



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANTONIO JERFFESON LIMA ARAÚJO

**ADSORÇÃO ASSISTIDA POR FLOCULAÇÃO IÔNICA APLICADA AO
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

MOSSORÓ

2025

ANTONIO JERFFESON LIMA ARAÚJO

**ADSORÇÃO ASSISTIDA POR FLOCULAÇÃO IÔNICA APLICADA AO
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Francisco Wilton Miranda Silva,
Prof. Dr.

Co-orientador: Ricardo Paulo Fonseca Melo,
Prof. Dr.

MOSSORÓ

2025

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

A658a Araújo, Antonio Jerffeson Lima.
Adsorção assistida por floculação iônica aplicada
ao tratamento de água produzida. / Antonio
Jerffeson Lima Araújo. - 2025.
92 f. : il.

Orientador: Francisco Wilton Miranda Silva.
Coorientador: Ricardo Paulo Fonseca Melo.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2025.

1. Água produzida. 2. Fenol. 3. Carvão
ativado. 4. Adsorção. 5. Floculação. I. Silva,
Francisco Wilton Miranda, orient. II. Melo,
Ricardo Paulo Fonseca, co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

ANTONIO JERFFESON LIMA ARAÚJO

**ADSORÇÃO ASSISTIDA POR FLOCULAÇÃO IÔNICA APLICADA AO
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Defendida em: 30 / 07 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Francisco Wilton Miranda da Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Tiago Fernandes de Oliveira, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Poliana Pinheiro da Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde, sabedoria e força que me sustentaram durante toda a jornada, guiando meus passos com fé e esperança.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva, minha profunda gratidão pela confiança, paciência e orientação técnica e acadêmica. Seus ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo, expresso minha sincera gratidão pelas contribuições fundamentais desde o início da pesquisa, pelas orientações teóricas e metodológicas, sugestões construtivas e exemplo de ética profissional.

À Dr. Daianni Ariane da Costa Ferreira, técnica do laboratório, pelo suporte imprescindível durante os experimentos e pela generosidade ao compartilhar seu conhecimento.

À minha família, especialmente aos meus pais, Luzanira de Souza Araújo Lima e José Gomes de Lima, meu eterno agradecimento pelo amor, apoio e confiança que foram minha maior inspiração.

Aos meus avós maternos, Rita Basílio de Souza e José Rosa de Araújo, pela lição de esforço e dedicação, e aos meus avós paternos, Francisca Gomes de Lima e Manoel Fernandes de Lima (*in memoriam*), pelas valiosas lições de vida na infância.

Ao meu irmão Francisco Jelson, à cunhada Camila Freitas e à sobrinha Maria Heloísa, meu carinho e gratidão pelo apoio constante. Aos demais familiares, obrigado pelas palavras de incentivo e suporte em todos os momentos.

Aos amigos e colegas que cruzaram meu caminho nesta jornada acadêmica, minha gratidão por compartilharem risos, dúvidas, desafios e vitórias. Em especial, agradeço a Aline Ribeiro, Júlia Paula e Luiz Neto, pelos dias de estudo, apoio mútuo e companheirismo que tornaram esta caminhada mais leve e significativa.

Ao professor do Programa de Recursos Humanos (PRH/ANP - 55.1), Dr. Frederico Ribeiro do Carmo e à pesquisadora visitante Poliana Pinheiro da Silva, pela valiosa contribuição à minha formação científica. À gestão FAPESP da ANP, meu reconhecimento pela concessão da bolsa e dos recursos materiais que viabilizaram este trabalho.

À banca examinadora, meu agradecimento pela leitura atenta, observações pertinentes e sugestões que enriqueceram significativamente este Trabalho de Conclusão de Curso.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta trajetória, minha mais sincera gratidão. Este trabalho é também fruto do apoio e da inspiração de cada um de vocês.

Muito obrigado!

Apareça a tua obra aos teus servos, e a tua glória sobre seus filhos. E seja sobre nós a formosura do Senhor nosso Deus, e confirma sobre nós a obra das nossas mãos; sim, confirma a obra das nossas mãos.

Salmos 90:16,17.

RESUMO

A água produzida (AP), principal efluente gerado pela indústria de petróleo, contém elevados níveis de contaminantes tóxicos como o fenol, cuja remoção é essencial sob os aspectos ambiental e regulatório. Este estudo desenvolveu e avaliou uma metodologia integrada para o tratamento de efluente sintético contendo fenol ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), combinando floculação iônica micelar e adsorção em carvão ativado comercial (CA). Três tensoativos aniônicos sintetizados a partir de ácidos graxos foram avaliados quanto à eficiência de formação de flocos e remoção de fenol em diferentes condições de pH e salinidade. A adsorção isolada com CA demonstrou elevada eficiência (96,06% em 90 min com 0,3 g de adsorvente), sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando predominância de quimissorção. A floculação iônica micelar, por sua vez, alcançou até 57% de remoção, com forte dependência do tipo de tensoativo, pH e eletrólitos, sendo o palmitato de sódio o mais eficaz em pH básico. A combinação dos processos resultou em remoção superior a 98% em apenas 10 minutos, apresentando eficiência superior obtida para cada processo individual, o que sugere um comportamento sinérgico. Essa metodologia combinada representa uma alternativa promissora, de alta eficiência, resposta rápida e viabilidade econômica, para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos, com potencial para aplicação em escala industrial, mediante estudos adicionais de otimização e sustentabilidade.

Palavras-chave: Água produzida; Fenol; Carvão ativado; Adsorção; Floculação.

ABSTRACT

The produced water (PW), the main effluent generated by the petroleum industry, contains high levels of toxic contaminants such as phenol, whose removal is essential from both environmental and regulatory perspectives. This study developed and evaluated an integrated methodology for treating synthetic effluent containing phenol ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), combining micellar ionic flocculation and adsorption onto commercial activated carbon (AC). Three anionic surfactants synthesized from fatty acids were assessed for their floc formation efficiency and phenol removal under different pH and salinity conditions. The isolated adsorption with AC showed high efficiency (96.06% in 90 minutes with 0.3 g of adsorbent), with the pseudo-second-order model best fitting the experimental data, indicating a predominance of chemisorption. The micellar ionic flocculation, on the other hand, achieved up to 57% removal, with strong dependence on the surfactant type, pH, and electrolytes, with sodium palmitate being the most effective at basic pH. The combination of the processes resulted in over 98% removal in just 10 minutes, showing higher efficiency than each individual process, suggesting a synergistic behavior. This combined methodology represents a promising, highly efficient, rapid-response, and economically viable alternative for the treatment of effluents containing phenolic compounds, with potential for industrial-scale application, subject to further optimization and sustainability studies.

