproximadamente (0,1540 g) e acondicionada em erlenmeyers de 250 mL. Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃), cada uma destas soluções com concentrações 0,1 mol.L⁻¹. Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados com um agitador magnético por 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL.

Para a alíquota de 10 mL de NaOH, adicionou-se 15 mL da solução de HCl (0,1 mol.L⁻¹) e 5 gotas da solução indicadora fenolftaleína 1 %, em seguida essa alíquota foi titulada com uma solução padronizada de NaOH (0,1 mol.L⁻¹).

Para as alíquotas de 10 mL de Na₂CO₃ e de NaHCO₃, adicionou-se 15 mL e 20 mL de HCl, respectivamente, e 5 gotas da solução indicadora fenolftaleína 1%. Ambas foram submetidas ao aquecimento, até o início da ebulição. Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Testes em branco, sem o carvão ativado, também foram realizados seguindo a mesma metodologia.

Os grupos funcionais ácidos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação (24), onde V_T é o volume da solução de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, os termos V_b e V_{am} entre parênteses terão as suas posições trocadas na Equação (24).

5.2.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA têm objetivo de verificar a estabilidade térmica. A técnica TGA avalia a variação na massa (%m) de elementos dos materiais adsorventes em função da variação da temperatura.

As amostras foram analisadas em um equipamento da marca *Schimidzu* modelo DTG-60. Foram utilizadas aproximadamente 3,0 mg de cada amostra para análise. As curvas foram obtidas mediante o aquecimento da amostra, na faixa de temperatura entre 25 e 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

5.2.4.5 Difração de raios X (DRX)

Essa técnica fornece informações de cristalinidade, ou seja, tem objetivo de identificar se a matéria-prima possui características de um sólido cristalino ou amorfo, a partir da presença ou ausência de picos no difratograma. Conforme Almeida; Sardela; Roccolahr (2019), os sólidos com característica cristalina apresentam picos relativos ao espaçamento interplanar (picos definidos e intensos), enquanto sólidos amorfos não apresentam tais picos, devido à ausência de planos característicos, gerando uma desordem estrutural do material.

Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro da marca *Bruker* modelo D2 *PHASER*, com radiação de αCu ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$). A tensão aplicada foi de 30 KV e a corrente de 10 mA. As medidas foram realizadas na região de 5 a 70° em 2θ , com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 0,5 segundo por passo angular.

5.2.4.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia por fluorescência de raios-X é um método de análise para determinação quantitativa e qualitativa da concentração de elementos em uma ampla variedade de tipos de amostras. A técnica usa a absorção da radiação X cuja energia provoca os fenômenos de remoção total de elétrons no material irradiado, que por sua vez se rearranja e emite uma radiação secundária através de fótons denominada fluorescente (JANSSENS *et al.*, 2010).

As amostras foram analisadas por meio do equipamento espectrômetro FRX de modelo EDX-720 da marca *Schimidzu*, modelo EDX-720, tais amostras foram colocadas em

um amostrador de polipropileno, em atmosfera de ar sintético. A radiação era proveniente de um tubo ródio, com leitura através do canal sódio a urânio.

5.2.4.7 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Tem finalidade de determinar grupos funcionais característicos das ligações envolvidas nas biomoléculas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram feitos através de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca *Bruker* modelo *vertex 70*, usando o acessório ATR (reflectância total atenuada) com cristal de diamante, na faixa espectral de 4000-400 cm^{-1} .

5.2.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Esta análise tem a finalidade de caracterizar informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos da amostra.

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura modelo TM-3000 da marca *Hitachi*. Inicialmente, as amostras foram colocadas numa fita de carbono. Em seguida, fez-se vácuo na câmara do MEV e a emissão de feixe de elétrons foram incididos na amostra. As imagens foram obtidas com ampliações variando de 500, 1000, 1500 e 2000 vezes.

E para determinar a composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras dos carvões usou-se o sistema EDS (sistema dispersivo de energia), marca *Brucker*, modelo *XFlash* Detector 410-M, acoplado no MEV, marca *Carl Zeiss*, modelo *Auriga*, capaz de determinar a composição qualitativa pontual de amostras.

5.2.4.9 Área superficial e distribuição do tamanho de poros

A análise textural compreende os dados de área superficial, volume específico de poros e o diâmetro médio dos poros, os quais foram determinados através do método Brunauer - Emmett - Teller (BET). Esse método consiste em obter isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , quando uma amostra é submetida a variações de pressão na temperatura de trabalho com nitrogênio líquido.

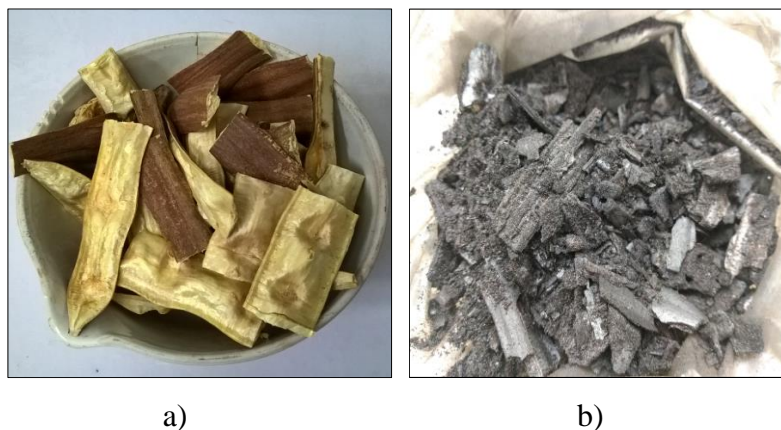
As medidas foram realizadas em um equipamento da *Micromeritics*, modelo ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). A primeira etapa da análise consistiu em tratar os adsorventes sob vácuo para retirar umidade e impurezas, submetidos a um tratamento térmico prévio a 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min por 3 horas. Em seguida foram obtidas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Durante a análise, o porta-amostra foi mergulhado em N₂ líquido (-195,16°C) e trinta e cinco pontos de adsorção foram obtidos.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Carbonização dos resíduos da *Moringa oleifera*

A Figura 5.3 apresenta as vagens das sementes da planta *Moringa oleifera* e o bioadsorvente resultante da carbonização desta matéria-prima.

Figura 5.3 - *Moringa oleifera*: a) vagens trituradas, b) bioadsorvente resultante da carbonização



Fonte: Elaboração própria

A Tabela 5.3 apresenta os rendimentos gravimétricos da carbonização para a preparação do carvão a partir dos resíduos da *Moringa oleifera*.

Tabela 5.3 - Rendimentos gravimétricos da carbonização das vagens da *Moringa oleifera*

Variáveis	Média (%)
Bioadsorvente (Carvão)	34,10 ± 1,78
Licor pirolenhoso (gases condensáveis)	18,57 ± 2,56
Gases não condensáveis	47,35 ± 0,74

Fonte: Elaboração própria

Em virtude das pesquisas da temática de reaproveitamento dos resíduos vegetais com *Moringa oleifera* serem recentes, foram encontrados poucos trabalhos na literatura que tenham sido utilizado o precursor de origem (vagens da *Moringa oleifera*) para a produção de carvão. Sendo assim, optou-se também por comparar os rendimentos obtidos do carvão dos resíduos dessa planta com outros tipos de carvões de vegetais.

Observa-se na Tabela 5.3 que a vagem da *Moringa oleifera* apresentou em média 34,1%, 18,6% e 47,4% de rendimento de carvão, condensáveis e não condensáveis. Em que, tais rendimentos foram próximos aos encontrados por Paes *et al.* (2012), que foram de 40,8%, 40,4% e 18,9% (Angico-vermelho), 39,4%, 32,8% e 27,8% (Jurema-preta) e 40,9%, 40,2% e 18,8% (Jurema-vermelha), que tais espécies vegetais são encontradas no bioma da Caatinga.

No processo de carbonização, busca-se o maior rendimento em carvão (PAES *et al.*, 2012). O rendimento em carvão, condensados e não-condensados são afetados pelas condições em que a madeira é carbonizada (VALE *et al.*, 2010). A Tabela 5.4 apresenta os rendimentos da análise química imediata do carvão da *Moringa oleifera*.

Tabela 5.4 - Rendimentos da análise química imediata do bioadsorvente *in natura* da *Moringa oleifera*

Variáveis	Média (%)
Umidade	3,96 ± 0,53
Voláteis	23,15 ± 0,49
Cinzas	15,00 ± 0,98
Carbono fixo	59,74 ± 3,66

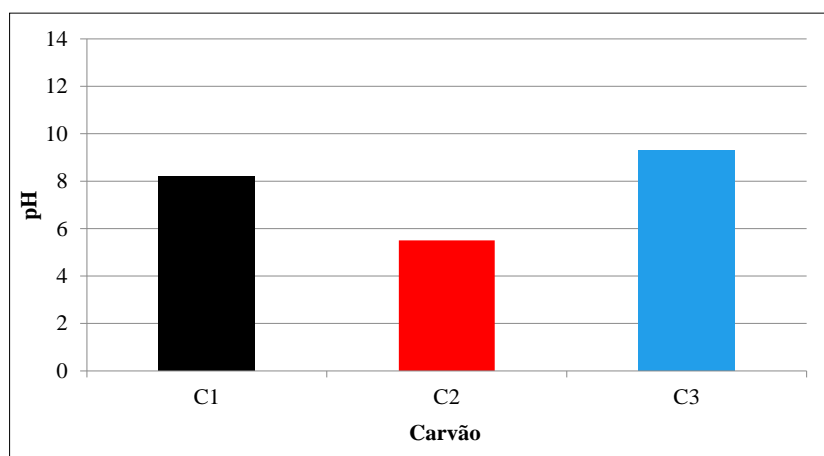
Fonte: Elaboração própria

Analisando a Tabela 5.3 os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo obtidos do carvão das vagens de *Moringa oleifera* foram diferentes aos encontrados para os materiais das cascas das sementes de *Moringa oleifera*, conforme determinado por Campos (2018) que foram de 24,13 %, 13,45 % e 62,41 %, já segundo o estudo de Cortez *et al.* (2009) para casca de coco obtiveram 71,60 %, 10,71 % e 17,69 %.

5.3.2 Determinação dos valores de pH

A medição do pH dos carvões é importante para expressar o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade. A Figura 5.4 apresenta a variação dos valores de pH's das amostras de carvão de *Moringa oleifera* C1, C2 e C3.

Figura 5.4 - Variação dos pH's dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

O valor de pH do carvão *in natura* da *Moringa oleifera* (C1) foi 8,2 e para os carvões ativados com as soluções ácidas (C2) e alcalinas (C3) foram de 5,5 e 9,3, respectivamente, ambas amostras já eram esperados esses valores que expressam condições ácidas e alcalinas, pois tais características representam cada etapa de ativação do carbono.

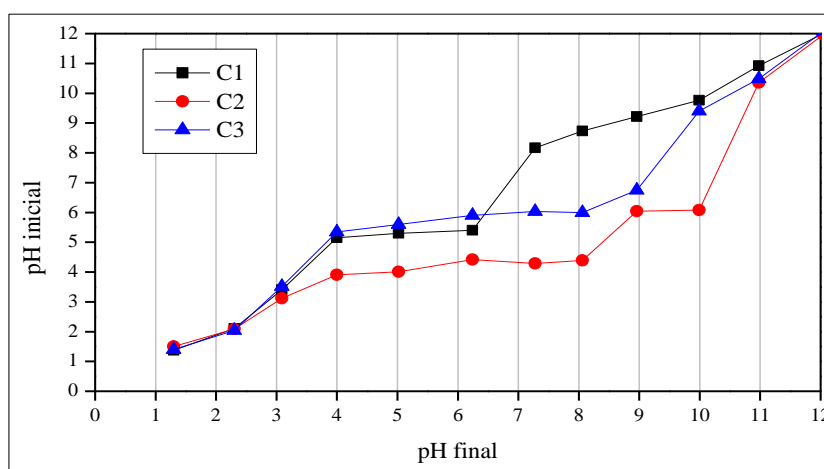
Estes valores estão relacionados, conforme também Ramon *et al.* (2009) que observaram que na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas. As ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. Já as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão. Neste sentido, Claudino *et al.* (2004) verificaram nos seus

estudos que o aumento da temperatura empregada torna os carvões gradativamente básicos, pois ocorre uma maior concentração de grupos que conferem caráter básico aos carvões.

5.3.3 Determinação do ponto de carga zero

A Figura 5.5 mostra o gráfico que apresenta a variação do pH inicial versus o pH final, obtido nos experimentos de determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos carvões da *Moringa oleifera*.

Figura 5.5 - Ponto de carga zero dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

Observa-se na Figura 5.5 que o carvão C1 apresenta PCZ em torno de 6,0, enquanto o carvão C2 apresentou PCZ próximo de 7,5 e C3 de 8,0; ou seja, nessa região ocorreu um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na superfície de cada adsorvente no meio. Vale salientar, que quando a solução apresentar pH abaixo do PCZ, a superfície do adsorvente apresentará carregamento superficial positivo, entretanto, se o pH estiver acima do PCZ o carregamento será negativo.

Deste modo, analisando a Figura 5.5 e os valores de pH's (Figura 5.4) dos carvões ativados da *Moringa oleifera*, observa-se que os valores de pH dos carvões C1 e C3 foram superiores aos valores de PCZ, confirmando que as superfícies de tais adsorventes são carregadas negativamente. Entretanto, o pH em solução da C2 foi inferior a faixa do PCZ, resultando em um adsorvente com carregamento positivo.

Conforme Stofela; Andrade; Vieira (2017) destacam que o pH não é uma variável que afeta consideravelmente a adsorção de hidrocarbonetos. Em seus estudos utilizando argila

como adsorvente, constataram que a adsorção do benzeno, tolueno e xileno foi satisfatória independente da carga da superfície (positiva, negativa ou neutra), determinada pelo PCZ. Isto ocorre porque os compostos BTX são moléculas apolares. Na ausência de cargas, a adsorção pode ocorrer por forças de van der Waals e efeito hidrofóbico.

Entretanto, segundo Nogueira (2010) adsorventes com alto número de sítios negativos possuem geralmente maior quantidade de grupos hidroxílicos em sua superfície o que os torna bons adsorventes para cátions metálicos.

5.3.4 Determinação dos grupos funcionais: básicos e ácidos

Na Tabela 5.5 são apresentados os grupos funcionais ácidos e básicos dos bioadsorventes da *Moringa oleifera*: C1, C2 e C3.

Tabela 5.5 - Grupos funcionais dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Carvão	Grupos ácidos (mEq.g ⁻¹)			Grupos básicos (mEq.g ⁻¹)	
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Total	Básicos
C1	0,94	0,00	3,48	4,42	3,85
C2	2,23	0,00	7,85	10,08	4,07
C3	1,60	0,00	3,83	5,43	5,05

Fonte: Elaboração própria

Os bioadsorventes apresentaram grupos ácidos e básicos na sua superfície. Apenas os grupos ácidos carboxílicos e fenólicos estão presentes nestes carvões. O grupo ácido lactônico não foi identificado, talvez em virtude das suas próprias características, pois conforme Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998), as lactonas são, na realidade, um grupamento de carga neutra. Dependendo das condições em que são realizados os experimentos, condições de valores de pH extremamente baixos, as ligações das lactonas podem se romper, formando grupos carboxílicos e fenólicos, que podem ou não reagir.

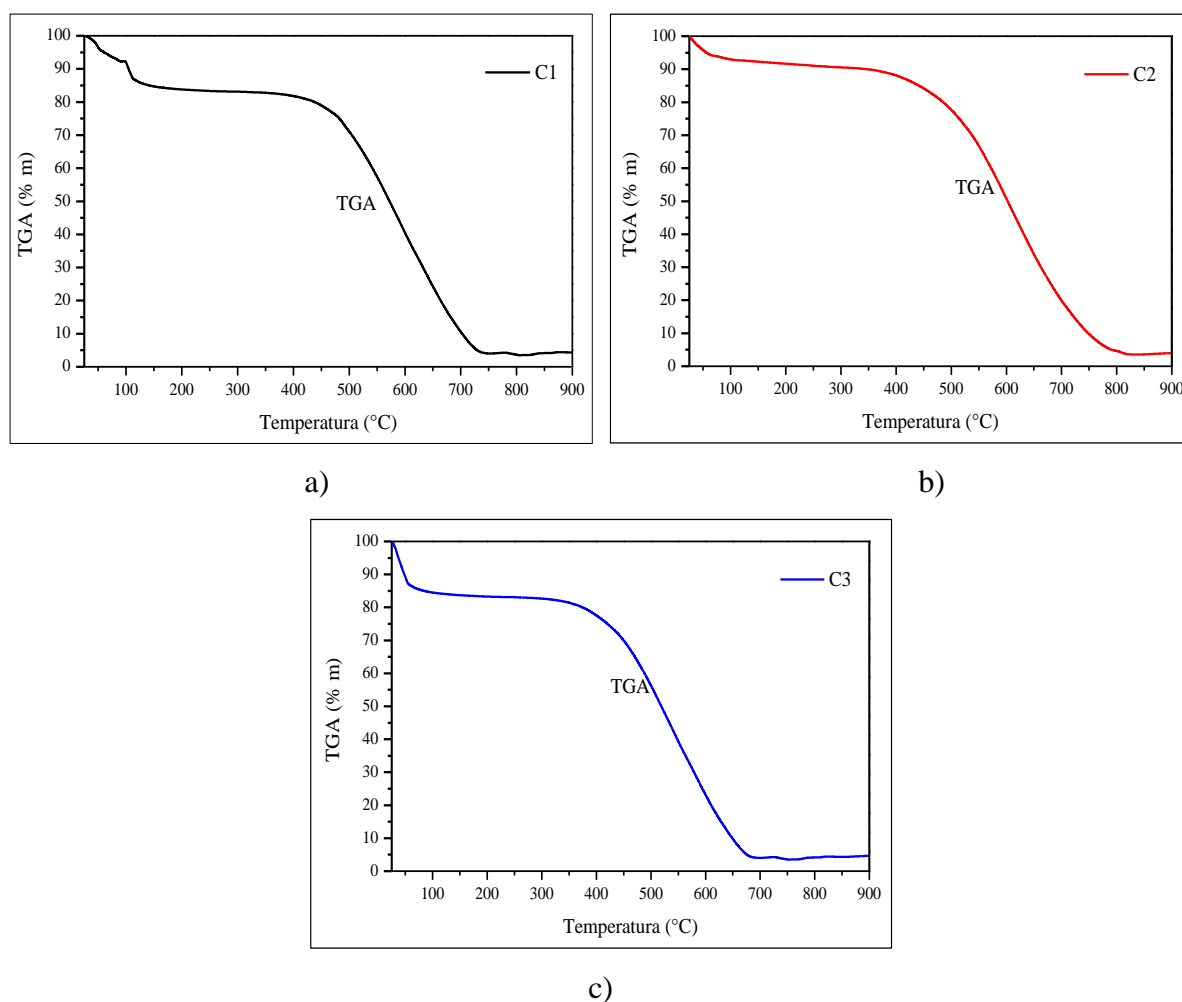
Observa-se que o carvão C1 foi o que apresentou menores concentrações de grupos carboxílicos (0,94 mEq.g⁻¹), fenólicos (3,48 mEq.g⁻¹) e grupos básicos (3,85 mEq.g⁻¹), quando comparados com os outros carvões ativados C2 e C3. O carvão C1 quando foi ativado com solução ácida (C2), era de esperar o aumento no reflexo dos grupos ácidos, em que a soma dos grupos ácidos carboxílicos (2,23 mEq.g⁻¹) e dos fenólicos (7,85 mEq.g⁻¹) foi superior a

dos grupos básicos ($4,07 \text{ mEq.g}^{-1}$); dessa forma, pode-se inferir que a característica ácida é predominante na superfície do carvão. De mesmo modo, observa-se que o carvão quando foi ativado com solução alcalina (C3), contribui para o aumento dos grupos carboxílicos, fenólicos e básicos.