Keywords: Produced water; Phenol; Activated carbon; Adsorption; Flocculation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Composição das fases (gás, óleo e água) em reservatórios petrolíferos.	18
Figura 02: Reação de saponificação de um triglicerídeo com hidróxido de sódio.....	36
Figura 03: Principais grupos apolares constituintes de moléculas tensoativas.	37
Figura 04: Processo de formação de micelas em solução aquosa.	40
Figura 05: Propriedades físico-químicas de um tensoativo.....	40
Figura 06: Etapas da metodologia experimental da pesquisa.....	42
Figura 07: Sistema de evaporação com refluxo.....	43
Figura 08: Sais de sódio a partir dos ácidos graxos (a) laurato de sódio, (b) estearato de sódio e (c) palmitato de sódio.	44
Figura 09: Medidas de absorbância de soluções de fenol para curva de calibração por UV-vis.	53
Figura 10: Curva de calibração para análise da concentração do Fenol.....	54
Figura 11: Efeito da massa de CA na eficiência de remoção de fenol.	55
Figura 12: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol sobre CA.....	56
Figura 13: Evolução temporal da cinética de adsorção do fenol no adsorvente CA e ajustes aos modelos cinéticos aplicados.	58
Figura 14: Percentagem de remoção de fenol em função do tempo para diferentes tensoativos.	60
Figura 15: Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo.	62
Figura 16: Percentagem de remoção de fenol para diferentes surfactantes em função do pH.	64
Figura 17a): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo (Palmitato de sódio) em diferentes molaridades de NaCl.	65
Figura 17b): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo (Estearato de sódio) em diferentes molaridades de NaCl.....	66
Figura 17c): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo (Laurato de sódio) em diferentes molaridades de NaCl.	66
Figura 18: Percentual de remoção de fenol ao longo do tempo utilizando diferentes tensoativos combinados com CA.	68
Figura 19a): Evolução temporal da adsorção de fenol no adsorvente CA associado ao tensoativo (Palmitato de sódio) e ajustes aos modelos cinéticos.....	72
Figura 19b): Evolução temporal da adsorção de fenol no adsorvente CA associado ao tensoativo (Estearato de sódio) e ajustes aos modelos cinéticos.	73

Figura 19c): Evolução temporal da adsorção de fenol no adsorvente CA associado ao tensoativo (Laurato de sódio) e ajustes aos modelos cinéticos.	73
Figura 20: Percentual de remoção do fenol utilizando diferentes tensoativos combinados com CA em função do pH.	74
Figura 21a): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo aniônico (Palmitato de sódio) na presença de CA, sob diferentes molaridades de NaCl.	76
Figura 21b): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo aniônico (Estearato de sódio) na presença de CA, sob diferentes molaridades de NaCl.	77
Figura 21c): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo aniônico (Laurato de sódio) na presença de CA, sob diferentes molaridades de NaCl.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Parâmetros físico-químicos representativos da água produzida em diferentes regiões petrolíferas mundiais.	21
Tabela 02: Características físico-químicas do fenol.....	24
Tabela 03: Concentrações de fenol em efluentes de indústrias poluentes.....	25
Tabela 04: Principais grupos polares: iônicos e não iônicos.	37
Tabela 05: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do estudo da adsorção de fenol utilizando o adsorvente CA.	57
Tabela 06: Determinação dos parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por palmitato de sódio.....	70
Tabela 07: Determinação dos parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por estearato de sódio.....	70
Tabela 08: Determinação dos parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por laurato de sódio.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP	Água Produzida
AICc	Critério de Informação de Akaike Corrigido
AIC	Critério de Informação de Akaike
CA	Carvão Ativado
CAS	Chemical Abstracts Service
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CMC	Concentração Micelar Crítica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FAI	Flotação por Ar Induzido
FGD	Flotação por Gás Dissolvido
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
MBR	Biorreatores com Membranas
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NIST	National Institute of Standards and Technology
NORM	Materiais Radioativos de Ocorrência Natural
NT	Nitrogênio Total
PA	Puro para Análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Potencial de dissociação ácida
PM	Peso Molecular
SST	Sólidos Suspensos Totais
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
TKN	Nitrogênio Kjeldahl Total
TOC	Carbono Orgânico Total
TOG	Óleo e Graxa
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
UV-VIS	Ultravioleta visível
wi	Peso de Akaike

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1. Água produzida.....	18
3.2. Composição da água produzida	19
3.3. Compostos fenólicos.....	22
3.3.1. Propriedades e toxicidade do fenol	23
3.4. Impacto ambiental e legislação	25
3.5. Tratamento de efluentes.....	26
3.5.1. Tratamentos físicos	27
3.5.2. Tratamentos biológicos	27
3.5.3. Tratamentos químicos	28
3.6. Adsorção	29
3.6.1. Tipos de adsorção.....	29
3.6.2. Adsorvente	30
3.6.3. Cinética de adsorção.....	32
3.7. Floculação iônica	35
3.8. Tensoativos	36
3.8.1 Polaridade dos tensoativos	37
3.8.2 Classificação dos tensoativos	38
3.8.3 Concentração micelar crítica (c.m.c).....	39
4. MATERIAS E MÉTODOS	41
4.1. Materiais	41
4.2. Métodos	41
4.2.1. Síntese dos tensoativos aniônicos	42
4.2.2. Preparo da água produzida sintética (efluente aquoso).....	44
4.2.3. Construção da curva analítica	45
4.2.4. Estudo da adsorção.....	45
4.2.5. Estudo da remoção de fenol	46

4.3.6. Avaliação e aplicação dos critérios de seleção dos modelos de adsorção	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Curva analítica	53
5.2. Análise do estudo de adsorção	54
5.2.1. Avaliação da massa do carvão ativado comercial (CA) na remoção do fenol	54
5.2.2. Cinética de adsorção.....	55
5.2.3. Modelos cinéticos aplicados à adsorção.....	57
5.3. Remoção de fenol por floculação iônica micelar.....	59
5.3.1. Cinética de remoção	59
5.3.2. Avaliação da concentração do tensoativo	61
5.3.3. Efeito do pH	63
5.3.4. Avaliação da presença de eletrólitos	65
5.4. Remoção de fenol por floculação iônica micelar associada ao carvão ativado comercial (CA)	67
5.4.1. Cinética de remoção	67
5.4.2. Efeito do pH	74
5.4.3. Avaliação da presença de eletrólitos	75
6. CONCLUSÕES.....	79
6.1 Recomendações e sugestões para trabalhos futuros.....	79
7. REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é um recurso natural fundamental na matriz energética global, com a demanda crescente gerando desafios significativos durante sua extração. Um dos subprodutos resultantes da extração de petróleo é a água produzida (AP), um efluente que pode representar até 98% do volume total extraído na fase final da vida útil do reservatório. (SOUZA, 2022). A composição da AP é complexa e varia de acordo com as características geológicas e as técnicas de extração, consistindo em uma mistura de água, óleo (dissolvido e disperso), sólidos, gases e substâncias químicas orgânicas e inorgânicas (COSTA et al., 2022; KLEMZ et al., 2020).

A fração insolúvel da AP é composta por hidrocarbonetos, partículas geológicas, subprodutos de corrosão, microrganismos, ceras e asfaltenos, enquanto a fração solúvel é dominada por compostos orgânicos dissolvidos, sais e produtos químicos utilizados nos processos de extração e refino (WESCHENFELDER et al., 2019). Dentre esses compostos, o fenol e outras substâncias fenólicas se destacam pela alta toxicidade e dificuldade de remoção (ZHANG et al., 2022). Esses compostos, frequentemente presentes em fluidos de perfuração e processos de refino, representam sérias preocupações ambientais (MOHD, 2022; PANIGRAHY et al., 2022; WANG; GUO, 2020).

Considerado um poluente prioritário, o fenol é persistente em ecossistemas aquáticos e terrestres, devido à sua capacidade de bioacumulação e estabilidade, o que torna sua remoção um desafio significativo. A contaminação das fontes de água por fenol pode prejudicar o equilíbrio ambiental e o ciclo de vida dos ecossistemas (DEHMANI et al., 2022; MOHAMAD SAID et al., 2021; PANIGRAHY et al., 2022). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do Brasil estabeleceu limites rigorosos para a concentração de fenol em efluentes, fixando um máximo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (CONAMA, 2005). Portanto, é imprescindível que os efluentes contendo fenol sejam tratados antes do descarte ambiental.

Diante desse cenário, a crescente preocupação com os impactos ambientais causados por compostos fenólicos, especialmente aqueles oriundos do refino do petróleo, tem impulsionado a busca por métodos de tratamento mais eficazes e ambientalmente sustentáveis. Esses compostos, se descartados inadequadamente, podem contaminar corpos d'água, afetando não apenas ecossistemas aquáticos, mas também a saúde humana. A procura de tecnologias sustentáveis para a remoção de compostos tóxicos demonstra o compromisso da indústria de petróleo e gás com a responsabilidade ambiental e a sustentabilidade (PATNI; RAGUNATHAN, 2023).

Diversas tecnologias têm sido investigadas para o tratamento de compostos fenólicos em águas residuárias, incluindo processos físico-químicos, separação por membranas e reações microbiológicas. No entanto, muitas dessas abordagens não são completamente eficazes ou apresentam limitações econômicas. A adsorção, por outro lado, tem se mostrado uma técnica promissora para a remoção de contaminantes solúveis, além de permitir a regeneração e reciclagem do material adsorvente (RASHID et al., 2021; DOS SANTOS, et al., 2022; NETTO, et al., 2022). A combinação de adsorção com floculação iônica surge como uma alternativa viável para a remoção de fenol, promovendo eficiência e economia.

Entre as diversas abordagens para o tratamento de águas residuais, a adsorção se destaca por sua eficácia, simplicidade de aplicação e custo acessível (FRANCO, 2021). O uso de materiais como sílica gel ou argila como adsorventes apresenta propriedades físico-químicas favoráveis, melhorando a remoção de poluentes e contribuindo para a gestão de resíduos, o que minimiza riscos ambientais e promove a saúde pública (AWASTHI et al., 2022).

A floculação iônica, por sua vez, é uma técnica amplamente utilizada para reduzir concentrações de substâncias químicas. Este processo ocorre em um meio contendo tensoativos aniônicos e metais bivalentes, formando flocos que favorecem o contato entre compostos orgânicos e a parte apolar dos tensoativos. O precipitado gerado pode ser removido do efluente por filtração ou sedimentação, resultando em um efluente com menor concentração de substâncias indesejáveis (BARROS, 2019).

Embora haja estudos sobre a remoção de fenol em soluções aquosas, a aplicação de processos de adsorção em águas residuais reais da indústria petrolífera ainda é escassa. Muitas pesquisas utilizam adsorventes de custo elevado, limitando a viabilidade econômica das soluções propostas (DIZAJI et al., 2019; KHOSHNOOD MOTLAGH et al., 2021). Assim, o tratamento de efluentes gerados por indústrias petrolíferas é crucial, considerando que esses resíduos frequentemente são descartados inadequadamente em corpos hídricos. A combinação da floculação iônica com a adsorção em carvão ativado comercial (CA) representa uma abordagem promissora para o tratamento de água produzida sintética contendo fenol, visando o desenvolvimento de uma metodologia eficaz para a remoção de contaminantes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver e avaliar uma metodologia eficiente e sustentável para a remoção de fenol de efluentes sintéticos da indústria petrolífera, integrando a combinação dos processos de adsorção com carvão ativado comercial (CA) e floculação iônica micelar, para atender aos limites ambientais e promover a gestão responsável de águas produzidas.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar tensoativos aniônicos derivados de ácidos graxos (palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio);
- Investigar a adsorção de fenol em CA, analisando os parâmetros de equilíbrio e os efeitos da massa de adsorvente;
- Avaliar a eficiência da floculação iônica micelar na remoção de fenol sob diferentes condições operacionais, considerando parâmetros como concentração de tensoativos, pH e presença de eletrólitos;
- Integrar os processos de floculação iônica micelar e adsorção com CA, avaliando possíveis sinergias e a influência de variáveis operacionais na eficiência de remoção de fenol;
- Ajustar os modelos cinéticos de adsorção (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula) aos dados experimentais, utilizando o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) para identificar o modelo mais representativo.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