5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétrica e diferencial representam a perda de massa percentual dos carvões C1, C2 e C3 em função da temperatura ilustradas na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Curvas termogravimétricas dos bioadsorventes da *Moringa oleifera*: a) C1, b) C2 e c) C3



Fonte: Elaboração própria

De acordo com a curva referente à análise térmica do carvão *in natura* C1, observa-se duas regiões onde apresentam maiores perdas de massas. Na primeira etapa, compreendida

entre 25 °C e 100 °C ocorreu uma diminuição cerca 7,84 % da massa, referente à umidade do material, sendo esse valor superior ao obtido a partir da análise química imediata (Tabela 5.4), e a segunda etapa compreendida entre 100 °C e 450 °C, relativa à perda de massa de 64,47 %.

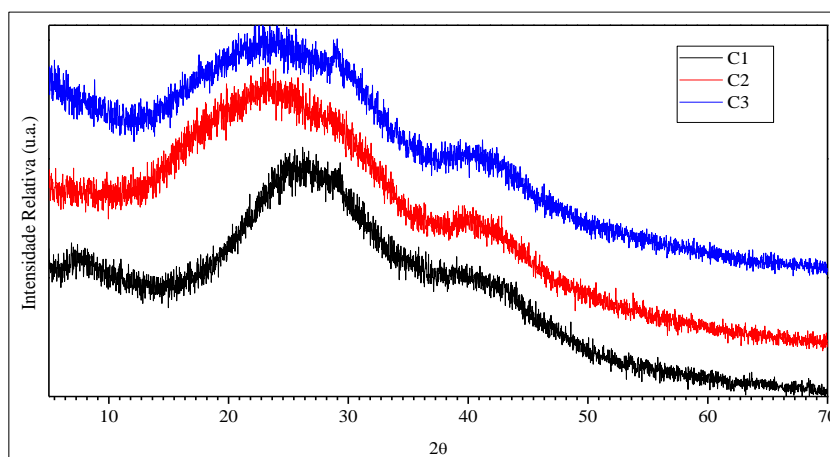
Para análise térmica do carvão ativado C2, observa-se que o primeiro evento de perda de massa foi na temperatura inferior a 100 °C, que ocorreu uma diminuição de 7,03 % da massa, que também é relacionado à perda de umidade adsorvida. O segundo momento observa-se também uma pequena perda de massa de 6,0% a partir de 100 °C, que se estende até aproximadamente 450 °C. E o terceiro momento, relativo a maior perda de massa de 80,27 % que correu entre as temperaturas de 450° e 900° C, devido à decomposição de lignina (YANG *et al.*, 2007) e de outros materiais voláteis condensáveis e não condensáveis.

A curva referente à análise térmica do carvão ativado C3, observam-se duas etapas relevantes de perdas de massas. Na primeira etapa, inferior a 100 °C, ocorreu uma diminuição de 15,51 % da massa, correspondente à perda de umidade adsorvida; e a segunda etapa (450 - 900 °C) relativa a maior perda de massa de 65,30%.

5.3.6 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

Para caracterizar os bioadsorventes de *Moringa oleifera* acerca da cristalinidade, foram obtidos difratogramas de Raios-x, conforme apresentados na Figura 5.7.

Figura 5.7 - Difractometria de raios-x para os bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

As amostras dos bioadsorventes (Figura 5.7) apresentaram espectros de difração de características de sólidos amorfos, com elevado grau de ruído e ausência de picos definidos e intensos nos espectros das difrações.

Observando cada difratograma de raios-x para os carvões C1, C2 e C3 foram semelhantes, indicando que a estrutura do carvão *in natura* (C1) não sofreu alteração quanto a cristalinidade quando ativados com soluções ácidas (C2) e básicas (C3).

As condições de operação carbonização, tais como temperatura, tempo de residência, assim como também a origem da biomassa, afetam a composição do carvão. No entanto, as fases amórficas encontradas no carvão da *Moringa oleifera* são semelhantes às fases encontradas por Caetano *et al.* (2018), o qual utilizou a técnica de DRX para caracterizar as fases amórficas encontradas no carvão derivado da casca do coco.

5.3.7 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de espectrometria de fluorescência de raios-x fornecem informações acerca da composição química do material. A Tabela 5.6 mostra a variação da composição dos elementos químicos presente nos bioadsorventes de *Moringa oleifera*.

Tabela 5.6 - Composição dos elementos químicos das amostras dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Elemento químico	Carvões de <i>Moringa oleifera</i>		
	C1	C2	C3
(% em massa)			
Potássio (K)	63,511	4,918	42,072
Cálcio (Ca)	25,700	18,509	39,744
Enxofre (S)	3,025	14,996	5,504
Fósforo (P)	2,180	40,885	3,707
Ferro (Fe)	1,740	2,963	1,750
Magnésio (Mg)	1,674	5,332	3,233
Sódio (Na)	1,428	7,444	1,912
Cobre (Cu)	0,467	0,929	0,263
Manganês (Mn)	0,276	0,000	0,228
Silício (Si)	0,000	1,490	0,315
Zinco (Zn)	0,000	0,982	1,272
Cobalto (Co)	0,000	0,849	0,000
Bromo (Br)	0,000	0,702	0,000

Fonte: Elaboração própria

Observa-se que o elemento predominante na amostra de bioadsorvente *in natura* de *Moringa oleifera* (C1) é o potássio. Já para os bioadsorventes ativados C2 e C3 os elementos majoritários detectados foram o fósforo e potássio, respectivamente.

Pode-se observar que a ativação do carvão com o ácido fosfórico (C2) diminuiu a proporção de potássio, aumentando a quantidade de fósforo. O resultado é característico a etapa de tratamento ácido, no qual o metal manganês foi lixiviado e, por conseguinte foi removido na filtração, enquanto o silício, zinco, cobalto e o bromo, anteriormente não se fazia presente, passou a fazer parte da composição do carvão devido o tratamento químico com solução ácida.

Com a ativação do carvão com o hidróxido de amônio (C3) diminuiu a proporção de potássio, contribuiu para o aumento da proporção de cálcio. O resultado é característico a etapa de tratamento básico, enquanto o cobalto e o bromo, anteriormente não se fazia presente,

passou a fazer parte da composição do carvão devido o tratamento químico com solução básica.

De acordo com Rao *et al.* (2001), o potássio é o principal responsável pela fixação de carbono na cinza de casca de arroz. Segundo Nakata; Suzuki; Okutami (1989), citado em Rao *et al.* (2001), o óxido de potássio (K_2O) dissocia-se a $350^\circ C$ formando potássio elementar cujo ponto de fusão é de $64^\circ C$. Este potássio contido no carvão acelera tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material. Este fenômeno foi confirmado por Caetano *et al.* (2018) que registrou a presença de sílica cristalina no difratograma obtido nos ensaios de difração de raios-X, entretanto, neste estudo não foi observado esse processo, conforme o item 5.3.6. A Tabela 5.7 mostra a variação da composição dos óxidos presente nos carvões de *Moringa oleifera*.

Tabela 5.7 - Composição química dos óxidos das amostras dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Óxidos	Carvões de <i>Moringa oleifera</i>		
	C1	C2	C3
(% em massa)			
Óxido de potássio (K_2O)	57,286	3,048	35,583
Óxido de cálcio (CaO)	26,896	13,315	39,008
Óxido sulfúrico (SO_3)	5,713	19,357	9,729
Pentóxido de fósforo (P_2O_5)	3,795	48,533	6,035
Óxido de magnésio (MgO)	2,190	4,675	3,930
Óxido de ferro (Fe_2O_3)	1,855	2,175	1,751
Óxido de sódio (Na_2O)	1,564	5,401	1,939
Óxido de cobre (CuO)	0,436	0,597	0,231
Óxido de manganês (MnO)	0,265	0,000	0,206
Dióxido de silício (SiO_2)	0,000	1,658	0,481
Óxido de zinco (ZnO)	0,000	0,628	1,108
Óxido de cobalto (III) (Co_2O_3)	0,000	0,613	0,000

Fonte: Elaboração própria

Observa-se que os óxidos predominantes na amostra do bioadsorvente *in natura* (C1) de *Moringa oleifera* é o óxido de potássio. E os carvões ativados C2 e C3 os principais detectados foram o pentóxido de fósforo e óxido de cálcio, respectivamente.

De acordo com Saidur *et al.* (2011) a composição química dos carvões vegetais depende bastante do precursor e da parte da planta, bem como dos nutrientes disponíveis, qualidade do solo, fertilizantes e condições climáticas, pois são variáveis importantes para a determinação da presença de potássio, cálcio e fósforo nos carvões.

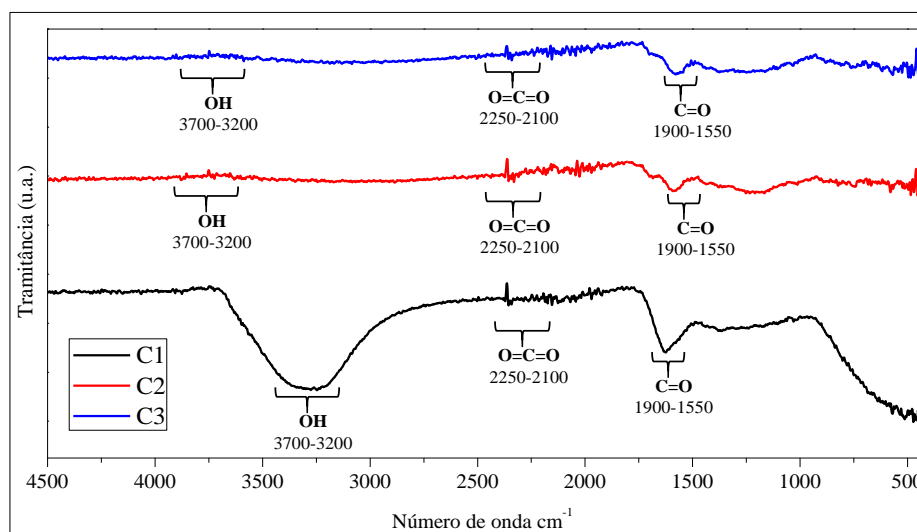
Conforme Carpenter *et al.* (2014), os componentes químicos metálicos presentes na biomassa, podem interferir no rendimento do processo da pirólise, favorecendo a redução da quantidade de líquidos condensáveis, aumentando a produção de carvão e, promovendo reações de despolimerização para a formação de moléculas oxigenadas de menor peso molecular

Vale salientar, que a análise de FRX é semi-quantitativa, pois o equipamento não emprega nenhuma amostra padrão para a quantificação dos elementos químicos, surgindo assim, diversas dificuldades como: as raias de um elemento podem ser absorvidas pelos outros elementos que estão presentes no volume analisado, repartição dos volumes analisados, natureza dos elementos presentes com os quais se faz a quantificação, entre outros (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

5.3.8 Espectrometria de infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR fornece informação qualitativa dos aspectos funcionais da superfície do material adsorvente. A Figura 5.8 apresenta os espectros com suas principais bandas atribuídas.

Figura 5.8 - Espectros de absorções dos grupos funcionais da superfície dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

Os espectros de FTIR para os carvões foram registrados para obter uma melhor percepção dos grupos funcionais disponíveis na superfície dos bioadsorventes.

Na Figura 5.8, o bioadsorvente *in natura* C1 apresentou espectros distintos dos carvões ativados C2 e C3. Entretanto, os grupos funcionais foram semelhantes, deste modo, a intensidade dos espectros do C1 foi maior que C2 e C3, em que estes, apresentaram intensidades próximas.

Em todos os adsorventes observa-se uma banda na região de 3700 a 3200 cm^{-1} que corresponde à vibração da hidroxila (OH) livre, com a mesma intensidade para os C2 e C3, diferenciando da intensidade do CA ou dos grupos fenólicos ou lactônicos ligados à superfície do adsorvente (RAO *et al.*, 2006). Essa banda característica também foi observada por Nogueira (2010), no carvão ativado produzido a partir da casca das sementes da *Moringa oleifera*.

Verificou-se uma banda entre 1550 e 1900 cm^{-1} que é característico do estiramento C=O, sendo um indicativo da presença em ácidos carboxílicos. Estes resultados foram condizentes com a literatura, conforme encontrados no carvão de cinza de casca de arroz (CAETANO *et al.*, 2018) e em carvões derivados da *Moringa oleifera* (VERSIANI, 2008). E, conforme Pandey (1999), essa banda é geralmente considerada como marcadores de lignina. A banda observada em número de onda entre 2000 e 2500 cm^{-1} pode estar está relacionada ao CO_2 presente no ambiente (PAVIA *et al.*, 2015).

Comparando os resultados dos carvões C1 com C2 e C3, observa que a intensidade dos espectros diminuiu, entretanto, mantendo os grupos funcionais semelhantes em tais adsorventes. Estes resultados são importantes para esse estudo, visto que o adsorvente, quando estes carvões têm contato com a água, desenvolve sobre sua superfície um carregamento elétrico proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais.

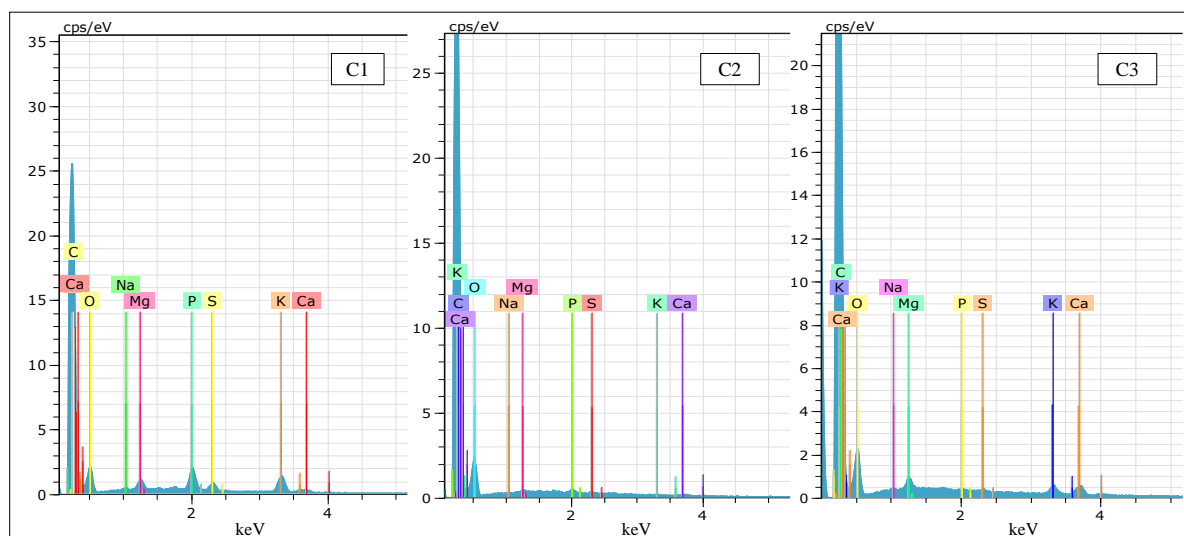
De acordo com Caetano *et al.* (2018) a carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos, e a origem da carga superficial positiva é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos.

Deste modo, os resultados de FTIR foram importantes para identificar os grupos funcionais presentes nos carvões C1, C2 e C3, e a partir desse conhecimento é possível sugerir que tais carvões derivados dos resíduos da *Moringa oleifera* será capaz adsorver compostos aromáticos, através de atrações eletrostáticas.

5.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As análises de MEV fornecem informações através de imagens da morfologia das partículas das amostras dos carvões e para determinar a sua composição qualitativa e quantitativa, usou-se o sistema EDS, conforme a Figura 5.9.