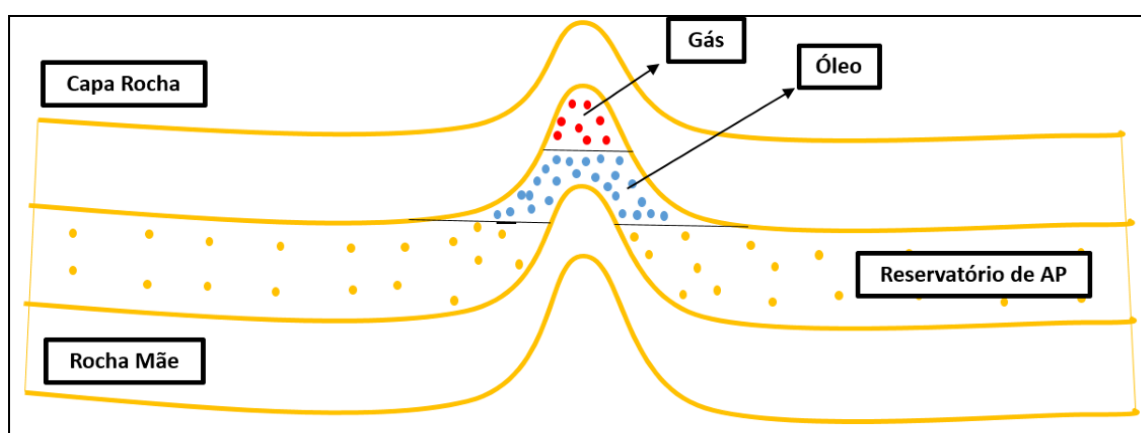
3.1. Água produzida

A água produzida (AP) é o efluente líquido de maior volume gerado nas operações de extração de petróleo e gás natural, tanto em ambientes onshore quanto offshore. Sua origem está relacionada às condições geológicas e físico-químicas que governaram a formação dos reservatórios petrolíferos. Durante o processo de gênese do petróleo, a deposição de matéria orgânica em bacias sedimentares, seguida de soterramento e exposição a elevadas pressões e temperaturas, proporciona não apenas a geração dos hidrocarbonetos, mas também a formação da água associada, denominada água de formação (SILVA, 2008; SANTIAGO, 2009).

Essa água permanece em contato com o petróleo por períodos geológicos prolongados, o que favorece processos de equilíbrio entre fases e permite a solubilização de compostos orgânicos e inorgânicos. Portanto, a origem da água produzida está intrinsicamente ligada às características do ambiente deposicional e às transformações que ocorrem durante a evolução geológica dos sistemas petrolíferos (SILVA, 2008; SANTIAGO, 2009).

No interior dos reservatórios, os fluidos (água, óleo e gás) encontram-se distribuídos no meio poroso das rochas, organizados de acordo com suas propriedades físico-químicas, especialmente densidade e imiscibilidade. Geralmente, o gás ocupa a parte superior do reservatório, seguido pelo óleo na zona intermediária, e a água salgada, denominada água produzida ou água de formação, localiza-se na base (REYNOLDS; KIKER, 2003; KUNERT et al., 2007). Esse arranjo físico é fundamental para compreender os mecanismos de produção e os desafios associados à separação desses fluidos. Na Figura 01 demonstra-se a composição das fases em um reservatório de petróleo.

Figura 01: Composição das fases (gás, óleo e água) em reservatórios petrolíferos.



Fonte: ALMEIDA, 2019 (Adaptado de Gomes, 2007).

A denominação “água produzida” aplica-se tanto à água originalmente contida no reservatório (água de formação ou água conata) quanto à água injetada durante os processos de recuperação secundária. Em operações que utilizam a injeção de água para manutenção da pressão do reservatório, é comum que parte dessa água retorne à superfície misturada com o óleo e o gás (NUNES, 2013; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013). Este fato contribui significativamente para o aumento progressivo dos volumes de água produzida ao longo da vida útil do campo petrolífero.

Nos estágios iniciais de produção, a quantidade de água produzida, especialmente a água conata, é relativamente baixa. No entanto, com o avançar da extração, ocorre uma queda na pressão interna do reservatório, o que altera o equilíbrio entre as fases fluídas e amplia a zona de contato entre o óleo e a água. Esse fenômeno, aliado à migração dos fluidos no interior da rocha, intensifica a solubilização de hidrocarbonetos na fase aquosa e a formação de emulsões estáveis, nas quais a fase dispersa é constituída por gotículas de óleo, enquanto a fase contínua é a água (ARPEL, 2005; SILVA, 2008).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 393/2007, a água produzida, também denominada “água de processo” ou “água de produção”, é a água normalmente produzida junto com o petróleo e o gás natural. Esse efluente representa cerca de 98% de todos os resíduos líquidos gerados nas operações de produção de petróleo (KUNERT et al., 2007; AMINI et al., 2012), destacando-se, portanto, como uma das maiores preocupações ambientais da indústria de óleo e gás.

Além dos desafios associados à separação da água do óleo e do gás, a composição química da água produzida impõe sérias restrições à sua gestão. Por permanecer em contato com o petróleo por milhões de anos, essa água apresenta elevada salinidade, além de conter compostos orgânicos dissolvidos e dispersos, metais pesados, nutrientes, materiais radioativos de ocorrência natural (NORM) e traços de hidrocarbonetos (VEIL et al., 2004).

3.2. Composição da água produzida

A água produzida, subproduto inevitável das operações de exploração e produção de petróleo e gás, apresenta uma composição extremamente heterogênea, cuja variabilidade é determinada por uma combinação complexa de fatores geológicos, geográficos e operacionais. Essa heterogeneidade reflete diretamente as características intrínsecas do reservatório, incluindo sua localização geográfica, idade geológica, composição litológica e profundidade, bem como as propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos presentes e a natureza da água

injetada nos processos de recuperação secundária e terciária (ADHAM et al., 2018; AMAKIRI et al., 2022; AL-ANEZI et al., 2013).

A interação prolongada da água com a matriz geológica do reservatório e com os compostos orgânicos nela presentes confere à água produzida uma assinatura composicional singular. Essa matriz complexa é caracterizada, em muitos casos, por concentrações elevadas de sais dissolvidos, frequentemente superiores a 40.000 ppm, podendo atingir até 100.000 ppm, além de uma diversidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos, partículas suspensas, substâncias radioativas de ocorrência natural (NORMs), aditivos químicos oriundos das operações de perfuração e produção, e uma ampla variedade de microrganismos (AL-MASRI et al., 2023; JIMÉNEZ et al., 2018; KOTHAWADE; NAIK, 2023).

Entre os principais parâmetros utilizados na caracterização da água produzida destacam-se: pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos (STD), íons inorgânicos, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio, potássio, cálcio e magnésio, hidrocarbonetos, incluindo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), compostos fenólicos, ácidos orgânicos, metais pesados, radioisótopos e traços de substâncias químicas empregadas nas etapas de produção, como inibidores de corrosão, biocidas e emulsionantes (ALOMAR et al., 2022; GABARDO, 2007). A Tabela 01 apresenta as faixas de concentração típicas desses compostos, evidenciando a amplitude de variação que pode ocorrer em função das condições específicas de cada reservatório.

Tabela 01: Parâmetros físico-químicos representativos da água produzida em diferentes regiões petrolíferas mundiais.

Parâmetro	Faixa de valores	Valor médio	Desvio padrão
pH	4,3–7,45	6,30	1,23
DBO (mg.L ⁻¹)	750–957	853,5	146,37
DQO (mg.L ⁻¹)	1220–1910	1459,13	355,24
TOC (mg.L ⁻¹)	491–1700	876,25	559,89
NT (mg.L ⁻¹)	34–647	340,5	433,46
TKN (mg.L ⁻¹)	83–155	119	50,91
BTEX (mg.L ⁻¹)	12.415–83.611	37,91	39,67
Fenol (mg.L ⁻¹)	11.5045–1000.001	505,75	698,97
Óleo e graxa (mg.L ⁻¹)	40,5–654 299,92	299,92	259,39
SST (mg.L ⁻¹)	500,6–7820	2.455,30	3584.21
TPH (mg.L ⁻¹)	45	45	0
Condutividade (S.cm ⁻¹)	7.200–87.542	48.979,33	40.228,06
TDS (mg.L ⁻¹)	5.189–400.000	175.752,90	169.361,63
Salinidade (mg.L ⁻¹)	7.165–100.000	78.399,33	63.263,02
Cloreto (mg.L ⁻¹)	2.265–250.000	92.666,97	84.113,54
Sódio (mg.L ⁻¹)	1.030–150.000	60.132,00	57.749,60
Cálcio (mg.L ⁻¹)	329–74.000	21.929,57	26.633,70
Sulfeto (mg.L ⁻¹)	828	828	0
Magnésio (mg.L ⁻¹)	4,7943–12.341	3164.21	4702.91
Brometo (mg.L ⁻¹)	51	51	0
Bicarbonato (mg.L ⁻¹)	144,4176–15.000	6563,18	7732,82
Sulfato (mg.L ⁻¹)	54–15.000	3.969,37	6123,95
Potássio (mg.L ⁻¹)	44–2162	1194,5	1127.12
Tiosulfato (mg.L ⁻¹)	14h00	14h00	0
Acetato (mg.L ⁻¹)	347	347	0
Amônio (mg.L ⁻¹)	11–14,54	12,77	2,5
Amônia (mg.L ⁻¹)	9,66–74	41,83	45,5
Nitrato (mg.L ⁻¹)	2,15–9,492	5,82	5,19
Nitrito (mg.L ⁻¹)	0,05	0,05	0
Fósforo total (mg.L ⁻¹)	0,71	0,71	0

Fonte: ALOMAR et al., 2022 (Adaptado de Azevêdo, 2004).

Essa variabilidade composicional representa um desafio significativo para as tecnologias convencionais de tratamento, além de impor restrições consideráveis ao reúso da água ou à sua disposição final de forma ambientalmente segura. A presença simultânea de óleos e graxas (TOG), compostos tóxicos e sais contribui para a complexidade do tratamento, podendo acarretar sérios problemas operacionais, como incrustações, geralmente associadas a carbonatos e sulfatos, e processos de corrosão, frequentemente vinculados a elevadas concentrações de íons cloreto, afetando a integridade dos sistemas de reinjeção e da infraestrutura de produção (ARAÚJO, 2022).

Além dos fatores geológicos e químicos, aspectos operacionais também exercem papel determinante na composição final da água produzida. Técnicas de extração adotadas, a natureza da água de injeção e os regimes térmicos impostos ao reservatório ao longo do tempo são variáveis que influenciam diretamente os perfis composicionais observados (SOUZA, 2023). Em particular, destaca-se que a solubilidade de compostos orgânicos, como certos hidrocarbonetos, é afetada por parâmetros físico-químicos como temperatura e salinidade. Enquanto a elevação da temperatura tende a aumentar a solubilidade desses compostos, a alta salinidade exerce efeito antagônico, diminuindo sua dissolução e, conseqüentemente, modulando a carga orgânica da água produzida (BAYATI et al., 2011).

Neste contexto, os compostos fenólicos merecem atenção especial devido à sua solubilidade relativamente alta em água, mesmo em condições de salinidade elevada, e à sua toxicidade potencial. A presença de fenóis e seus derivados na água produzida não apenas agrava os riscos ambientais associados ao descarte inadequado desse efluente, como também desafia as tecnologias de tratamento disponíveis. Tais compostos, ainda que possam ocorrer em baixas concentrações, apresentam efeitos deletérios sobre organismos aquáticos e podem interferir em processos biológicos e físico-químicos em sistemas de tratamento. Dessa forma, torna-se essencial aprofundar a compreensão da origem, comportamento e impacto ambiental dos fenóis na água produzida, o que será discutido detalhadamente na seção seguinte.

3.3. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos constituem uma classe relevante de contaminantes orgânicos, caracterizados pela presença de um ou mais grupos hidroxila (-OH) diretamente ligados a anéis aromáticos (AHMARUZZAMAN, 2008). Essas estruturas conferem alta estabilidade química e resistência à degradação, tornando-os persistentes no ambiente. O fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), o composto mais simples dessa classe, destaca-se tanto pelo seu amplo uso industrial quanto pelo

seu elevado potencial tóxico (MISHRA et al., 1995; MATATOV-MEYTAL, SHEINTUCH, 1997).