Figura 5.9 - Espectro do EDS para os bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

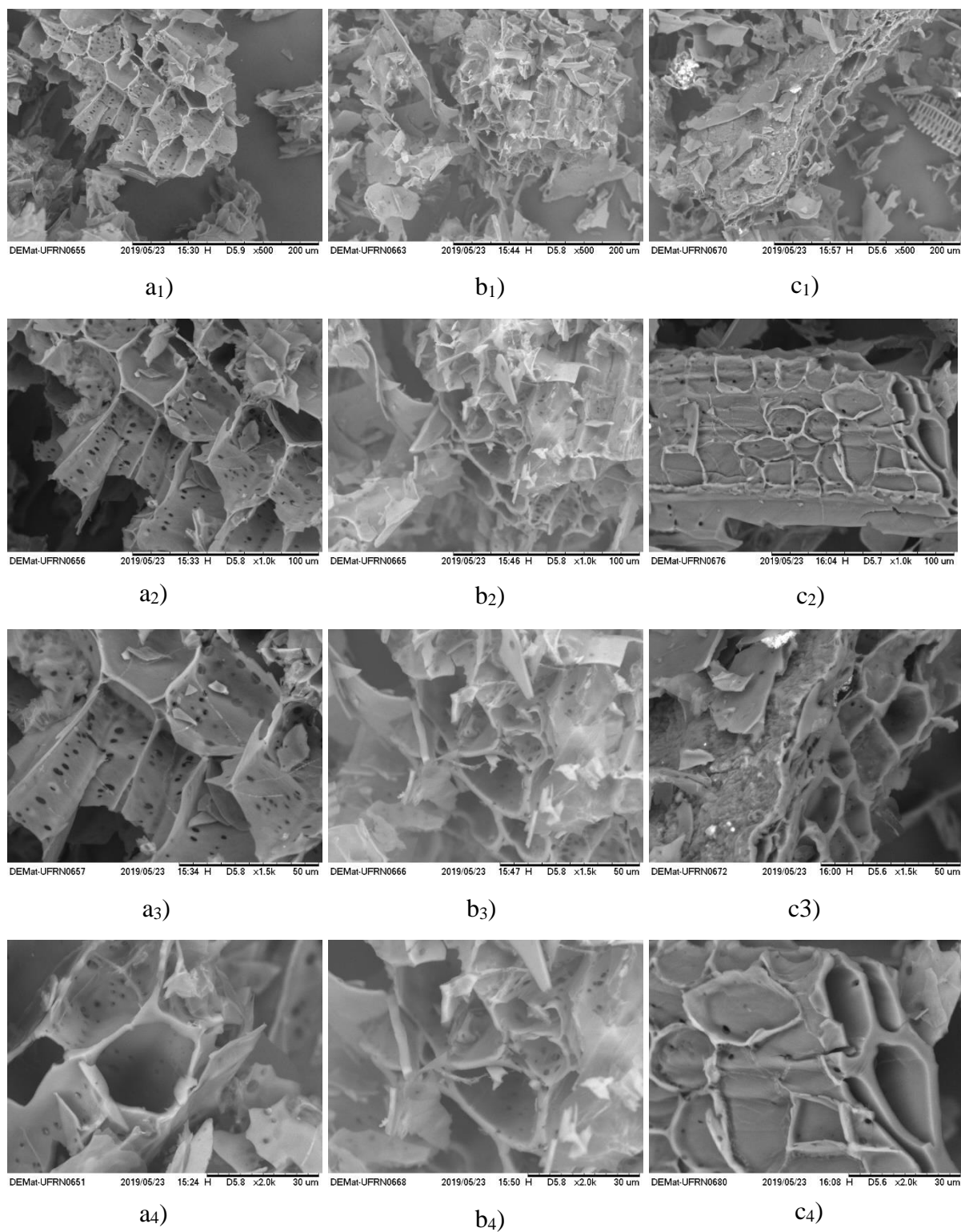


Fonte: Elaboração própria

De acordo com a Figura 5.9, observa-se resultados dos espectros EDS para os carvões *in natura* C1 foram semelhantes aos dos carvões ativados quimicamente C2 e C3, ou seja, de forma geral possuem como componentes os elementos carbono, oxigênio, cálcio, sódio, magnésio, fósforo, enxofre, potássio e magnésio. Do mesmo modo, tais elementos foram também encontrados por Versiani (2008) nos carvões produzidos a partir das cascas da semente da *Moringa oleifera*. Tais componentes químicos ratificam os resultados obtidos para análises de FRX, pois os principais elementos identificados por esta análise, também foram observados pela análise de MEV.

A Figura 5.10 apresenta os resultados da análise de MEV para as amostras de carvão C1 (Figura 8a), C2 (Figura 8b) e C3 (Figura 8c), apresentando ampliações de 500x, 1000x, 1500x e 2000x.

Figura 5.10 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras dos bioadsorventes da *Moringa oleifera*: a) C1, b) C2 e c) C3, apresentando ampliações de 1) 500x, 2) 1000x, 3) 1500x e 4) 2000x



Fonte: Elaboração própria

De acordo com a Figura 5.10, as estruturas fibrosas de lignina, que são estruturas com arestas angulares, ficaram preservadas nos três adsorventes. Essa mesma característica foi observada por Nogueira (2010), para dois tipos de carvões da casca das sementes de *Moringa oleifera*, sendo ativados em única etapa com vapor d'água.

Observa-se na Figura 5.10, que após o processo de ativação, as amostras dos carvões C2 e C3 mantiveram a mesma morfologia (Figura 5.10b e Figura 5.9c), quando comparado com o carvão *in natura* C1, ou seja, quando este carvão foi ativado em meio ácido ou alcalino não alterou a estrutura dos aglomerados dos carvões ativados.

Sendo que, nas imagens de MEV (Figura 5.10) existem formações de poros grandes nas estruturas dos carvões estudados, entretanto, não é possível ver de forma clara a estrutura de macro, meso e microporo. Mas, foi possível observar a formação de estruturas porosas para os três tipos de carvões. Essa distribuição, segundo Martínez *et al.*, (2006), não é afetada na adsorção, pois os macros e mesoporos permitem transporte rápido do adsorvato no interior do carvão por difusão no volume de microporos. Deste modo, a morfologia apresentada para os carvões C1, C2 e C3, identificando que tais carvões são promissores no processo de adsorção dos compostos aromáticos.

5.3.10 Área superficial e distribuição do tamanho de poros

A Tabela 5.8 apresenta as características texturais das amostras dos bioadsorventes quanto a suas áreas superficiais específicas (S_{BET}), volume médio dos poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_m).

Tabela 5.8 - Características texturais dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Carvão	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_p ($cm^3.g^{-1}$)	D_m (nm)
C1	0,855	0,196	2,023
C2	1,165	0,268	2,598
C3	1,098	0,203	2,386

Fonte: Elaboração própria

Os carvões de *Moringa oleifera* C1, C2 e C3 apresentaram área superficial de 0,855, 1,165 e 1,098 $m^2.g^{-1}$, volume médio dos poros de 0,196, 0,268 e 0,203 $cm^3.g^{-1}$ e diâmetros médios de 2,023, 2,598 e 2,386 nm, respectivamente.

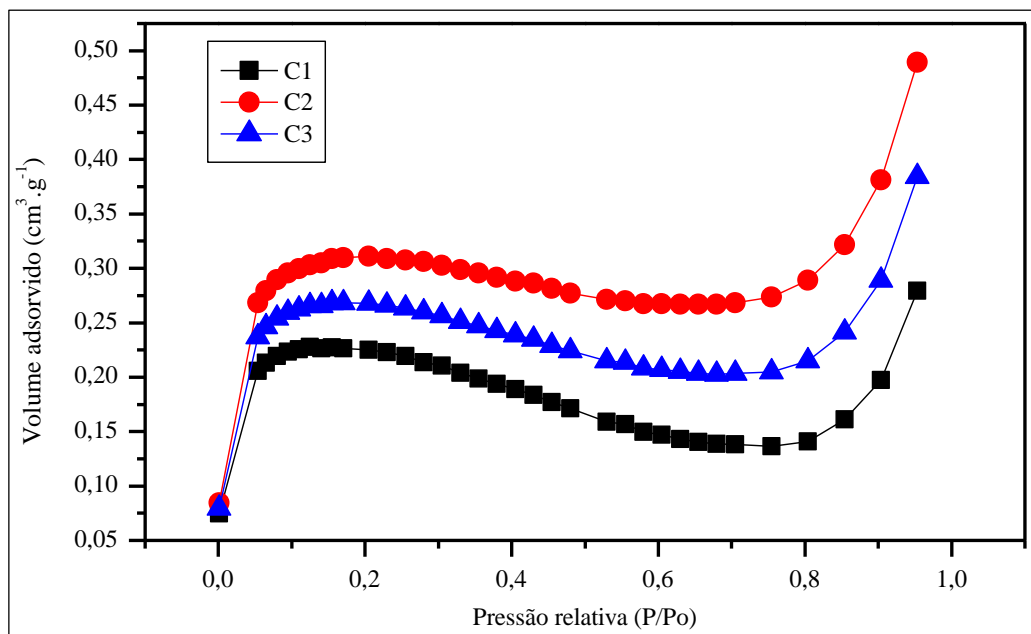
Deste modo, considerando os resultados das áreas superficiais dos carvões C1, C2 e C3, verifica-se que os mesmos são inferiores aos reportados na literatura. De acordo com Mohan *et al.* (2007) avaliaram dois tipos de carvões, primeiro derivado da madeira de carvalho e o segundo da casca do pinheiro, em que ambos não foram realizados nenhum tratamento químico, resultando em áreas superficiais de 2,04 e 1,88 m².g⁻¹ e volume de poros de 0,00054 e 0,00066 cm³.g⁻¹, respectivamente. Versiani (2008) avaliou dois tipos de carvões derivado das sementes de *Moringa oleifera*, um pirolizado (sem ativação) e o outro ativado com dióxido de carbono (CO₂), que resultaram em áreas superficiais de 35,46 e 595,90 m².g⁻¹. Nogueira (2010), também avaliou carvão produzido a partir das cascas da semente da *Moringa oleifera*, ativado com dióxido de carbono, que obteve área superficial de 47,44 m².g⁻¹. Mohammed *et al.* (2015) após ativação do carvão do coco com hidróxido de amônia obteve de resultado 361,8 m².g⁻¹ de área superficial e 0,16 m².g⁻¹ de volume de poros.

Portanto, a área superficial do carvão *in natura* C1 não apresentou diferença significativa, quando realizada ativação química (carvões C2 e C3), ou seja, estes carvões ativados não sofreram nenhuma interferência química que favorecesse o aumento da área superficial. Conforme Danisha e Ahmad (2018), Kacan (2016) e Zago (2010), as principais condições que influenciam a área superficial do carvão ativado são o tempo de carbonização, a taxa de impregnação e a temperatura de pirólise.

Sendo assim, de acordo com Danisha e Ahmad (2018), os carvões que apresentam maiores áreas superficiais têm a tendência de obter melhor desempenho no processo adsorvente de poluentes, pois, terá maior possibilidade de preenchimento das áreas superficiais dos carvões ativados. Entretanto, a área superficial é apenas uma das variáveis que poderão influenciar na adsorção.

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos carvões C1, C2 e C3 proveniente das vagens das sementes de *Moringa oleifera* são apresentadas na Figura (5.11).

Figura 5.11 - Isotermas de adsorção de nitrogênio dos bioadsorventes C1, C2 e C3 das vagens das sementes de *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

De acordo com a classificação proposta por IUPAC (1985) citado por Danisha e Ahmad (2018), as isotermas de adsorção de N₂ a 77 K dos carvões da *Moringa oleifera* C1, C2 e C3 apresentadas na Figura (5.11) possuem características de isotermas do tipo I, características de sólidos microporosos, que apresentam diâmetro médio aproximadamente de 2 nm, contribuindo para áreas superficiais que proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como solventes comuns, CO₂, CH₄, NH₄ e H₂ (DING; WANG, 2012).

5.4 Conclusões

Foi possível produzir adsorventes alternativos, a partir do reaproveitamento dos resíduos (subprodutos) da *Moringa oleifera*, com possíveis características adequadas para aplicação na remoção de contaminantes da água e de efluentes industriais, contribuindo para redução dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de resíduos da agroindústria no meio ambiente.

A caracterização dos carvões adsorventes realizada neste trabalho foi de grande importância para melhor entender as características morfológicas e físico-químicas dos carvões ativados da *Moringa oleifera* (C1, C2 e C3).

**Capítulo 6: Adsorção de benzeno utilizando
bioadsorvente obtido de *Moringa oleifera*: estudo
cinético e de equilíbrio**

Adsorção de benzeno utilizando bioadsorvente obtido de *Moringa oleifera*: estudo cinético e de equilíbrio

RESUMO - O descarte de efluentes industriais contendo benzeno torna-se um problema devido ao impacto a saúde humana e ao meio ambiente. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do benzeno em bioadsorvente produzido a partir dos resíduos da *Moringa oleifera*. Para tanto, foram realizados testes de adsorção, seguido de estudo cinético e de equilíbrio. Foram utilizados três tipos bioadsorventes C1, C2 e C3 (ativados por métodos diferentes) obtidos a partir de subprodutos da planta *Moringa oleifera*. Foi realizado preliminarmente o estudo de massa de tais carvões, visando determinar a massa mínima necessária para adsorver quantidade máxima de benzeno. Estudos de adsorção cinéticos e de equilíbrio foram efetuados com soluções padrões de benzeno. A quantificação do benzeno foi realizada por espectrometria ultravioleta visível. A partir do estudo adsorptivo, verificou-se que o carvão *in natura* C1 apresentou capacidade de adsorção de cerca de 79,5%. Os carvões ativados quimicamente C2 e C3 apresentaram capacidade adsorptiva de benzeno de 84,8 e 51,4%, respectivamente, com semelhantes tempos de equilíbrio de 20 minutos. O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem apresentou a melhor correlação dos dados experimentais para o carvão C1 e o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem correlacionou para os carvões C2 e C3. No estudo do equilíbrio constatou-se que modelos isotérmicos de Langmuir representou satisfatoriamente os dados experimentais da adsorção de benzeno para os carvões C1 e C3 e o modelo de Freundlich para C2. A capacidades máximas de adsorção de benzeno dos carvões C1, C2 e C3 foram de 61,68, 72,91 e 47,54 mg.g⁻¹. O carvão C2 ativado quimicamente com ácido fosfórico apresentou desempenho melhor do que os carvões C1 e C3 (ativado com hidróxido de amônio). A concentração final de benzeno após a adsorção dos carvões C1, C2 e C3 foram 4,03, 3,07 e 9,65 mg.L⁻¹, respectivamente, que foram superiores aos valores máximo permitido legislação ambiental de 1,2 mg.L⁻¹. A utilização de bioadsorventes obtidos de resíduos vegetais apresentaram adsorção de benzeno, indicando que os mesmos podem vir a se constituir em alternativa viável e eficiente para o tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: BTEX. Carvão ativado. Carvão vegetal. Resíduos. Biomassa.

6.1 Introdução

As atividades humanas provocam mudanças no meio ambiente e em consequências dessas alterações pode se ter a poluição que leva à degradação da qualidade ambiental. Os problemas ambientais podem prejudicar a saúde humana e o desenvolvimento sócio-econômico.

Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são substâncias presentes em efluentes da indústria de petróleo, e apresentam alta toxicidade. Esses compostos, além de estarem presentes nos efluentes petrolíferos, estão presentes na indústria como matéria prima em diversos produtos, utilizados na produção de gasolina, solventes, combustíveis de aviação, pesticidas, plásticos e outros. Em consequência dessa ampla aplicação, essas substâncias, estão entre as que mais apresentam risco de contaminação ambiental (XUE; ZHONG; WANG, 2019; STAHELIN *et al.*, 2018).

Em virtude desses problemas e com a preocupação ambiental, surgiram as leis que regulamentem os níveis de poluentes no meio ambiente e monitoramento rígido em corpos hídricos que são utilizados para o abastecimento e em fontes naturais de água. Conforme, já visto na revisão bibliográfica (Capítulo 2), o efluente industrial para ser descartado deve atender os requisitos ambientais, regulamentado pela resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), enquanto para usos de fontes de água para o abastecimento humano, a mesma deve atender os requisitos do Anexo XX da portaria de consolidação nº 5 de 2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017).

Com o intuito de diminuir o risco de contaminação e contribuir com a preservação do meio ambiente, geralmente as unidades de processamento desses fluidos apresentam sistemas, que podem ser de processos combinados, visando à remoção destes contaminantes. A adsorção usando carvão ativado é uma possibilidade para retirada desses compostos e pode ser realizado com diversos tipos de carvão ativado, os comerciais e os que são produzidos a partir de resíduos vegetais, dependendo do tipo de sua natureza química ou vegetal, pode apresentar altas eficiências de remoção da maioria dos compostos químicos presentes na natureza (DANISHA e AHMAD, 2018; GARCÍA *et al.*, 2018).

Deste modo, o objetivo deste capítulo é realizar o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção com os bioadsorventes produzidos a partir dos resíduos da *Moringa oleifera*, a fim de avaliar a remoção de benzeno.

6.2 Metodologia

6.2.1 Adsorvato

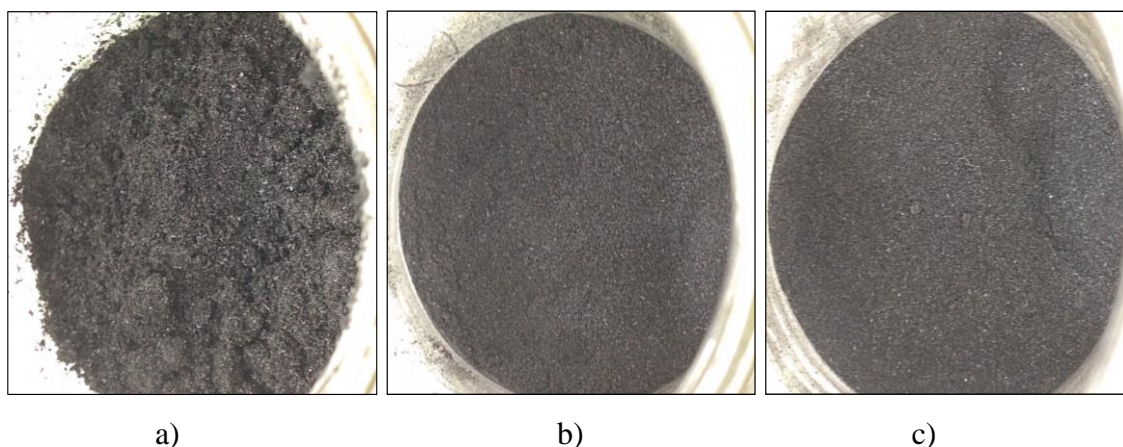
Os ensaios de adsorção foram realizados com soluções padrões, preparadas com benzeno (pureza analítica de 99,5%, da marca Vetec).

6.2.2 Preparação dos bioadsorventes

Os bioadsorventes analisados neste estudo foram os carvões preparados conforme o Capítulo 5, que são carvões precursores das vagens da planta de *Moringa oleifera* (Figura 6.1):

- C1: carvão *in natura*;
- C2: carvão ativado com ácido fosfórico;
- C3: carvão ativado com hidróxido de amônio.

Figura 6.1 - Bioadsorventes das vagens de *Moringa oleifera*: a) carvão *in natura*; b) carvão ativado com ácido fosfórico; c) carvão ativado com hidróxido de amônia



Fonte: Elaboração própria

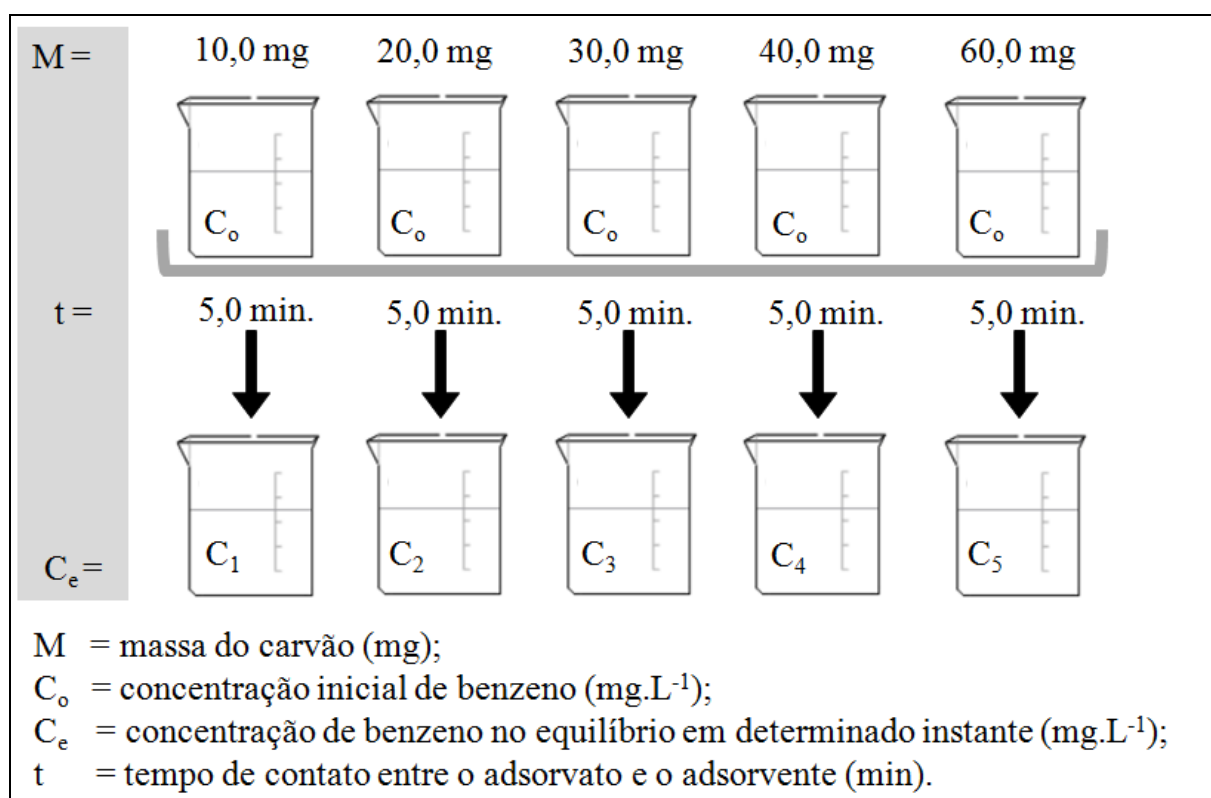
6.2.3 Estudo de massa dos bioadsorventes

O estudo de massa teve por finalidade detectar a eficiência do material em adsorvato (benzeno), analisando qual a massa mínima do adsorvente necessária para adsorver com a máxima eficiência esse composto orgânico.

Para determinar a eficiência de adsorção do benzeno dos bioadsorventes, foi realizado o estudo de massa de cada adsorvente conforme descrito a seguir:

- Foram pesadas diferentes massas dos carvões e colocadas em *beckers* e adicionados 50 mL da solução padrão de benzeno com concentração inicial de 20 mg.L^{-1} , deixando sob agitador magnético (marca *Fisatom*, modelo 752A), com velocidade de mistura de 150 rpm por 5,0 min;
- Após agitação, alíquotas foram filtradas e analisadas, obtendo assim a variação da concentração final de benzeno na solução com a massa do adsorvente, conforme o esquema da Figura 6.2.

Figura 6.2 - Esquema do ensaio de determinação da massa dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

A quantificação do benzeno foi realizada com o espectrofotômetro UV/VIS marca *Aquamate Plus* a um comprimento de onda de 254 nm, utilizando a curva de calibração apresentada no APÊNDICE G, que representa a concentração de benzeno em função da absorvância.

As eficiências dos carvões C1, C2 e C3 foram determinadas por meio da adsorção de benzeno, designada na Equação (25) por “ η ”. Esta eficiência foi avaliada a partir das análises de benzeno antes do contato entre adsorvato e adsorvente (concentração inicial de benzeno) e depois do contato (concentração de benzeno no equilíbrio em determinado instante). A Equação (25) define a eficiência de adsorção de benzeno.

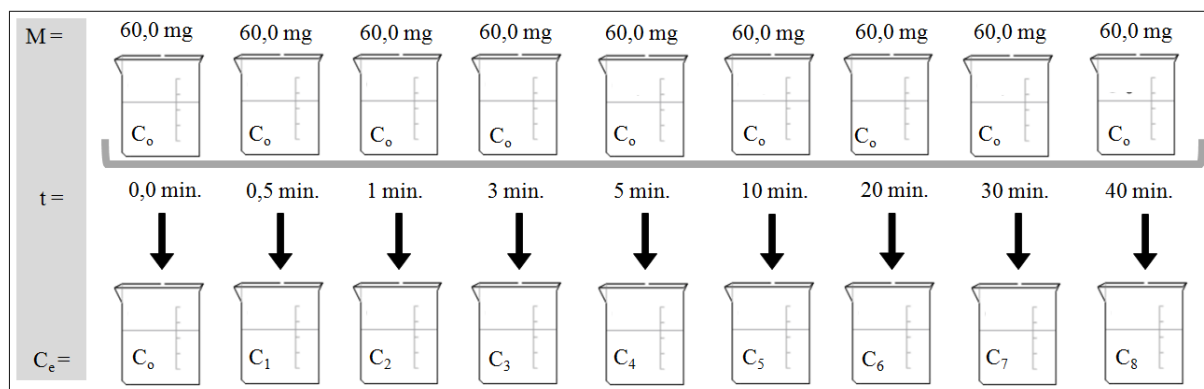
$$\eta = \left(1 - \frac{C_0}{C_e}\right) \times 100 \quad (25)$$

6.2.4 Determinação da cinética de adsorção

Para a determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção, foi utilizada a massa previamente determinada, conforme segue:

- Pesou-se aproximadamente 60,0 mg dos carvões C1, C2 e C3 e colocou-se em contato com 50,0 mL da solução de 20,00 mg.L⁻¹ de benzeno para os respectivos materiais;
- As soluções contendo os adsorventes foram mantidas sob agitação magnética a 150 rpm em temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) em períodos de 0,5, 1, 3, 5, 10, 20, 30 e 40 min;
- Após o finalizar o tempo de contato, realizou-se a filtração de alíquotas de 2 mL para a realização da quantificação do benzeno, conforme o esquema da Figura 6.3. A quantificação do benzeno foi determinada pela equação apresentada no APÊNDICE G.

Figura 6.3 - Esquema do ensaio de determinação do tempo de equilíbrio de adsorção dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

A massa adsorvida do benzeno (q_e) em cada instante de tempo foi calculada pela Equação (1), enquanto a percentagem de adsorção (η) foi calculada pela Equação (25).

A literatura apresenta diferentes modelos matemáticos para explicar os mecanismos que ocorrem no processo de adsorção, os quais descrevem a ordem da reação e se baseiam na concentração da solução remanescente. Neste trabalho foram abordados os modelos de cinética de pseudo-primeira-ordem e cinética de pseudo-segunda-ordem, conforme descrito no Capítulo 2, no item 2.3.2.

6.2.5 Determinação da isoterma de adsorção

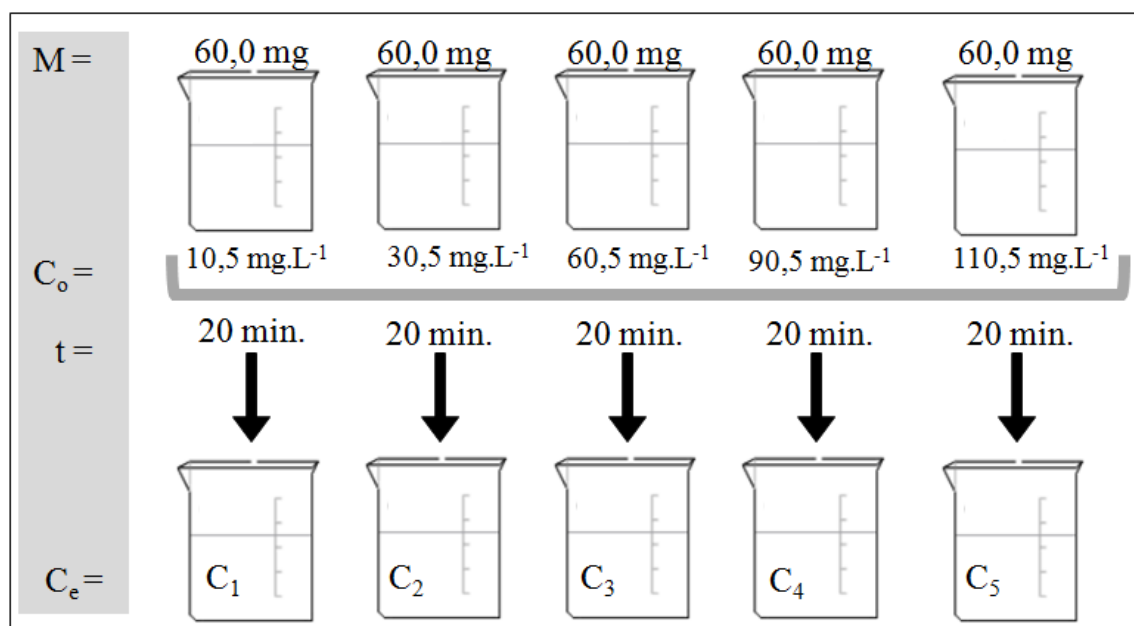
No estudo de isoterma determina a relação entre a razão da quantidade de benzeno por unidade de massa de carvão e a concentração de equilíbrio do benzeno na solução, à temperatura constante.

O ensaio para a determinação da capacidade adsorptiva dos carvões C1, C2 e C3 consistiu na adição da massa previamente determinada e descrita conforme no item 6.2.3. Conforme a seguir:

- Pesou-se aproximadamente 60,0 mg de cada carvão e colocou-se em contato com 50,0 mL da solução, nas concentrações de 10,5, 30,5, 60,5, 90,5, e 110,5 mg.L^{-1} de benzeno;

- Cada solução aquosa foi submetida à agitação magnética com velocidade de agitação de 150 rpm em temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 20 mim. (tempo determinado previamente pelo estudo da cinética);
- Após agitação, realizou a filtração de alíquotas de 2 mL para a realização da quantificação do benzeno, conforme o esquema da Figura 6.4. A quantificação do benzeno foi determinada pela equação apresentada no APÊNDICE H.

Figura 6.4 - Esquema da determinação da capacidade adsortiva dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

De acordo com o que foi apresentado, as isotermas de adsorção têm uso extensivo para descrever o comportamento e a capacidade de adsorção em vários processos de remoção de compostos orgânicos. A relação da quantidade de benzeno por unidade de carvão (q_e) e a concentração de equilíbrio do benzeno (C_e) para os carvões C1, C2 e C3 foram classificadas de acordo com a classificação de espontaneidade da adsorção, conforme visto no Capítulo 2, item 2.3.3.

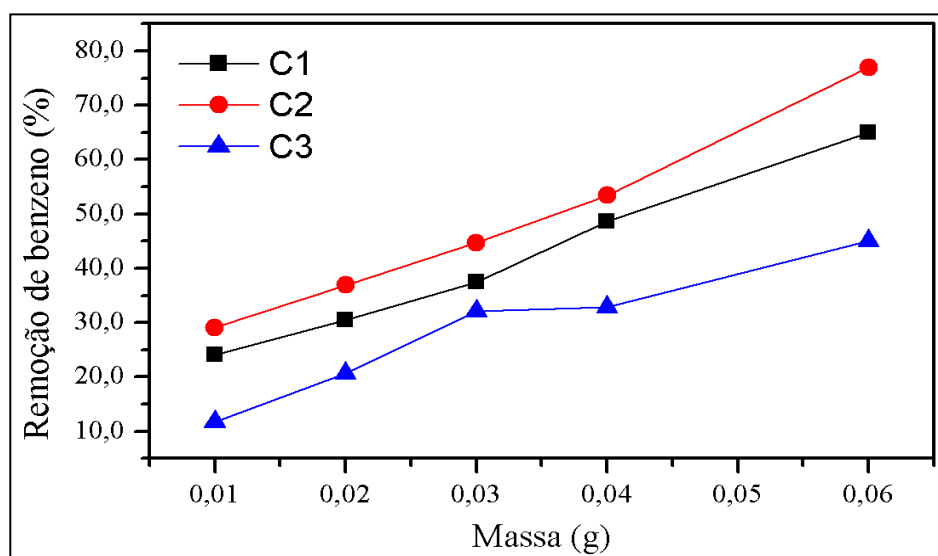
Os dois modelos mais utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção em sistemas líquido-sólido e em sistemas com adsorção de compostos orgânicos são as equações de Langmuir e Freundlich, os quais foram analisados neste trabalho, conforme descrito no Capítulo 2, nos itens 2.3.3.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Estudo de massa dos adsorventes

A Figura 6.5 apresenta a influência da massa dos bioadsorventes *in natura* C1 e dos carvões ativados C2 e C3 da planta *Moringa oleifera* na quantidade de benzeno adsorvido.

Figura 6.5 - Determinação da massa dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*



Fonte: Elaboração própria

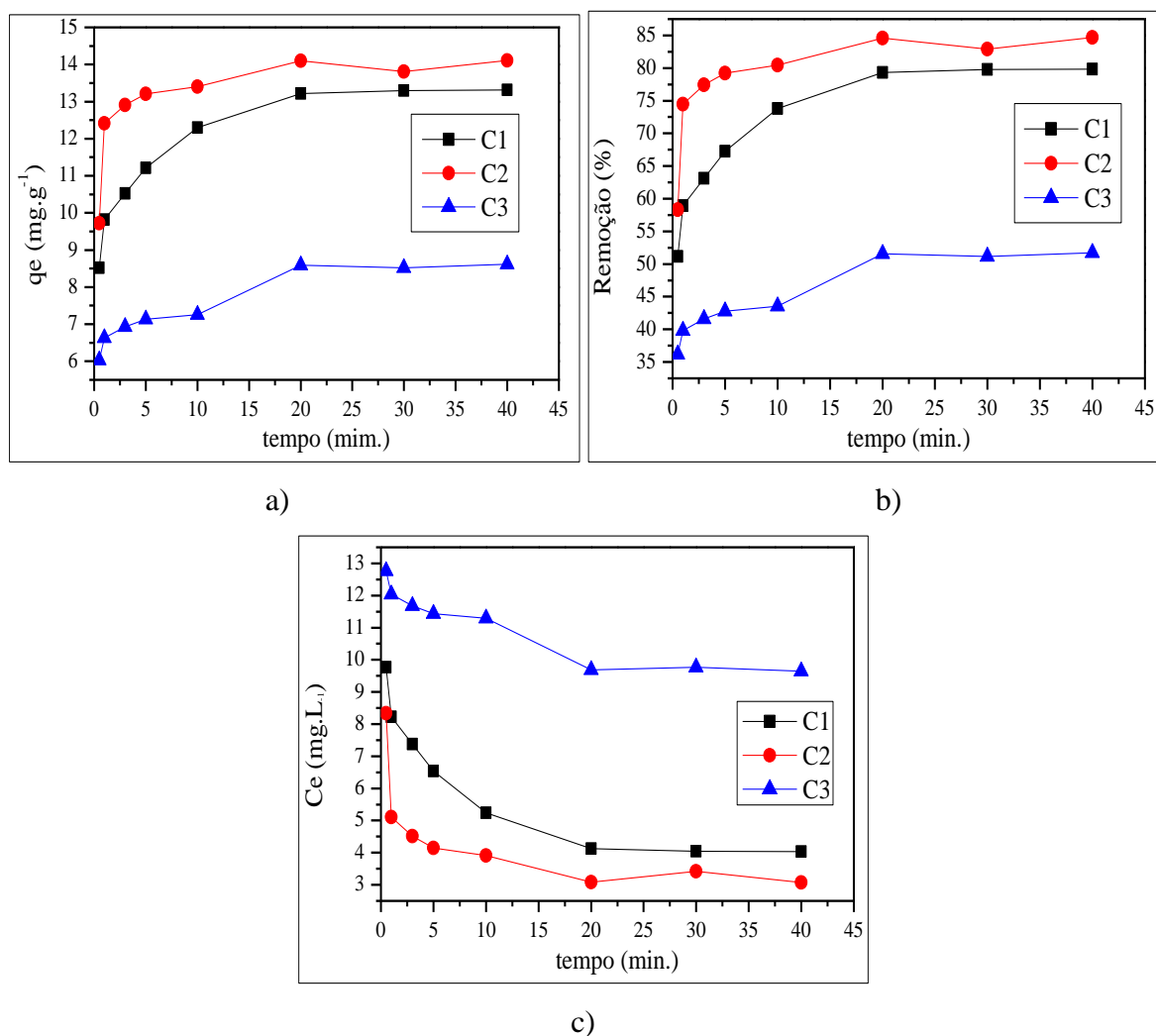
Os dados apresentados na Figura 6.5 representam os valores encontrados para o estudo de massa de adsorvente, as quantidades de massas dos bioadsorventes C1, C2 e C3 que apresentaram maiores adsorções do benzeno foram de 62,7 mg, 60,3 mg e 61,4 mg, que corresponde a 65,00 %, 76,97 e 45,05% de eficiência de adsorção. Tais valores podem ser observados no APÊNDICE I (que apresenta valores da concentração de equilíbrio e da eficiência de remoção de benzeno em função da massa dos carvões). Deste modo, estas massas encontradas foram consideradas para o estudo da cinética de adsorção.

6.3.2 Determinação da cinética de adsorção

Através dos experimentos cinéticos em batelada foi possível determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio para os três bioadsorventes em estudo.

A Figura 6.6 demonstra a massa adsorvida, eficiência de remoção de benzeno e a concentração do composto orgânico adsorvido no equilíbrio em função do tempo de contato. Tal figura foi elaborada a partir dos resultados conforme pode observar no APÊNDICE J.

Figura 6.6 - Parâmetros da cinética de adsorção dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*: a) quantidade de benzeno adsorvida; b) remoção de benzeno; c) concentração final de benzeno



Fonte: Elaboração própria

Na a Figura 6.6 foi possível verificar que o equilíbrio para os bioadsorventes C1, C2 e C3 foram alcançados após 20 minutos de contato, com uma remoção de 13,22, 14,10 e 8,59 mg.g^{-1} o que equivale a 79,33, 84,61 e 51,56 % de remoção de benzeno, respectivamente (ver APÊNDICE J). Observa-se, portanto, no início do processo de adsorção, a remoção do contaminante aumentou com o passar do tempo, sendo o processo de adsorção mais rápido nos estágios inicial e mais lento próximo ao equilíbrio. A ocorrência desse comportamento,

também foram observado por Febrianto *et al.* (2009) e Araujo *et al.* (2018), em que acredita está relacionada à quantidade de sítios disponíveis para adsorção na superfície dos materiais adsorventes, pois no início do processo todos os sítios estão disponíveis, mas à medida que o processo vai sendo conduzido ocorre uma diminuição dos mesmos.