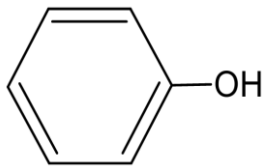
Fenol e seus derivados, como cresóis, catecóis, clorofenóis e nitrofenóis, são amplamente utilizados na síntese de plásticos, resinas, explosivos, pesticidas, fármacos, tintas e na indústria petroquímica (RAO; VIRARAGHAVAN, 2002). A geração desses compostos ocorre tanto por processos industriais quanto por rotas naturais, como a decomposição de matéria orgânica vegetal. Entretanto, as atividades antrópicas, principalmente aquelas relacionadas às refinarias de petróleo, produção de coque, siderurgia e indústrias de fertilizantes e defensivos agrícolas, são as principais fontes de emissão para o meio ambiente (AHMARUZZAMAN, 2008).

3.3.1. Propriedades e toxicidade do fenol

O fenol é reconhecidamente uma substância tóxica de elevada preocupação ambiental, sendo classificado como poluente prioritário por diversas agências regulatórias internacionais, tais como a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) e a *European Environment Agency* (EEA). Sua toxicidade está bem documentada na literatura, com relatos de efeitos agudos em organismos aquáticos expostos a concentrações variando entre 10 e 100 mg·L⁻¹ por períodos inferiores a 96 horas. Além dos impactos imediatos, o fenol apresenta efeitos crônicos associados a distúrbios endócrinos, propriedades mutagênicas e potencial carcinogênico, ampliando sua relevância como risco à saúde pública e aos ecossistemas (RAO; VIRARAGHAVAN, 2002; CAVALCANTE, 2016).

A exposição humana ocorre por diferentes vias, destacando-se a ingestão de água contaminada, o contato dérmico e a inalação, uma vez que se trata de um composto volátil, cujo odor característico é perceptível a partir de concentrações de 0,04 mg·L⁻¹ no ar (CAVALCANTE, 2016). As propriedades físico-químicas do fenol, que favorecem sua mobilidade no ambiente e sua persistência em meios aquosos, estão sistematizadas na Tabela 02. Tais propriedades reforçam sua capacidade de dispersão e dificultam sua remoção por métodos convencionais de tratamento de efluentes.

Tabela 02: Características físico-químicas do fenol.

Propriedades	Dados
Estrutura química	
Fórmula empírica	C ₆ H ₅ OH
Massa molar (g.mol ⁻¹)	94,12
Ponto de fusão (°C)	43,00
Ponto de ebulição (°C)	181,80
Pressão de vapor (mm Hg, 25°C)	0,35
Densidade (g.cm ⁻³)	1,06
Solubilidade em água (g.L ⁻¹ , 25°C)	87,00
pKa	9,89

Fonte: EPA, 2000 (Adaptado de MILHOME, 2006).

A ampla distribuição do fenol no ambiente decorre, principalmente, das atividades industriais. Este composto está presente em efluentes oriundos de uma variedade de setores, sendo particularmente expressivo nas refinarias de petróleo, nas indústrias de resinas, curtumes, siderúrgicas, bem como nos processos de fabricação de pesticidas, produtos farmacêuticos, papel e celulose. Sua presença nesses processos pode estar relacionada tanto ao uso direto como matéria-prima quanto à sua formação como subproduto de reações químicas, processos térmicos e degradação de compostos orgânicos complexos.

Diante desse cenário, torna-se evidente a complexidade da gestão ambiental associada ao fenol, dada sua recorrência em diferentes cadeias produtivas e sua elevada toxicidade. A Tabela 03 apresenta uma síntese das principais fontes industriais geradoras de efluentes contendo fenol, o que ilustra de forma clara sua importância como contaminante de interesse ambiental e a necessidade de desenvolvimento de tecnologias eficientes para sua mitigação.

Tabela 03: Concentrações de fenol em efluentes de indústrias poluentes.

Indústrias	Concentração (mg.L⁻¹)
Refinarias	6 – 500
Processamento de carvão	9 – 6800
Petroquímica	2.8 – 12200
Farmacêuticas, tintas, plástico, resinas	0,1 – 1600

Fonte: González-Muñoz et al., 2003 (Adaptado de Cavalcante, 2016).

Para minimizar os impactos ambientais provocados pelo lançamento de fenóis em corpos d'água, torna-se indispensável submeter os efluentes contendo esses compostos a processos de tratamento adequados (CARDOSO et al., 2011). As tecnologias aplicadas são classificadas em biológicas, químicas e físicas, incluindo métodos como filtração, precipitação, eletrodeposição, troca iônica, membranas e biodegradação. Muitas dessas técnicas têm alto custo e baixa eficiência para certos poluentes (BO et al., 2008). Como alternativas, destacam-se extração por solventes, adsorção em carvão ativado, uso de polímeros, compostos inorgânicos, oxidação eletroquímica, fotocatalise e processos bioquímicos (LIN et al., 1999; BUSCA et al., 2008).

3.4. Impacto ambiental e legislação

A descarga inadequada de água produzida no meio ambiente é uma das principais fontes de contaminação na indústria petrolífera, devido à presença de compostos orgânicos e inorgânicos potencialmente tóxicos, como hidrocarbonetos, metais pesados e fenóis. A toxicidade desses efluentes depende não apenas da concentração dos poluentes, mas também de sua biodisponibilidade e da sensibilidade dos ecossistemas receptores. Compostos como o fenol, por serem altamente solúveis, persistem no meio aquático, podendo gerar efeitos adversos como toxicidade aguda, bioacumulação e desequilíbrios na fauna e flora aquática (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2013).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelece os padrões de lançamento de efluentes, sendo aplicável às atividades da indústria de petróleo e gás, incluindo a água produzida. Essa norma complementa a Resolução CONAMA nº 357/2005, que classifica os corpos hídricos e define os padrões de qualidade. De acordo com a legislação, o limite máximo permitido para fenóis totais no lançamento de efluentes em corpos d'água é de 0,5 mg.L⁻¹, valor que visa proteger a qualidade ambiental e os organismos aquáticos (CAVALCANTE, 2016).

Além das resoluções do CONAMA, a Lei nº 9.605/1998 (Lei de Crimes Ambientais) estabelece penalidades civis, administrativas e criminais para o descumprimento dos padrões ambientais, incluindo a poluição hídrica por compostos tóxicos como o fenol. Esse conjunto de normas reflete a crescente preocupação com os impactos ambientais associados às atividades de exploração e produção de petróleo, estimulando o desenvolvimento de tecnologias eficientes para o tratamento da água produzida, como processos de adsorção, floculação, biorremediação e oxidação avançada (BRASIL, 1998).