Observa-se que a variação de pH teve influência na adsorção do benzeno, tornando-se um parâmetro de controle importante. Para o adsorvente com pH ácido C2 a eficiência média de remoção chegou a 77,8%. Esse valor pode ser explicado, considerando que a carga superficial do adsorvente é positiva, enquanto a do benzeno é negativa, o que pode favorecer condições de interação de atração eletrostática do adsorvente C2 com o benzeno. Neste caso, esta interação favorece o mecanismo químico, relacionando as ligações de hidrogênio com grupos de oxigênio, hidroxilas, carbonilas e outros grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (conforme observado no Capítulo 5). De mesmo modo, essa interação eletrostática, foi observado por Araujo *et al.* (2018) com carvões produzidos a partir das cascas das sementes da *Moringa oleifera* para remoção de fármacos da água e et Stähelin *et al.* (2018), que utilizou o carvão ativado à base de casca de coco para remoção de benzeno e tolueno da gasolina automotiva sintética.

Entretanto, analisando a adsorção do benzeno em meio básico, observa-se que o C3 está carregado negativamente, o que provavelmente resulta em repulsão eletrostática entre o adsorvente e o benzeno, dessa forma, refletindo para que ocorresse eficiência menores, em média de 44,98% de remoção de benzeno.

De mesmo modo, observa que o carvão *in natura* C1, apesar deste carvão apresentar carregamento negativo superficial, mostrou eficiência média de 69,1% de remoção de benzeno, entretanto, a adsorção deste adsorvato não está apenas relacionada com a repulsão eletrostática. Conforme observado por Stofela; Andrade; Vieira (2017), o pH não é uma variável que afeta consideravelmente a adsorção de hidrocarbonetos, ainda constataram que a adsorção do benzeno foi satisfatória independente da carga da superfície (positiva, negativa ou neutra), determinada pelo PCZ. Isto ocorre porque o benzeno tem propriedade apolares. Sendo, que nessa ausência de cargas, a adsorção pode ocorrer por forças de van der Waals e efeito hidrofóbico.

Esse efeito hidrofóbico foi explicado por Mattson *et al.* (1969), para a adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas, em que estes compostos são adsorvidos por mecanismos que envolvem grupos carbonílicos da superfície do carvão, que agem como doadores de elétrons, e os anéis aromáticos do adsorvato, agem como receptores de elétrons, o

que a adsorção de benzeno com o carvão C1 foi por meio dessas interações com os resultados dos grupos funcionais (conforme obtido no Capítulo 5).

Observa-se na Figura 6.6 que os menores valores concentração final de benzeno após a adsorção dos carvões C1, C2 e C3 foram 4,03, 3,07 e 9,65 mg.L⁻¹, respectivamente, que foram superiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, para o benzeno o valor máximo permitido é de 1,2 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011).

Na Tabela 6.1 são apresentados os parâmetros relacionados com esses modelos, obtidos a partir das cinéticas de adsorção para o benzeno para os carvões C1, C2 e C3.

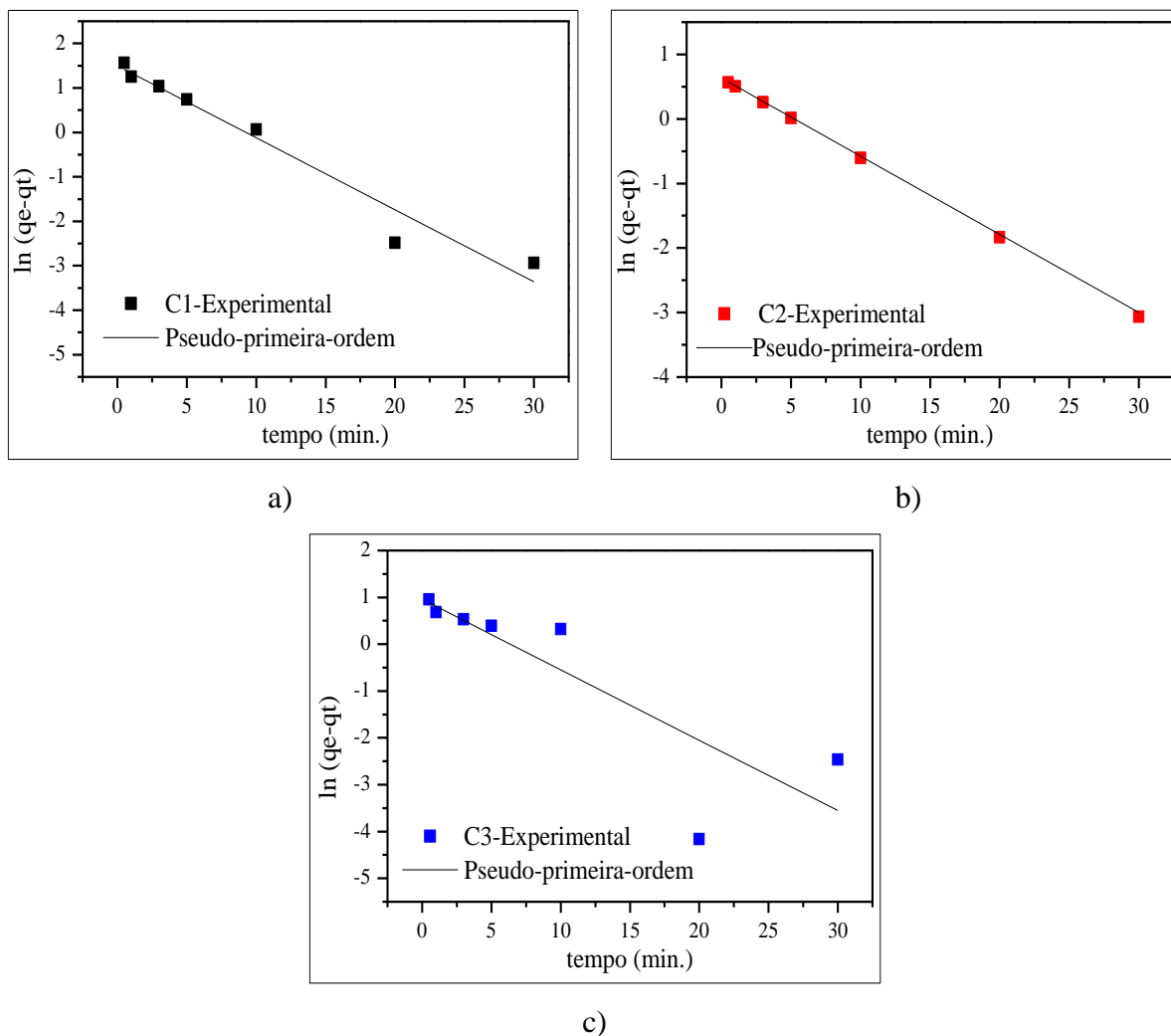
Tabela 6.1 - Parâmetros calculados dos modelos cinéticos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Parâmetro	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
q_{e cal} (mg.g⁻¹)	4,47	1,88	2,60	21,98	21,86	22,28
q_{e exp} (mg.g⁻¹)	13,23	13,79	8,51	13,23	13,79	8,51
k₁ (min⁻¹)	0,21	0,12	0,14	-	-	-
k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹)	-	-	-	0,16	0,14	0,28
R²	0,9609	0,475	0,7224	0,9195	0,9202	0,9170

Fonte: Elaboração própria

Observa-se na Tabela 6.1 que o melhor modelo cinético que se ajustou aos dados experimentais do adsorvente do tipo C1 foi o de pseudo-primeira-ordem, apresentando coeficiente de correlação de 0,9609. Já para os dados experimentais dos adsorventes dos tipos C2 e C3 foi o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, apresentando coeficiente de correlação de 0,9202 e 0,9170, respectivamente, conforme pode ser observado graficamente na Figura 6.7 e Figura 6.8. Tais figuras foram formuladas a partir dos resultados apresentados no APÊNDICE K.

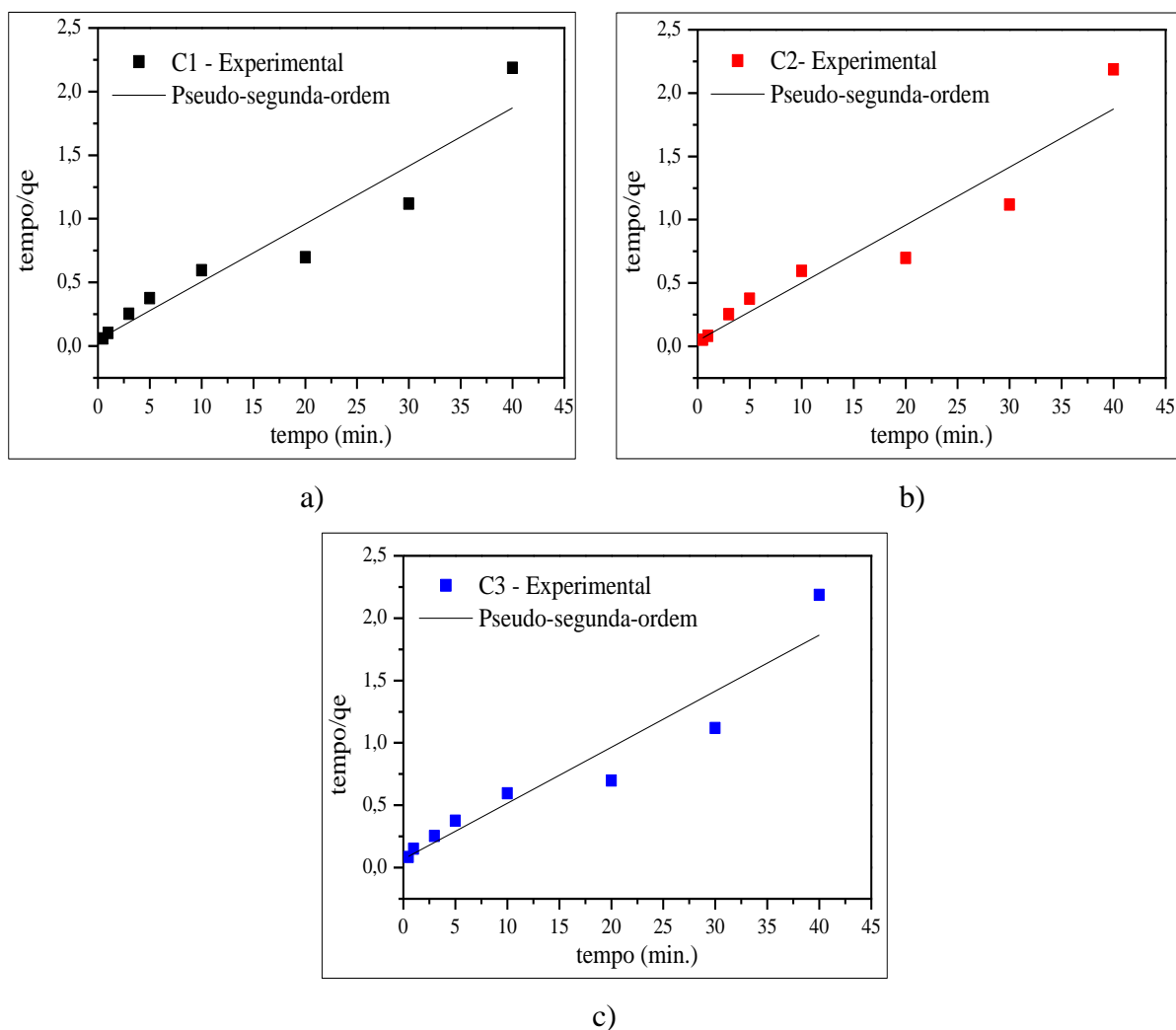
Figura 6.7 - Curvas das cinéticas pseudo-primeira-ordem de adsorção de benzeno para os bioadsorventes da *Moringa oleifera*: a) C1; b) C2; c) C3



Fonte: Elaboração própria

Na Figura 6.8 estão representadas as curvas das cinéticas pseudo-segunda-ordem de adsorção de benzeno para os diferentes carvões.

Figura 6.8 - Curvas das cinéticas pseudo-segunda-ordem de adsorção de benzeno para os bioadsorventes da *Moringa oleifera*: a) C1; b) C2; c) C3



Fonte: Elaboração própria

Conforme os ajustes representados, o melhor ajuste ocorreu para os carvões C2 e C3 foi o de pseudo-segunda-ordem, que além do coeficiente de correlação ser maior ($R^2 > 0,9170$), as massas adsorvidas experimentais (q_{exp}) do benzeno foram mais próximas das massas adsorvidas calculadas (q_{cal}), o que leva a acreditar que é o mecanismo químico que controla esse processo de adsorção.

De acordo com Stahelin *et al.* (2018) o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem é um modelo empírico, não apresentando um significado físico, mas nos estudos de remoção de benzeno são adequados para descrever o processo adsorptivo que controla a adsorção.

Dessa forma, com o tempo de equilíbrio definido para cada carvão, foi possível construir as isotermas de adsorção.

6.3.3 Determinação da isoterma de adsorção

Para uma melhor avaliação dos mecanismos de adsorção dos ensaios realizados, comparou-se as isotermas experimentais aos modelos teóricos. Os dados obtidos das isotermas de adsorção de benzeno foram tratados pelas linearizações dos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores obtidos nos ensaios encontram-se em detalhes no APÊNDICE L, que apresentam os valores da eficiência de remoção, massa adsorvida e concentração de equilíbrio do benzeno em função do tempo de contato dos bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*.

Na Tabela 6.2 são apresentados os parâmetros relacionados com os modelos de Langmuir e de Freundlich, obtidos a partir das isotermas de adsorção do benzeno para os carvões C1, C2 e C3.

Tabela 6.2 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para os bioadsorventes C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Modelo	Parâmetro	Tipos de carvões		
		C1	C2	C3
Langmuir	$q_{\text{máx}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	65,0661	78,8902	50,5940
	$K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0,0931	0,0684	0,0402
	R_L	0,5698	0,6104	0,5160
	R^2	0,9754	0,9848	0,9711
Freundlich	$1/n$	0,5792	0,6053	0,6154
	n	1,7397	1,6521	1,6249
	$K_F \text{ (mg.g}^{-1}\text{)(L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	6,9119	6,8377	3,1318
	R^2	0,9229	0,9927	0,9641

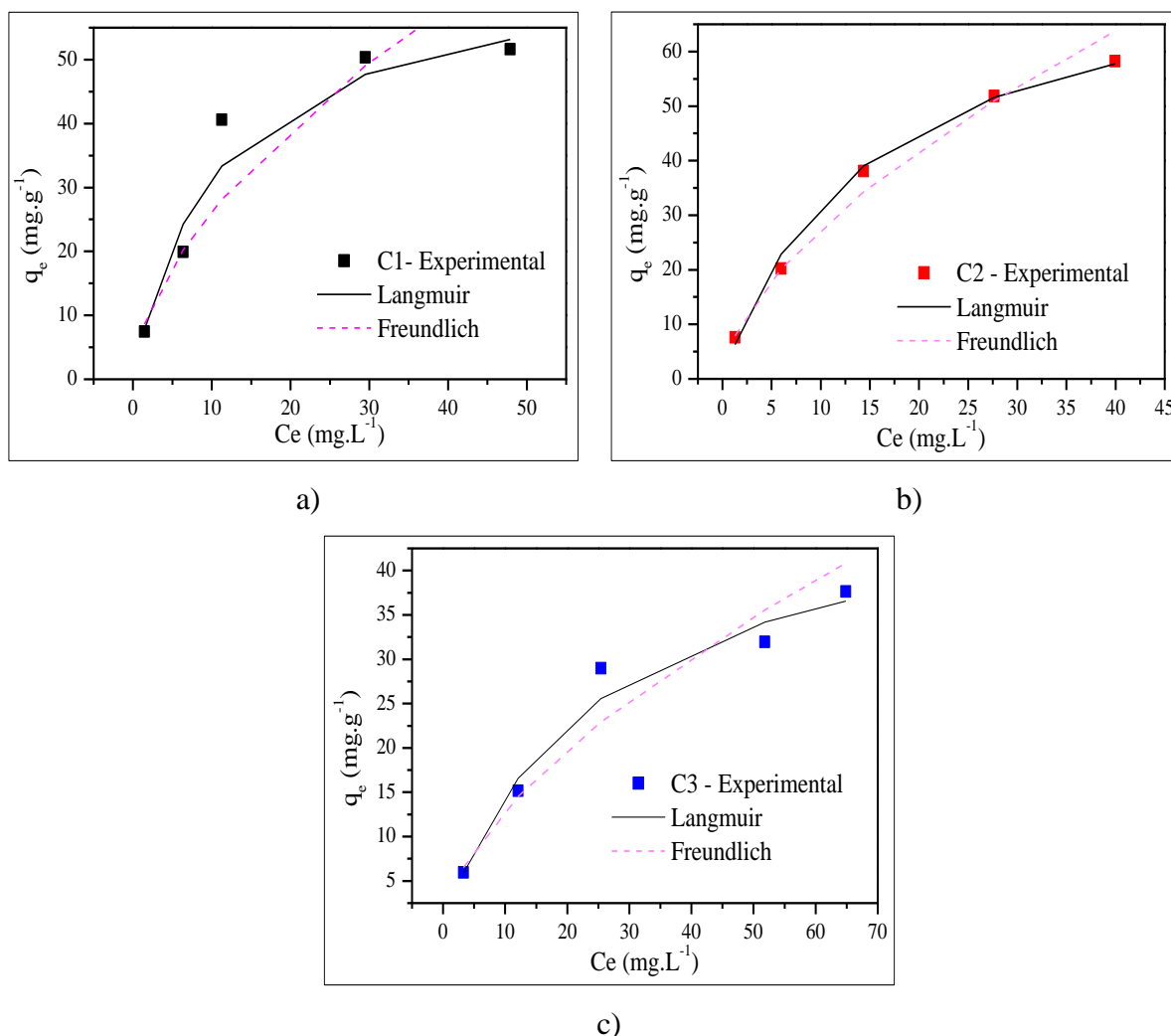
Fonte: Elaboração própria

Os parâmetros adimensionais dos modelos de Langmuir (R_L) e Freundlich (n) indicam se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável. Considerando, o parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , dos carvões C1, C2 e C3 foram de 0,5698, 0,6104 e 0,5160, respectivamente, indicando que o processo de adsorção é favorável, já que os valores obtidos ficaram na faixa de $0 < R_L < 1$.

Para o parâmetro n do modelo de Freundlich, as isotermas dos carvões C1, C2 e C3 apresentaram valores entre 1 e 10, indicando adsorção favorável, conforme pode ser observado graficamente na Figura 6.9, formulada a partir dos dados do APÊNDICE M (parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich).

Almeida *et al.* (2011) em seus estudos de remoção de BTEX em soluções aquosas utilizando carvão torta das sementes de *Moringa oleifera* apresentaram para o benzeno um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich, com uma intensidade de adsorção (n) igual a 1,97 e uma capacidade de adsorção (K_F) de 0,133.

Figura 6.9 - Modelo de Langmuir e Freundlich para os bioadsorventes da *Moringa oleifera*: a) C1; b) C2; c) C3



Fonte: Elaboração própria

Analisando os resultados obtidos dos coeficientes de correlação, observa-se que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever a adsorção de benzeno pelos carvões

C1 e C3, devido apresentar um maior valor do coeficiente de correlação. E o modelo de Freundlich apresentou um ajuste mais satisfatório para a adsorção de benzeno com carvão C2.

De acordo com Febrianto *et al.* (2009) e Araujo *et al.* (2018), o modelo de Freundlich assume que a energia superficial do adsorvente é mais forte e que a superfície do adsorvente é ocupada primeira pelo adsorvato, sendo que, a força de ligação vai diminuindo à medida da ocupação desses locais. Nesse caso, os dados cinéticos para o C2, está de acordo, pois a adsorção ocorre mais rapidamente no início do processo e diminui perto do equilíbrio.

Observa-se que a quantidade máxima de adsorção de benzeno ($q_{\text{máx}}$) do carvão tipo C1 foi de 65,07 mg.g⁻¹, sendo superior a outros tipos de carvões derivados também da *Moringa oleifera* e de outros precursores. No estudo realizado por Almeida *et al.* (2011) em seus estudos de remoção de BTEX, utilizando carvão da torta das sementes de *Moringa oleifera*, obteve para o benzeno uma quantidade máxima de adsorção de 0,336 mg.g⁻¹; no estudo de Caetano *et al.* (2018) utilizando carvão derivado da cinza de casca de arroz, obteve para o benzeno uma quantidade máxima de adsorção de 13,33 mg.g⁻¹.

Observa que as quantidades máximas de adsorção de benzeno dos carvões ativados C2 e C3 foram de 78,89 mg.g⁻¹ (representa um aumento de 21,2% de capacidade adsortiva) e 50,59 mg.g⁻¹ (representa um decréscimo de 22,2% de capacidade adsortiva), respectivamente. Isso mostra que o carvão C2 ativado quimicamente com ácido fosfórico apresentou desempenho melhor do que os carvões *in natura* (C1) e o carvão ativado com o hidróxido de amônia (C3).

6.4 Conclusão

Este estudo contribui para comprovar os efeitos adsortivos de bioadsorventes da *Moringa oleifera* obtido a partir do reaproveitamento de resíduos vegetais, o que permite apresentar novas possibilidades de remoção por adsorção de contaminantes orgânicos.

O estudo cinético para os bioadsorventes C1, C2 e C3, mostrou que a capacidade de adsorção de benzeno é muito maior para o carvão C2, o que é vantajoso, pois esta adsorção foi superior aos carvões C1 e C3. Sendo, que o tempo de equilíbrio foi semelhante no tempo de 20 minutos.

A impregnação com ácido fosfórico aumentou a capacidade adsortiva do benzeno, enquanto, a ativação com o hidróxido de amônia diminuiu, quando comparado com o carvão *in natura* C1, a ordem crescente de adsorção de benzeno foi C2>C1>C3.

Os valores das concentrações finais de benzeno, após a adsorção dos carvões C1, C2 e C3 foram superiores aos valores máximos permitidos para descarte de efluentes, conforme requisitos legais.

O melhor modelo cinético ajustado para adsorção do benzeno para o carvão C1 foi o de pseudo-primeira-ordem, apresentando coeficiente de correlação de 0,9925. E para os carvões C2 e C3 foi o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem, apresentando coeficiente de correlação de 0,9202 e 0,9170.

O modelo isotérmico de Langmuir representou satisfatoriamente os dados experimentais da adsorção de benzeno para os carvões C1 e C3 e o modelo de Freundlich para o C2, que representaram satisfatoriamente os dados experimentais da adsorção de benzeno em batelada. Esse resultado permite concluir que para adsorção, a variação de pH é uma varável importante no controle de mecanismo para esses tipos de carvões vegetais.

O melhor modelo ajustado para o C2 e C3 foi o de pseudo-segunda-ordem, que além do coeficiente de correlação ser maior de C1, a massa adsorvida experimental (q_{exp}) do benzeno foram mais próximas da massa adsorvida calculada (q_{cal}), o que pode-se acreditar que é o mecanismo químico que controla esse processo de adsorção.

A partir da elaboração dos gráficos das isotermas de Langmuir e de Freundlich para os carvões C1, C2 e C3, pode-se concluir que tais modelos forneceram valores de R_L e $1/n$, indicando que o processo de adsorção de tais carvões é favorável.

A ativação química do carvão *in natura* do carvão de *Moringa oleifera* influenciou no processo de adsorção, o que torna uma etapa fundamental para melhorar a eficiência de adsorção do benzeno em soluções aquosas.

Capítulo 7: Conclusão

7. Conclusão

Os quatro flocculantes biodegradáveis produzidos das sementes de *Moringa oleifera* EB, F1, F2 e F3, apresentaram propriedades flocculantes de misturas líquido/líquido. Em que, concentrado de proteína representado pelo F1 foi o mais eficaz na remoção de óleos e graxas, em que resultou em um efluente tratado com qualidade final exigida para o descarte.

As medidas de potencial zeta dos flocculantes biodegradáveis produzidos das sementes de *Moringa oleifera* EB, F1, F2 e F3 apresentaram valores positivos, caracterizando em flocculantes catiônicos, tornando-os competitivos com flocculantes convencionais.

O flocculante comercial foi mais eficiente do que os flocculantes naturais de concentrado de proteínas F1 e extrato bruto EB, quando se utilizou ambos nas mesmas condições de tratamento de remoção do TOG.

Os modelos obtidos para os flocculantes EB, F1 e o comercial apresentaram significância estatística, com respectivos coeficientes de correlação de 0,9928, 0,9886 e 0,9909, em que podem ser aplicados para fins de predições.

A caracterização dos carvões realizada neste trabalho foi de grande importância para melhor entender as características morfológicas e físico-químicas dos carvões do precursor da *Moringa oleifera*.

Os estudos cinéticos indicaram que o tempo de equilíbrio químico da adsorção do benzeno com os carvões C1, C2 e C3 foram semelhantes no tempo de 20 minutos, removendo respectivamente, 79,3, 84,6 e 51,6% em relação à concentração inicial. Resultando em concentração final de benzeno de 4,1, 3,1 e 9,7 mg.L⁻¹, respectivamente, que foram superiores aos valores máximos permitidos para descarte de efluentes, conforme requisitos legais.

A capacidade máxima adsorptiva do benzeno dos carvões C1, C2 e C3 foram de 65,07, 78,89 e 50,59 mg.g⁻¹, sendo superiores a outros tipos de carvões derivados também da *Moringa oleifera* e de outros precursores. Apesar de apresentarem área superficial baixas de 0,855, 1,165 e 1,098 m².g⁻¹, volume médio dos poros de 0,196, 0,268 e 0,203 cm³.g⁻¹ e diâmetros médios de 2,023, 2,598 e 2,386 nm, respectivamente.

Portanto, esta tese apresenta uma contribuição inédita, visto que analisa a viabilidade da planta *Moringa oleifera* a partir do uso das sementes para produção de flocculantes e do reaproveitamento dos resíduos vegetais para a produção de carvão, o que permite apresentar novas possibilidades de remoção de contaminantes orgânicos.

Como recomendação para estudos futuros, segue as seguintes perspectivas:

- Aplicar esta metodologia com efluente real;

- Desenvolver este estudo em escala maior, aproximando-se do comportamento da escala industrial;
- Fazer estudo de coluna leito fixo, a fim de determinar experimentalmente as curvas de rupturas, avaliando numericamente a taxa da adsorção ao longo da coluna de adsorção;
- Analisar o comportamento dos carvões em ambientes pressurizados, a fim de avaliar a solubilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

ABE, R.; OHTANI, K. An ethnobotanical study of medicinal plants and traditional therapies on Batan Island, the Philippines. **Journal Ethnopharmacol**, v. 145, n.2, p. 554-565, 2013.

ABIDIN, Z. Z.; SHAMSUDIN, N. S. M.; MADEHI, N.; SOBRI, S. Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from *Jatropha curcas* seeds for use in turbidity removal. **Industrial Crops and Products**, v. 41, n. 1, p. 319-323, 2013.

AHMADUNA, F.; PENDASHTEHA, A.; ABDULLAHA, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENIC, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

AISSE, M. M.; JÜRGENSEN, D.; REALI, M. A. P.; PENETRA, R.; FLORENCIO, L.; SOBRINHO, P. A. **Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por sistemas de flotação**. Belo Horizonte: PROSAB, 2001. v.2.

AL-GHOUTI, M. A.; AL-KAABI, M. A.; ASHFAQ, M. Y.; DA'NA, D. A. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222–239, 2019.

ALI, I.; ASSIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, n. 30, p. 170-183, 2012.

ALMEIDA, I. L. S.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; ALVES, M. I. R.; CARVALHO, B. G.; COELHO, N. M. Removal of BTEX from aqueous solution using *Moringa oleifera* seed cake. **Environmental Technology**, v. 33, p. 1299-1305, 2011.

ALMEIDA, T. H.; SARDELA, M.; ROCCOLAHR, F. A. X-ray diffraction on aged Brazilian wood species. **Materials Science and Engineering**, v. 246, p. 96-103, 2019.

AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. Destabilisation of oil–water emulsions and separation by dissolved air flotation. **Water Research**, v. 36, n. 6, p. 1503-1512, 2002.

ALSHARAA, A.; BASHEER, C.; ADIO, S. O.; ALHOOSHANI, K.; LEE, H. K. Removal of haloethers, trihalomethanes and haloketones from water using *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 11, p. 2609-2618, 2016.

AL-ZOUBI, H.; IBRAHIM, K. A.; ABU-SBEIH, K. A. Removal of heavy metals from wastewater by economical polymeric collectors using dissolved air flotation process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 19-27, 2015.

AMARAL FILHO, J.; AZEVEDO, A.; ETCHEPARE, R.; RUBIO, J. Removal of sulfate ions by dissolved air flotation (DAF) following precipitation and flocculation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 149, p. 1-8, 2016.

AMARAL; P. A. P.; CORAL, L. A.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; BELLI, T. J.; LAPOLLI, F. R. Association of dissolved air flotation (DAF) with microfiltration for cyanobacterial removal in water supply. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 1664-1671, 2012.

ANP – Agência Nacional de Petróleo: **boletim mensal de produção de petróleo**. Serviço de Informação ao Cidadão da Petrobras. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 20 de setembro de 2019.

ARAKAWA, T.; TIMASHEFF, S. N. Preferential Interactions of Proteins with salts in concentrated solutions. **Biochemistry Journal**, v. 21, p. 6542-6552, 1982.

ARAÚJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; ALMEIDA, I. L. S.; REZENDE, H. C.; SEGATELLI, M.; TARLEY, C. R. T.; N. M. M. Coelho; ASSUNÇÃO, R. N. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science and Technology**, v. 62, p. 2198, 2010.

ARAUJO, L. A.; BEZERRA, C. O.; CUSIOLI, L. F.; SILVA, M. F.; NISHI, L.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. *Moringa oleifera* biomass residue for the removal of pharmaceuticals from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7192-7199, 2018.

ASSUNÇÃO, M. V. D.; VIEIRA, M. M.; ALMEIDA, M. R. Fatores influenciadores na produção indesejada da água produzida de petróleo: um estudo na bacia potiguar/Brasil. **Holos**, v. 2, p. 146-160, 2018.

ASTM 1755-01. **Standard test method for ash in biomass**. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, 2015.

ASTM E 871-82. **Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels**. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, 2006.

ASTM E 872-82. **Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels**. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, 2013.

AZEVEDO, A.; OLIVEIRA, H. A.; RUBIO, J. Treatment and water reuse of lead-zinc sulphide ore mill wastewaters by high rate dissolved air flotation. **Minerals Engineering**, v. 127, p. 114-121, 2018.

AZIZ, N. A. A.; JAYASURIYA, N.; FAN, L. Adsorption Study on *Moringa oleifera* Seeds and Musa Cavendish as Natural Water Purification Agents for Removal of Lead, Nickel and Cadmium from Drinking Water. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, 2016.

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

BAPTISTA, A. T. A.; SILVA, M. O.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; VIEIRA, A. M. S. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 114-124, 2017.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2010.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Coagulation-flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: Optimization studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, n. 1-3, p. 205-212, 2007.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, n. 40, p. 145-149, 2002.

BOUR, S.; VISENTIN, V.; PRÉVOT, D. Effects of oral administration of benzylamine on glucose tolerance and lipid metabolism in rats. **Journal Physiol Biochem**, v. 61, n. 2, p. 371-379, 2005.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 393 de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de agosto de 2007, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 de maio de 2011, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. **Padrão de Potabilidade**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.

BRASIL. Presidência da República. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 de agosto de 2010.

BRASIL. Presidência da República. Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 de setembro de 1981.

BRILHANTE, R. S. N.; SALES, J. A.; PEREIRA, V. S.; BRANCO, D. de S. C. M. C.; CORDEIRO, R. de A.; SAMPAIO, C. M. de S.; PAIVA, M. de A. N.; SANTOS, J. B. F. dos; SIDRIM, J. J. C.; ROCHA, M. F. G. Research advances on the multiple uses of : A sustainable alternative for socially neglected population. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 10, n. 7, p. 621–630, 2017.

CAETANO, M. O.; KIELING, A. G.; RAIMONDI, R. L.; GOMES, L. P.; SCHNEIDER, I. A. H. Ecotoxicity tests with *Allium cepa* to determine the efficiency of rice husk ash in the treatment of groundwater contaminated with benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1, p. 1-10, 2018.

CAGNETTA, C.; SAERENS, B.; MEERBURG, F. A.; DECRU, S. O.; BROEDERS, E.; MENKVELD, W.; VANDEKERCKHOVE, T. G.; VRIEZE, J.; VLAEMINCK, S. E.; VERLIEFDE, A.R.; GUSSEME, B.; WEEMAES, M.; RABAEY, KORNEEL. High-rate activated sludge systems combined with dissolved air flotation enable effective organics removal and recovery. **Bioresource Technology**, v. 291, p. 121-130, 2019.

CAMPOS, A. M. A.; NOVACK, K. M.; ASSIS, P. S. Potencial utilization of the husk from moringa oleifera seed in blast furnace injection. **Indian Journal of Applied Research**, v. 8, p. 38-39, 2018.

CARONI, A.L.P.F.; LIMA, C. R. M.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, p. 182-191, 2009.

CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, p. 384-406, 2014.

CHOUDHARY, M.; NEOGI, S. A natural coagulant protein from *Moringa oleifera*: isolation, characterization, and potential use for water treatment. **Materials Research Express**, v. 4, n.10, p. 714-724, 2017.

CLAUDINO, A.; SOAREA, J. L.; MOREIRA, R. F.; JOSÉ, H. J. Adsorption Equilibrium and Breakthrough Analysis for NO Adsorption on Activated Carbons at Low Temperatures. **Carbon**, v. 42, p. 1483-1490, 2004.

CORTEZ, L. B.; PEREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D.; JORDAN, R. A.; MESA, H. R. M. PROCESSAMENTO DE CASCA E FIBRA DE COCO VERDE POR CARBONIZAÇÃO PARA AGREGAÇÃO DE VALOR. **BioEng**, v.3, n.1, p.21-30, 2009.

COSTA, G. H. G.; FREITA, C. M. DE; MENDES, F. QUINTINO; MUTTON, M. J. R. Extrato de sementes de moringa como floculante de caldo de cana de açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 10, p.1794-1798, 2016.

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; SILVA, V.P. Licenciamento ambiental onshore no Rio Grande do Norte: uma análise do descarte da água produzida em relatório de controles ambientais. **Licenciamento ambiental onshore: limites e otimização**. Natal: IFRN, 2009, p. 89-114.

DANISHA, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1-21, 2018.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RIMA, 2005.

DING, S. Y.; WANG, W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p.548-568, 2012.

ECHCHELH, A.; HESS, T.; SAKRABANI, R.; PAZ, J. M.; VISCONTI, F. Assessing the environmental sustainability of irrigation with oil and gas produced water in drylands. **Agricultural Water Management**, v. 223, p. 56-69, 2019.

FAKHRU'L-RAZIA, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009.

FATOMBI, J.; LARTIGES, B.; AMINOU, T.; ODILE, B.; CAILLET, C. A natural coagulant protein from copra (*Cocos nucifera*): Isolation, characterization, and potential for water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 116. p. 35-40, 2013.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, JU, YI-HSU; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, P. M. P.; FARIAS, D. F.; OLIVEIRA, J. T. de A.; CARVALHO, A. de F. U. *Moringa oleifera*: compostos bioativos e potencial nutricional. **Revista Nutricional**, v. 21, n. 4, p. 431-437, 2008.

FOLKARD, G.; SUTHERLAND, J. *Moringa oleifera*: un árbol con enormes potencialidades. Agroforesteria en las Américas, v.5, n.19, p.23-27, 1998. Tradução de: **Agroforestry Today**, v. 8, n. 3, p. 5-8, 1996.

FREIRE, J. E. C.; VASCONCELOS, I. M.; MORENO, F. B. M. B.; BATISTA, A. B.; LOBO, M.D.P.; PEREIRA, M. L.; LIMA, J. P. M. S.; ALMEIDA, R. V. M.; SOUSA, A. J. S.; MONTEIRO-MOREIRA, A. C. O.; OLIVEIRA, J. T. A.; GRANGEIRO, T. B. Mo-CBP3, an antifungal chitin-binding protein from *Moringa oleifera* seeds, is a member of the 2S albumin family. **PLOS One**, v. 10, n. 3, 2015.

FRIGHETTO, R. T. S.; FRIGHETTO, N.; SCHNEIDER, R. P.; FERNANDES LIMA, P. C. O Potencial da Espécie *Moringa oleifera* (Moringaceae). I. A Planta como Fonte de

Coagulante Natural no Saneamento de Águas e como Suplemento Alimentar. **Revista Fitos**, n. 2, 2007.

GARCÍA, P. G. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.