Portanto, o atendimento aos limites legais para compostos fenólicos não é apenas uma exigência normativa, mas uma medida essencial para minimizar os impactos ambientais da indústria petrolífera e outras fontes de contaminação. A presença de fenóis em corpos hídricos pode causar sérios danos aos ecossistemas e à saúde humana, como demonstrado por estudos realizados no Brasil. Por exemplo, uma pesquisa realizada em Lages, Santa Catarina, revelou a presença de elevados níveis de fenóis totais nas águas subterrâneas sob influência de cemitérios. O estudo identificou concentrações que variaram de 0,03 mg.L⁻¹ no outono a 2,72 mg.L⁻¹ no verão, todas acima do limite máximo permitido pela Resolução CONAMA nº 357/2005. Este tipo de contaminação pode comprometer a qualidade da água e afetar negativamente a fauna e a flora local (BAUM, 2019).

3.5. Tratamento de efluentes

O crescente volume de água produzida gerado nas atividades de exploração e produção de petróleo impõe desafios significativos tanto do ponto de vista ambiental quanto operacional. Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias e metodologias para o tratamento dessa água visa atender a dois propósitos fundamentais. O primeiro está diretamente relacionado ao cumprimento das legislações ambientais vigentes, que estabelecem limites rigorosos para o lançamento de efluentes em corpos hídricos. O segundo refere-se à maximização da recuperação de hidrocarbonetos, tanto na forma livre quanto emulsificada, presentes na corrente de água produzida, contribuindo para a eficiência do processo produtivo (COUTINHO, 2016).

Diversas tecnologias vêm sendo amplamente empregadas no setor petrolífero com o objetivo de reduzir a concentração de óleo disperso na água produzida, tornando-a apta para descarte ambiental seguro ou para reinjeção em reservatórios, seja com finalidade de disposição ou de aumento da recuperação secundária de petróleo. Dentre os processos convencionais, destacam-se os separadores gravitacionais, hidrociclones, unidades de flotação, processos de

floculação, sistemas de filtração, métodos de adsorção, além de operações baseadas em separação por membranas e tecnologias térmicas.

Paralelamente, estudos mais recentes têm explorado alternativas tecnológicas de maior eficiência, especialmente aplicáveis em situações em que os processos convencionais apresentam limitações. Entre essas tecnologias emergentes estão a destilação por múltiplos efeitos, destilação assistida por compressão de vapor, flotação induzida por gás, filtros biológicos aerados, processos eletroquímicos como eletrodiálise, bem como sistemas de separação por osmose reversa, entre outros (BORGES, 2017; IGUNNU; CHEN, 2014).

3.5.1. Tratamentos físicos

Os tratamentos físicos são amplamente utilizados como etapas iniciais no tratamento da água produzida (AP), visando a remoção de sólidos, óleos livres e emulsificados. Entre os principais métodos destacam-se a adsorção, os hidrociclones e os processos de flotação por ar induzido (FAI) ou por gás dissolvido (FGD).

A adsorção é eficaz na remoção de contaminantes orgânicos e metálicos em baixas concentrações, utilizando materiais como carvão ativado, zeólitas e nanotubos de carbono (AL-GHOUTI et al., 2019; FOO; HAMEED, 2009). No entanto, apresenta desafios econômicos relacionados à regeneração dos adsorventes e ao manejo dos resíduos (JIMÉNEZ et al., 2018).

Os hidrociclones são dispositivos compactos que utilizam forças centrífugas para separar óleo e sólidos em suspensão, sendo vantajosos pelo baixo custo e alta capacidade, mas com desempenho reduzido diante de óleos pesados e emulsões estáveis (LOGANATHAN et al., 2016; JANK et al., 2017).

Os processos de flotação, como FAI e FGD, promovem a remoção de óleos e sólidos finos por meio da adesão de bolhas às partículas contaminantes. A FAI utiliza bolhas de ar, enquanto a FGD emprega microbolhas geradas pela liberação de gás dissolvido (LOGANATHAN et al., 2016; BENYAHIA et al., 2006). Ambos são eficientes, porém geram lodos que requerem tratamento adicional e envolvem altos custos operacionais (CASADAY, 2013; JIMÉNEZ et al., 2018).

3.5.2. Tratamentos biológicos

Os tratamentos biológicos da AP são divididos em sistemas de crescimento suspenso e crescimento aderido. No primeiro, destaca-se o processo de lodos ativados, onde microrganismos em suspensão oxidam matéria orgânica, amônia e fósforo na presença de

oxigênio. Apesar de eficiente, sua performance pode ser comprometida por altas salinidades e variações hidráulicas (GERNAEY; SIN, 2013; LOGANATHAN et al., 2016).

Nos sistemas de crescimento aderido, microrganismos formam biofilmes sobre suportes fixos como cascalho, carvão ativado ou plásticos. São usados em biofiltros, leitos fixos e percoladores, oferecendo maior estabilidade frente a cargas variáveis e toxicidade salina (FREEDMAN et al., 2017). Leitos plantados (como wetlands com cana) têm se mostrado promissores, removendo até 96% de hidrocarbonetos e reduzindo metais entre 40% e 78%, com baixo custo operacional. No entanto, requerem atenção à impermeabilização para evitar contaminação do solo e lençol freático (AL MAHRUKI et al., 2013; JACKSON; MYERS, 2013).

Processos híbridos, como os biorreatores com membranas (MBR), combinam tratamento biológico com filtração por membranas, sendo eficazes na remoção de emulsões finas de óleo ($<10\ \mu\text{m}$) e sólidos, promovendo alto grau de purificação. Porém, a incrustação das membranas é um desafio técnico e econômico, exigindo limpeza frequente e elevando os custos operacionais (DICKHOUT et al., 2017).

3.5.3. Tratamentos químicos

O tratamento químico da água produzida (AP) é essencial para mitigar os impactos ambientais da atividade petrolífera, promovendo transformações físico-químicas que favorecem a separação de fases e a remoção de poluentes (JIMÉNEZ et al., 2018; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). As principais tecnologias químicas incluem precipitação química (coagulação-floculação), processos eletroquímicos, desemulsificação, troca iônica, oxidação química e avançada (AOPs), além de métodos emergentes como líquidos iônicos e extração por polímeros porosos (JIMÉNEZ et al., 2018).

Na coagulação-floculação, sais metálicos como sulfato de alumínio ou cloreto férrico desestabilizam os coloides, enquanto polímeros auxiliam na formação de flocos maiores, removidos por sedimentação, flotação ou filtração (WEI et al., 2018; JIMÉNEZ et al., 2018).