GARRIDO, J. W. A. **Utilização da técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido para remoção de óleos e graxas da água produzida com a mistura de floculantes natural e comerciais**. 2015. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

GHEBREMICHAEL, K. A.; GUNARATNA, K. R.; HENRIKSSON, H.; BRUMER H.; DALHAMMAR, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. **Water Research**, v. 39, p. 2338-2344, 2005.

GONDIM, T. A.; GUEDES, J. A.; RIBEIRO, L. P.; LOPES, G. S.; MATOS, W. O. Optimization of a cloud point extraction procedure with response surface methodology for the quantification of dissolved iron in produced water from the petroleum industry using FAAS. **Marine pollution bulletin**, v. 114, n. 2, p. 786-791, 2017.

GUALBERTO, A. F.; FERRARI, G. M.; ABREU, K. M. P.; PRETO, B. DE L.; FERRARI, J. L. Características, propriedades e potencialidades da moringa (*Moringa oleifera* Lam.): Aspectos agroecológicos. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 9, n. 5, p. 19-25, 2014.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 5, p. 212-223, 1966.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

JANSSENS, K.; NOLF, W. D.; SNICKT, G. V. D.; VINCZE, L.; VEKEMANS, B.; TERZANO, R.; BRENKER, F. E. Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 6, p. 464-478, 2010.

JESUS, A. R. de; MARQUES, N. da S.; SALVI, E. J. N. R.; TUYUTY, P. L. M.; PEREIRA, S. A. **Cultivo da *Moringa oleifera***. Instituto Euvaldo Lodi – IEL/BA, 2013, 23p.

JESUS, F. A.; SILVA, J. V.; SANTOS, T. M.; SILVA, M. S.; ARAGÃO, M. G. B.; SILVA, G. F. An evaluation of different preparation methods of the *M. Oleifera*-based natural coagulating agent in the treatment of produced water from petroleum. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 2, p. 221-228, 2019.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F. CONTRERAS, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, 2018.

KACAN, E. Optimum BET surface areas for activated carbon produced from textile sewage sludges and its application as dye removal. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 116-123, 2016.

KASOLO, J. N; BIMENYA, G. S; OJOK, L.; OCHIENG, J.; OGWAL-OKENG, J.W. Phytochemicals and uses of *Moringa oleifera* leaves in Ugandan rural communities. **Journal of medicinal plant research**, v. 4, n. 9, p. 753-757, 2010.

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.; ASMA, M.; ABDUL, G. L. A; THAMER, A. M.; AZNI, I.; AHMAD, J.; KHOR, B. C.; SULEYMAN, A. M. Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1455-1460, 2006.

KUMARI, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, P.; SRIVASTAVA, M.M. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: removal and recovery of arsenic from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 3, p. 131-139, 2005.

LÊDO, P. G. S.; LIMA, R. F. S.; PAULO, J. B. A. Efficiency of aluminium sulphate and *Moringa oleifera* seeds as coagulants for the clarification of water. **Land Contamination & Reclamation**, v.18, p.57-64, 2010.

LI, L.; LIU, S.; LIU, J. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 683-690, 2011.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CALO, J. M.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES SOLANO, A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. **Carbon**, v. 45, n. 13, p. 2529-2536, 2007.

MADRONA, G. S.; SCAPIM, M. R. S.; TONON, L. A. C.; REIS, M. H. M.; PARAISO, C. M.; BERGAMASCO, R. Use of *Moringa oleifera* in a Combined Coagulation-Filtration Process for Water Treatment. **Chemical Engineering Transactions**, v. 1, p. 1195-1200, 2017.

MADRONA, G. S.; SEOLIN, V. J.; BERGAMASCO, R.; KLEN, M. R. F. The potential of different saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 9, p. 1-10, 2011.

MAGALHÃES, E. R. B. **Estratégias de tratamentos e aplicações para a água produzida utilizando um efluente sintético**. 2018. 128f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.

MARICHELVAM, M. K.; AZHAGURAJAN, A. Removal of mercury from effluent solution by using banana corm and neem leaves activated charcoal. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 360-365, 2018.

MARTÍNEZ, M. L.; TORRES, M. M.; GUZMÁN, C. A.; MAESTRI, D. M. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 1, 2006.

MATTSON, J. S.; MARK, H. B.; MALBIN, M. D.; WEBER, W. J.; CRITTENDEN, J. C. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, p. 116-130, 1969.

McKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. adsorption of dyes on chitin. i. equilibrium studies. **Jornal of Applied Polym Polymer Science**, v. 27, p.3043-3057, 1982.

MEDEIROS, A. F.; COSTA, I. DE S.; CARVALHO, F. M. C. DE; KIYOTA, S.; SOUZA, B. B. P. DE; SIFUENTES, D. N.; SERQUIZ, R. P.; MACIEL, B. L. L.; UCHÔA, A. F.; SANTOS, E. A. DOS; MORAIS, A. H. DE A. Biochemical characterisation of a Kunitz-type inhibitor from *Tamarindus indica* L. seeds and its efficacy in reducing plasma leptin in an experimental model of obesity. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 334-348, 2018.

MENESES, A. C. M. A. de; WEBER, O. B.; CRISOSTOMO, L. A.; ANDRADE, D. J. Atributos biológicos do solo em oleaginosas irrigadas com água produzida em campos petrolíferos no Semi-Árido. **Revista de Ciências Agrônômica**, v. 48, n. 2, p. 231-241, 2017.

MICKOVA, I. L. Advanced Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment Part I: Electrocoagulation. *American Scientific Research Journal for Engineering*, **Technology and Sciences**, v. 14, n. 2, 2015.

MOHAMAD, N. N.; LAU, L. C.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 1, p. 658–666, 2013.

MOHAMMED, J.; NASRI, N. S.; ZAINI, M. A. A.; HAMZA, U. D.; ANI, F. N. Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.102, p. 245-255, 2015.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U.; BRICKA, M.; SMITH, F.; YANCEY, B.; MOHAMMAD, J.; STEELE, P. H.; FRANCO, M. F. A.; SERRANO, V. G.; GONG, H. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 1, p. 57-73, 2007.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbono materials, **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013.

NAKATA, Y., SUZUKI, M.; OKUTAMI, T. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. **Nippon Seramikkusu Kyokai Gaku-jutsu Ronbunshi**, v. 97, p. 842-849, 1989.

NARDI, I. R. D.; FUZI, T. P.; NERY, V. D. Performance evaluation and operating strategies of dissolved-air flotation system treating poultry slaughterhouse wastewater. **Resources Conservation and Recycling**, v. 52, p.533–544, 2008.

NASCIMENTO, A. R.; ZIOLLI, R. L.; ARARUN JÚNIOR, J. T.; PIRES, C. S.; SILVA, T. B. Avaliação do desempenho analítico do método de determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) por detecção no infravermelho. **Eclética Química**, v. 33, n. 1, p. 35-42, 2008.

NASCIMENTO, P. F. P.; SOUSA, J. F.; OLIVEIRA, J. A.; POSSA, R. D.; SANTOS, L. S.; CARVALHO, F. C. RUIZ, J. A. C.; PEDROZA, M. M.; BEZERRA, M. B. D.. Wood sawdust and sewage sludge pyrolysis chars for CO₂ adsorption using a magnetic suspension balance. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 2148-2155, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NDABIGENGESERE A., NARASIAH, S. K., TALBOT B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleiferaseeds*. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781-791, 1998.

NOGUEIRA, M. W. **O uso do carvão ativado produzido a partir da casca da *Moringa oleifera*, como adsorvente na remoção de metais pesados presentes na água**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG.

NORDMARK, B. A.; PRZYBYCIEN, T. M.; TILTON, R. D. Comparative coagulation performance study of *Moringa oleifera* cationic protein fractions with varying water hardness. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4690-4698, 2016.

O'MÉLIA, C. R. **Coagulation and flocculation in physicochemical process for water quality control**. Interscience, p. 61-107, 1972.

OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3373-3378, 1999.

OXENFORD, J. L.; LYKINS, W. Jr. Conference summary: Practical aspects of the design and use of GAC. **Jornal American Water Woorks association**, p. 58-64, 1991.

PAES, J. B.; LIMA, C. R. de; OLIVEIRA, E. de; SANTOS, H. C. M. dos. Rendimento e caracterização do carvão vegetal de três espécies de ocorrência no semiárido brasileiro, **Ciência da Madeira**, v. 03, n. 1, p. 01-10, 2012.

PANDEY, K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1969–1975, 1999.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 2 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PEREIRA, F. S. G.; GALVÃO, C. C.; LIMA, V. F.; ROCHA, M. F. A.; SCHULER, A. R. P.; SILVA, V. L. DA; LIMA FILHO, N. M. The versatility of the *Moringa oleifera* oil in sustainable applications. **Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 93, n. 6, 2016.

PETERSEN, H. H.; PETERSEN, T. B.; ENEMARK, H. L.; OLSEN, A.; DALSGAARD, A. Removal of *Cryptosporidium parvum* oocysts in low quality water using *Moringa oleifera* seed extract as coagulant. **Food and Waterborne Parasitology**, v.3, p. 1-8, 2016.

PETROBRAS. **Sustentabilidade 2018**. Disponível em:<
<http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/meio-ambiente/recursos-hidricos/>>. Acesso em: 19 de agosto de 2019.

POLLARD, S. J. T.; THOMPSON, F. E.; MCCONNACHIE, G. Microporous carbons from *Moringa oleifera* husks for water purification in less developed countries. **Water Research**, v. 29, n. 1, p. 337-347, 1995.

POPA, N.; VISA, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, v. 28, n. 8, p. 1866-1876, 2017.

POPOOLA, J. O; OBEMBE, O. O. Local knowledge, use pattern and geographical distribution of *Moringa oleifera* Lam. (Moringaceae) in Nigeria. **Jounal Ethnopharmacol**, v. 150, n. 2, p. 682-691, 2013.

PRAHAS, D. KARTIKA, Y. INDRASWATI, N. ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v.140, p. 32-42, 2008.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T; MKANDAWIRE, T; EDMONDSON, A. S.; O'NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of

drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p. 798-805, 2010.

RAHMAN, A.; HANGO, H. J.; DANIEL, L. S.; VEIKKO, U.; JAIME, S. J.; BHASKARUNI, S.V.H.S.; JONNALAGADDA, S. B. Chemical preparation of activated carbon from *Acacia erioloba* seed pods using H₂SO₄ as impregnating agent for water treatment: An environmentally benevolent approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 76-89, 2019.

RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, R. C. G.; SILVA, A. L. F. **Emulsões do Tipo Água-em-Óleo no Processamento Primário de Petróleo**. CENPES/PDP/TPAP – Escola de Ciências e Tecnologias, Universidade Petrobras. Rio de Janeiro: E&P, 2006, p. 41.

RAMON, M. V. L.; STOECKLI, F.; MORENO CASTILLA, C.; CARASCO MARÍN, F. On the Characterization of Acid and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

RANDRIAMBOAVONJY, J. I.; RIO, M.; PACAUD, P.; LOIRAND, G. TESSE, A. *Moringa oleifera* Seeds Attenuate Vascular Oxidative and Nitrosative Stresses in Spontaneously Hypertensive Rats. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2017, 2017.

RANGEL, M. S. A. ***Moringa oleifera*: uma planta de uso múltiplo**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros. 1999. 41p.

RAO, K. S. V. K.; NAIDU, B.V. K.; SUBHA, M. C. S.; SAIRAM, M.; AMINABHAVI, T. M. Novel chitosan-based pH-sensitive interpenetrating network microgels for the controlled release of cefadroxil. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 3, p. 333–344, 2006.

RAO, K. S. V. K.; VIJAYA, K. N. B.; SUBHA, M. C. S.; KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 99-104, 2001.

REGALBUTO, J. R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago, 2004.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76, n. 77, p. 271-294, 1998.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. Jhon Wiley & sons, New York, 1984.

SAIDUR, R. A.; DERMIBAS, E. A.; HOSSA, M. S.; MEKHILEF, S. A review on biomass as a fuel for boilers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.

SANTIAGO, A. R.; ANDRADE, A. M. de. Carbonização de Resíduos do Processamento Mecânico da Madeira de Eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 1, p. 1-7, 2015.

SANTOS, J. K.; LARTIGES, B.; AMINOU, T.; BARRES, O.; CAILLET, C. A natural coagulant protein from copra (*Cocos nucifera*): isolation characterization, and potential for water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 35-40, 2013.

SANTOS, T. M.; PEREIRA, D. F.; SANTANA, C. R.; SILVA, G. F. da. Estudo do tratamento físico químico da água produzida utilizando *Moringa oleifera* Lam em comparação ao sulfato de alumínio. **Exacta**, v. 9, n. 3, p. 317-321, 2011.

SCHOENHALS, M.; SENA, R. F.; JOSÉ, H. J. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 3, n. 2, p. 5-24, 2006.

SCOPES, R. K. **Techniques for Protein Purification, in Techniques in the Life Sciences**, BS 102 Supplement, Elsevier/North Holland, Amsterdam, 1-46, 1987.

SILVA, J. E.; CALIXTO, G. Q.; ALMEIDA, C. C.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, R. M. Energy potential and thermogravimetric study of

pyrolysis kinetics of biomass wastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, p. 1-9, 2019.

SOLANA, M. A. V.; GARCIA, V. Y. M; VALENCIA, A. T.; ARENAS, G. G.; PACHECO, J. S.; ROMERO, J. J. A.; CAMPOS, E. S. Nutritional Content and Elemental and Phytochemical Analyses of *Moringa oleifera* Grown in Mexico. **Journal of Chemistry**, p. 1-9, 2015.

STAHELIN, P. M.; VALÉRIO, A.; SOUZA, S. M. A. G.; SILVA, A.; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process. **Fuel**, v. 231, p. 45-52, 2018.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual**. Part-1. Produced Water Treating Systems. 2011. 134p.

STOFELA, S. K. F.; ANDRADE, J. R.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of benzene, toluene, and xylene (BTX) from binary aqueous solutions using commercial organoclay. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 95, p. 1034-1044, 2017.

TESSELE, F.; ROSA, J. J.; RUBIO, J. **Os avanços da flotação no tratamento de águas, esgotos e efluentes – parte I: fundamentos e mecanismos**. Saneamento Ambiental, n. 102, p. 30-36, 2004.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2004.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.), **Scientia Agraria**, v. 2, n. 1-2, 2001.

ULLAH, A.; MARIUTTI, R.B.; MASOOD, R.; CARUSO, I. P.; COSTA, G. H. G.; FREITA, C. M. de; SANTOS, C. R.; ZANPHORLIN, L. M.; MUTTON, M. J. R.; MURAKAMI, M. T.; ARNI, R. K. Crystal structure of mature 2S albumin from *Moringa oleifera* seeds. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 468, p. 365-371, 2015.

VALE, A. T.; DIAS, I. S.; SANTANA, M. A. E. Relações entre propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies de cerrado. **Ciência Florestal**, v. 20, n. 1, p. 137-145, 2010.

VEIL, J. A. **Produced water management options and technologies**. New York: Springer, 2011. p. 537-571.

VERSIANI, L. C. F. 2008. 96f. **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleifera***. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG.

VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; BERGAMASCO, R. **Estudo do potencial da semente de *Moringa oleifera* como coagulante/floculante para o reuso de águas residuárias**. Revista Águas Subterrâneas, p. 1-16, 2008.

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato (Novo Hamburgo)**, v. 16, p. 167, 2015.

WALTON, J. R. Chronic aluminum intake causes alzheimer's disease: applying sir Austin bradford hill's causality criteria. **Journal of Alzheimer's Disease**, v. 40, p. 765–838, 2014.

WARHURST, A. M.; RAGGETT, S. L.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T.; CHIPOFYA, V.; CODD, G. A. Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*. **The Science of the Total Environment**, v. 207, p. 207-211, 1997.

WERNER, E. de M.; BACARJI, A. G.; HALL, R. J. Produção mais limpa: conceitos e definições metodológicas. **Revista Ingepro: Inovação, Gestão e Produção**, v. 3, p. 46-58, 2011.

WILKS INTERPRISE, INC. **InfraCal® TOG/TPH Analyser Model HATR-T2 and CH**. User's Guide. Rev. 4.6, 2013.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

XUE, F.; TANG, B.; BIN, L.; YE, J.; HUANG, S.; FU, F.; CUI, JIAO. Residual micro organic pollutants and their biotoxicity of the effluent from the typical textile wastewater treatment plants at Pearl River Delta. **Science of The Total Environment**, v. 657, p. 696-703, 2019.

XUE, J.; ZHONG, H.; WANG, S. Removal of sodium oleate from synthetic manganese leaching solution by coagulation-dissolved air flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 1-8, 2019.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. **Renew Sustain Energy Ver**, n. 46, p. 218-235, 2015.

YAKOUT, S. M.; HASSAN, M. R.; ABDELTAWAB, A. A.; ALY, M. I. Sono-sorption efficiencies and equilibrium removal of triphenylmethane (crystal violet) dye from aqueous solution by activated charcoal. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 124-131, 2019.

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

ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; ZHANG, B.; LIU, B. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, p. 7-19, 2016.

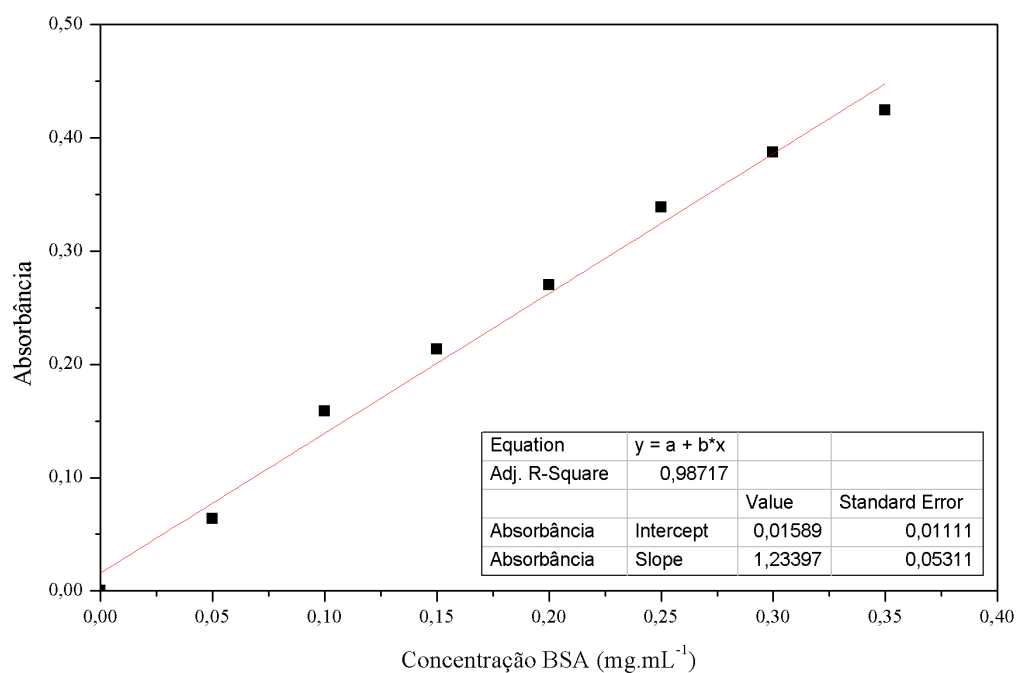
ZOUBOULIS, A. I.; AVRANAS, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 172, n. 1-3, p. 153-161, 2000.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Equação para determinação das concentrações proteicas

Relação com concentrações proteicas BSA e absorvância

Concentração BSA (mg·mL ⁻¹)	Absorvância 1	Absorvância 2	Absorvância 3	Absorvância Média
0	0,000	0,000	0,000	0,000
0,05	0,062	0,072	0,057	0,064
0,1	0,158	0,161	0,156	0,158
0,15	0,201	0,209	0,229	0,213
0,2	0,267	0,266	0,277	0,270
0,25	0,327	0,335	0,354	0,339
0,3	0,401	0,384	0,376	0,387
0,35	0,419	0,449	0,404	0,424



Equação para determinação da concentração proteica.

APÊNDICE B – Água produzida sintética bruta e tratada com a técnica combinada
floculação/flotação por ar dissolvido



a)

b)

a) Água produzida sintética bruta com TOG \approx 130 mg.L e b) água produzida após o
tratamento com TOG $<$ 20 mg.L.

APÊNDICE C - Medições da concentração de proteínas dos flocculantes EB, F1, F2 e F3 das sementes de *Moringa oleifera*

Floculante	Extrato	F1	F2	F3
Concentração de proteínas (mg.L ⁻¹)	1520,00	641,23	407,69	132,17
	1837,00	601,36	436,87	146,76
	1543,00	709,97	539,79	121,64

APÊNDICE D - Medições de potencial zeta em quintuplicata dos flocculantes EB, F1, F2 e F3 das sementes de *Moringa oleifera*

EB			
Run	Mobility	Zeta Potential (mV)	Rel. Residual
1	0.81	10.33	0.0098
2	0.68	8.77	0.0199
3	1.04	13.26	0.0131
4	0.74	9.53	0.0151
5	0.77	9.81	0.0215
Mean	0.81	10.34	0.0159
Std. Error	0.06	0.77	0.0022
Combined	0.78	9.96	0.0075

F1			
Run	Mobility	Zeta Potential (mV)	Rel. Residual
1	0.75	9.56	0.0253
2	1.15	14.71	0.0242
3	0.94	12.06	0.0155
4	0.93	11.89	0.0233
5	1.11	14.25	0.0177
Mean	0.98	12.50	0.0212
Std. Error	0.07	0.93	0.0019
Combined	0.95	12.12	0.0117

F2			
Run	Mobility	Zeta Potential (mV)	Rel. Residual
1	0.92	11.77	0.0259
2	0.84	10.80	0.0140
3	0.75	9.60	0.0166
4	0.75	9.66	0.0125
5	1.20	15.41	0.0196
Mean	0.89	11.45	0.0177
Std. Error	0.08	1.07	0.0024
Combined	0.87	11.14	0.0101

F3			
Run	Mobility	Zeta Potential (mV)	Rel. Residual
1	0.73	9.31	0.0127
2	1.01	12.87	0.0138
3	0.89	11.40	0.0161
4	0.74	9.45	0.0118
5	0.81	10.34	0.0144
Mean	0.83	10.67	0.0138
Std. Error	0.05	0.66	0.0007
Combined	0.82	10.55	0.0058

APÊNDICE E – Resultados dos valores de TOG's iniciais e finais da água produzida sintética para as diferentes concentrações de flocculantes EB, F1, F2 e F3 da *Moringa oleifera*

- Concentração: 0,0 mg.L⁻¹

Água Produzida Bruta			Água Produzida Tratada			η _{TOG} (%)
TOG 1 (mg.L)	TOG 2 (mg.L)	TOGi (mg.L)	TOG 1 (mg.L)	TOG 2 (mg.L)	TOGf (mg.L)	
135	134	134,5	63	65	64,0	52,4%

- Concentração: 4,0 mg.L⁻¹

Floculante	Água Produzida Bruta			Água Produzida Tratada			η _{TOG} (%)
	TOG 1 (mg.L ⁻¹)	TOG 2 (mg.L ⁻¹)	TOGi (mg.L ⁻¹)	TOG 1 (mg.L ⁻¹)	TOG 2 (mg.L ⁻¹)	TOGf (mg.L ⁻¹)	
Extrato	144	146	145,0	54	53	53,5	63,1
F1	147	144	145,5	26	28	27,0	81,4
F2	115	118	116,5	31	32	31,5	73,0
F3	113	115	114,0	35	38	36,5	68,0

- Concentração: 10,5 mg.L⁻¹

Floculante	Água Produzida Bruta			Água Produzida Tratada			η _{TOG} (%)
	TOG 1 (mg.L ⁻¹)	TOG 2 (mg.L ⁻¹)	TOGi (mg.L ⁻¹)	TOG 1 (mg.L ⁻¹)	TOG 2 (mg.L ⁻¹)	TOGf (mg.L ⁻¹)	
Extrato	144	146	145,0	52	52	52,0	64,1
F1	147	144	145,5	24	24	24,0	83,5
F2	115	118	116,5	31	31	31,0	73,4
F3	113	115	114,0	36	34	35,0	69,3

- Concentração: 17,0 mg.L⁻¹

Floculante	Água Produzida Bruta			Água Produzida Tratada			η _{TOG} (%)
	TOG 1 (mg.L ⁻¹)	TOG 2 (mg.L ⁻¹)	TOGi (mg.L ⁻¹)	TOG 1 (mg.L ⁻¹)	TOG 2 (mg.L ⁻¹)	TOGf (mg.L ⁻¹)	
Extrato	144	146	145,0	55	55	55,0	62,1
F1	147	144	145,5	21	22	21,5	85,2
F2	118	115	116,5	32	35	33,5	71,2
F3	113	115	114,0	29	31	30,0	73,7

APÊNDICE F - Resultados dos valores de TOG's iniciais da água produzida sintética para o planejamento composto central

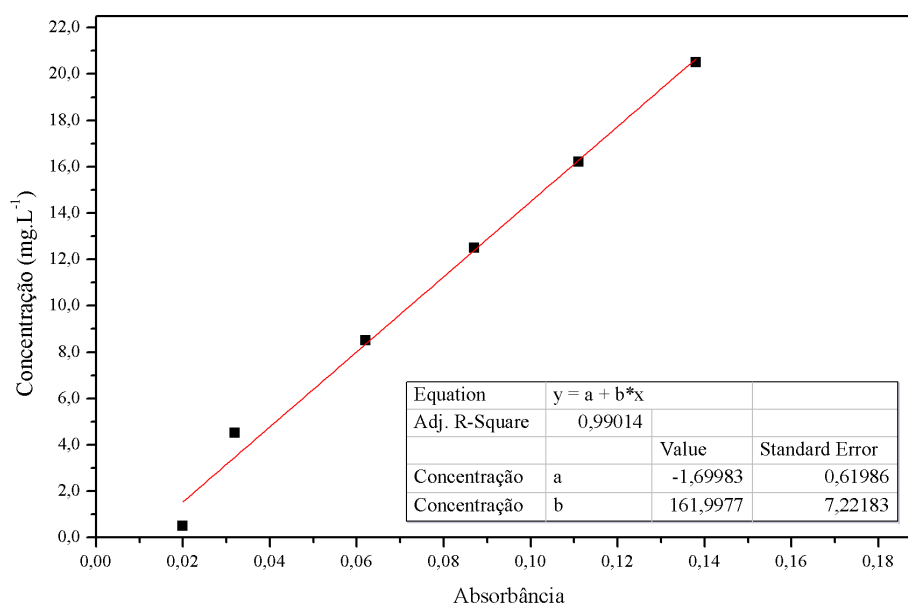
TOG 1 (mg.L⁻¹)	TOG 2 (mg.L⁻¹)	Média (mg.L⁻¹)
145	145	145,0
120	120	120,0
129	130	129,5
123	121	122,0
144	149	146,5
135	135	135,0
125	125	125,0
131	131	131,0
149	146	147,5
108	122	115,0
134	137	135,5

APÊNDICE G – Equação para a determinação da concentração de benzeno com absorvância para os estudos de massa e cinéticos dos carvões C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Relação da concentração padrão de benzeno e absorvância para estudo cinético

Concentração (mg·mL ⁻¹)	Absorvância 1	Absorvância 2	Absorvância média
0,5	0,016	0,024	0,020
4,5	0,032	0,033	0,032
8,5	0,061	0,064	0,062
12,5	0,089	0,086	0,087
16,2	0,120	0,102	0,111
20,5	0,159	0,117	0,138
Limite de detecção: 0,038		Limite de quantificação: 0,114	

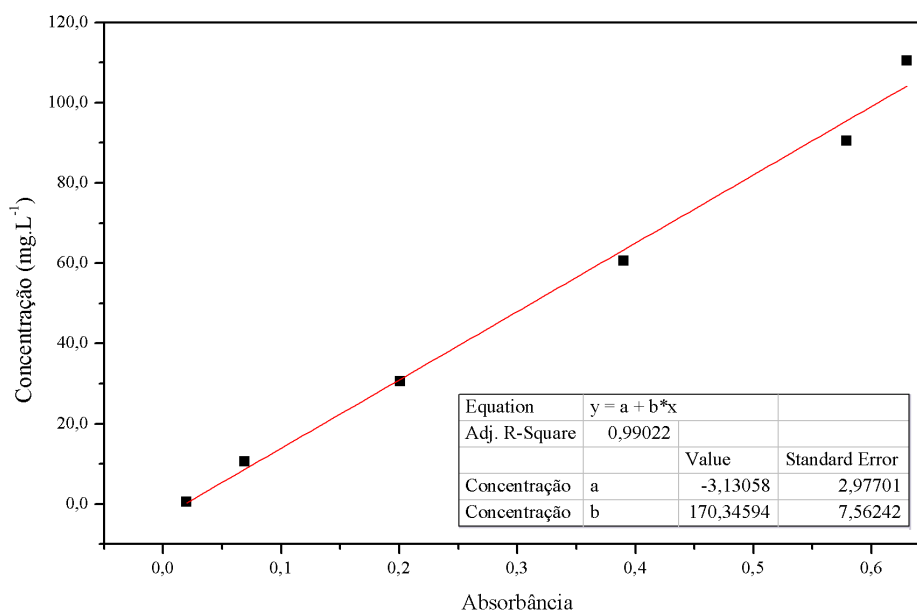
Equação para quantificação do benzeno no estudo cinético



APÊNDICE H – Equação para a determinação da concentração de benzeno com absorvância para os estudos de equilíbrios dos carvões C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera*

Relação da concentração padrão de benzeno e absorvância para estudo de equilíbrio

Concentração (mg·mL ⁻¹)	Absorvância 1	Absorvância 2	Absorvância média
0,5	0,016	0,024	0,020
10,5	0,060	0,079	0,069
30,5	0,115	0,287	0,201
60,5	0,335	0,446	0,39
90,5	0,535	0,624	0,579
110,5	0,660	0,600	0,630
Limite de detecção: 0,192		Limite de quantificação: 0,581	



Equação para quantificação do benzeno no estudo de equilíbrio.

APÊNDICE I - Valores das concentrações de equilíbrios e das eficiências de remoção de benzeno em função da massa dos carvões C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera* para o estudo de massa

Massa (g)			Concentração final benzeno (mg.L ⁻¹)			Remoção (%)		
C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
0,0122	0,0141	0,0143	15,19	14,18	17,64	24,04	29,12	11,79
0,0200	0,0214	0,0221	13,91	12,62	15,88	30,46	36,89	20,61
0,0326	0,0303	0,0319	12,51	11,05	13,57	37,47	44,73	32,15
0,0409	0,0414	0,0414	10,29	9,31	13,43	48,55	53,43	32,84
0,0627	0,0603	0,0614	7,00	4,61	10,99	65,00	76,97	45,05

APÊNDICE J – Valores da quantidade adsorvida de benzeno, eficiência de remoção e concentração de equilíbrio do benzeno em função do tempo de contato dos carvões C1,C2 e C3 da *Moringa oleifera* para estudo cinético

Tempo (min)	Massa do carvão (g)			Remoção (%)			q _e (mg.g ⁻¹)			C _e (mg.L ⁻¹)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
0,5	0,0601	0,0602	0,0603	51,14	58,32	36,20	8,52	9,72	6,03	9,77	8,34	12,76
1	0,0602	0,0602	0,0602	58,91	74,45	39,79	9,82	12,41	6,63	8,22	5,11	12,04
3	0,0603	0,0601	0,0603	63,10	77,44	41,58	10,52	12,91	6,93	7,38	4,51	11,68
5	0,0601	0,0603	0,0601	67,28	79,23	42,78	11,21	13,21	7,13	6,54	4,15	11,44
10	0,0604	0,0602	0,0604	73,78	80,43	43,55	12,30	13,40	7,26	5,24	3,91	11,29
20	0,0601	0,0602	0,0601	79,33	84,61	51,56	13,22	14,10	8,59	4,13	3,08	9,69
30	0,0603	0,0601	0,0601	79,78	82,88	51,14	13,30	13,81	8,52	4,04	3,42	9,77
40	0,0601	0,0602	0,0602	79,83	84,67	51,74	13,31	14,11	8,62	4,03	3,07	9,65

APÊNDICE K - Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem dos carvões C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera* obtidos do estudo cinético

Tempo (min)	Modelo cinético pseudo-primeira-ordem						Modelo cinético pseudo-segunda-ordem					
	ln (q _e -q _t)			t/q _e			(q _e) ²			(t/q _e)		
	CA	C2	C3	CA	C2	C3	CA	C2	C3	CA	C2	C3
0,5	1,42	0,57	0,88	0,06	0,05	0,08	72,42	93,84	36,04	0,07	0,07	0,09
1	1,34	0,51	0,81	0,10	0,08	0,15	95,77	152,96	43,68	0,10	0,09	0,11
3	1,01	0,26	0,51	0,25	0,25	0,25	109,49	166,03	47,55	0,19	0,18	0,20
5	0,69	0,01	0,21	0,38	0,38	0,38	125,32	172,66	50,66	0,28	0,27	0,29
10	-0,12	-0,60	-0,55	0,60	0,60	0,60	149,20	178,50	52,00	0,51	0,50	0,52
20	-1,74	-1,83	-2,05	0,70	0,70	0,70	174,23	197,55	73,61	0,96	0,96	0,97
30	-3,36	-3,07	-3,55	1,12	1,12	1,12	175,04	190,17	72,42	1,42	1,42	1,41
40	-4,98	-4,30	-5,06	2,18	2,18	2,18	176,44	197,83	73,87	1,87	1,87	1,86

APÊNDICE L – Valores da quantidade adsorvida, concentração de equilíbrio e eficiência de remoção do benzeno em função do tempo de contato dos carvões C1, C2 E C3 da *Moringa oleifera* obtidos do estudo de equilíbrio

Tempo (min)	C ₀ (mg.g ⁻¹)	Massa do carvão (g)			C _e (mg.L ⁻¹)			q _e (mg.g ⁻¹)			Remoção (%)		
		C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
20	10,5	0,0604	0,0601	0,0603	1,47	1,27	3,29	7,45	7,62	5,95	86,03	87,94	68,69
20	30,5	0,0606	0,0609	0,0605	6,38	5,97	12,10	19,90	20,24	15,18	79,09	80,43	60,31
20	60,5	0,0612	0,0618	0,0610	11,29	14,36	25,40	40,61	38,07	28,97	81,34	76,27	58,01
20	90,5	0,0602	0,0600	0,0604	29,49	27,65	51,79	50,34	51,85	31,95	67,41	69,44	42,77
20	110,5	0,0606	0,0602	0,0607	47,90	39,95	64,88	51,65	58,21	37,65	56,65	63,85	41,28

APÊNDICE M – Parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich dos carvões C1, C2 e C3 da *Moringa oleifera* obtidos do estudo de equilíbrio

Tempo (min)	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich					
	Ce/qe			Log Ce			Log qe		
	CA	C2	C3	CA	C2	C3	CA	C2	C3
20	0,19	0,20	0,56	0,17	0,10	0,52	0,94	0,90	0,81
20	0,26	0,26	0,73	0,80	0,78	1,08	1,31	1,30	1,16
20	0,34	0,37	0,99	1,05	1,16	1,40	1,45	1,54	1,36
20	0,62	0,54	1,52	1,47	1,44	1,71	1,69	1,71	1,55
20	0,90	0,69	1,77	1,68	1,60	1,81	1,81	1,80	1,61

ANEXO

ANEXO A - Tabela de fraccionamento com sulfato de amónio mostrando a massa (em gramas) de sulfato de amónio sólido para adicionar por litro de solução a 20 °C

Final Percent Saturation to be Obtained																	
	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Starting % saturation	Amount of ammonium sulfate to add (grams) per liter of solution at 20 °C																
0	113	144	176	208	242	277	314	351	390	430	472	516	561	608	657	708	761
5	85	115	146	179	212	246	282	319	357	397	439	481	526	572	621	671	723
10	57	86	117	149	182	216	251	287	325	364	405	447	491	537	584	634	685
15	28	58	88	119	151	185	219	255	292	331	371	413	456	501	548	596	647
20	0	29	59	89	121	154	188	223	260	298	337	378	421	465	511	559	609
25		0	29	60	91	123	157	191	227	265	304	344	386	429	475	522	571
30			0	30	61	92	126	160	195	232	270	309	351	393	438	485	533
35				0	30	62	94	128	163	199	236	275	316	358	402	447	495
40					0	31	63	96	130	166	202	241	281	322	365	410	457
45						0	31	64	97	132	169	206	245	286	329	373	419
50							0	32	65	99	135	172	210	250	292	335	381
55								0	33	66	101	138	175	215	256	298	343
60									0	33	67	103	140	179	219	261	305
65										0	34	69	105	143	183	224	266
70											0	34	70	107	146	186	228
75												0	35	72	110	149	190
80													0	36	73	112	152
85														0	37	75	114
90															0	37	76
95																0	38

Fonte: Adaptada de Scope (1987)

ANEXO B - Pontos de percentagem da distribuição F,5%

v1 \ v2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Fonte: Barros Neto *et al.* (2010)