A oxidação química usa agentes como hipoclorito ou peróxidos para degradar compostos orgânicos, enquanto os processos de oxidação avançada (AOPs) geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos, capazes de mineralizar poluentes persistentes como hidrocarbonetos e surfactantes (GERNJAK et al., 2024). Já a desemulsificação química emprega tensoativos que reduzem a tensão interfacial entre óleo e água, promovendo o coalescimento das gotículas de óleo e facilitando a separação posterior. Apesar de sua eficácia

na redução de óleo e graxa (TOG), o método pode gerar contaminantes secundários e apresentar custos operacionais elevados (JIMÉNEZ et al., 2018; SOUSA et al., 2009).

3.6. Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico caracterizado pela transferência seletiva de moléculas de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para a superfície de um material sólido, denominado adsorvente (GOMES et al., 2007). Esse fenômeno ocorre devido ao desequilíbrio de forças intermoleculares na interface sólido-fluido, resultando na formação de uma camada superficial de moléculas do soluto, conhecido como adsorvato. Segundo Braga (2008), a adsorção está diretamente associada à tensão superficial da solução, sendo influenciada por fatores como temperatura, natureza química e concentração do adsorvato, bem como pelas propriedades físico-químicas do adsorvente e do fluido em contato.

3.6.1. Tipos de adsorção

A adsorção pode ser classificada em dois tipos principais: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção), diferenciadas pelas forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

3.6.1.1. Adsorção física (fisissorção)

A adsorção física ocorre quando moléculas do adsorvato são retidas na superfície do adsorvente por forças intermoleculares fracas, como as forças de van der Waals, sem envolver reações químicas (BRETSCHNEIDER; KURFURST, 1987). Esse processo é caracterizado pela rápida formação de uma ou mais camadas de moléculas adsorvidas na superfície do sólido. Devido à natureza fraca das interações, a fisissorção é reversível, permitindo a recuperação do adsorvato por meio da dessorção, que pode ser induzida por alterações na pressão ou temperatura do sistema (ROUSSEAU, 1987). Essa reversibilidade possibilita a regeneração do adsorvente para reutilização, tornando a adsorção física vantajosa em aplicações industriais e ambientais.

3.6.1.2. Adsorção química (quimissorção)

A adsorção química, por sua vez, envolve a formação de ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, geralmente por transferência ou compartilhamento de elétrons,

resultando na formação de um novo composto na superfície do sólido (RODRIGUES, 2002). Esse tipo de interação é caracterizado por maior energia de ligação, tornando o processo praticamente irreversível. Diferentemente da fisissorção, na quimissorção apenas a camada superficial do adsorvente participa da reação, enquanto as camadas internas permanecem inativas. A forte ligação química impede a recuperação do adsorvato por métodos convencionais de dessorção, como aumento de temperatura ou redução de pressão.

3.6.2. Adsorvente

No contexto industrial, diversos materiais adsorventes são empregados no tratamento de efluentes, com o objetivo de otimizar o desempenho dos processos de remoção de contaminantes. Dentre os principais adsorventes utilizados, destacam-se o carvão ativado, a sílica gel, zeólitas, resinas poliméricas e clays modificados, sendo que cada um desses materiais possui características específicas que os tornam adequados para diferentes tipos de efluentes e contaminantes. O carvão ativado, porém, é o mais amplamente utilizado em escala industrial, devido à sua elevada área superficial, alta porosidade e grande afinidade por uma ampla variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Neste contexto, será abordado, a seguir, não apenas o carvão ativado, mas também as principais características físico-químicas dos materiais adsorventes mais utilizados, os mecanismos de interação envolvidos nos processos de adsorção, bem como as limitações associadas ao uso de cada material, como a saturação do adsorvente e a dificuldade de regeneração, além das potencialidades de cada um no tratamento de efluentes industriais.

3.6.2.1. Carvão ativado

O uso de materiais adsorventes no tratamento de efluentes industriais é uma prática consolidada, sendo o carvão ativado um dos mais eficazes e amplamente empregados. Este material, conhecido por sua versatilidade, não apenas se destaca na purificação da água e no controle de emissões atmosféricas, mas também tem grande aplicabilidade na remediação de contaminantes orgânicos e inorgânicos, como pesticidas, metais pesados e compostos emergentes (CURBELO, 2002; SCHNEIDER, 2008). A eficiência do carvão ativado está intrinsecamente ligada às suas propriedades físico-químicas, que incluem uma área superficial elevada, alta microporosidade e a presença de grupos funcionais em sua superfície que facilitam a interação com diversos tipos de poluentes (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000).

Em conjunto com o carvão ativado, outros materiais adsorventes, como zeólitas, sílica gel e resinas, também desempenham papéis importantes no tratamento de efluentes, sendo que suas características específicas – como a distribuição de poros, o tipo de superfície e a química de superfície – podem influenciar o sucesso do processo de adsorção. É essencial entender não apenas a natureza desses adsorventes, mas também os mecanismos de interação envolvidos, como as forças físicas de van der Waals, complexação e interações químicas específicas, que variam conforme o tipo de contaminante e o material adsorvente utilizado.

A estrutura química do carvão ativado é predominantemente composta por carbono amorfo, com regiões grafiticas e heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) que formam grupos funcionais na superfície, como carboxilas, lactonas, fenóis e quinonas. Estes grupos têm grande influência nas propriedades ácido-base do material e sua capacidade de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO, 2000; AL-DEGS et al., 2008). Assim, o carvão ativado pode atuar tanto por mecanismos físicos, como o preenchimento de poros e as forças de van der Waals, quanto por mecanismos químicos, através de ligações de hidrogênio e complexação, oferecendo uma solução eficaz para a remoção de contaminantes de diferentes naturezas.

O desempenho do carvão ativado no processo de adsorção depende de uma série de fatores, como a área superficial, a distribuição de poros (micro, meso e macroporos) e a densidade de grupos funcionais. Em condições ideais, a área superficial pode variar entre 600 e 1500 m²·g⁻¹, podendo ultrapassar esse intervalo em processos otimizados de ativação química (ROY, 1995; NÓBREGA et al., 2009). No entanto, para adsorção de certos contaminantes, como metais pesados e compostos polares, a natureza e a quantidade de grupos funcionais na superfície do carvão ativado podem ser mais decisivas do que a área superficial em si (NUNES, 2008; ATTIA et al., 2008).

A produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: carbonização e ativação. Na carbonização, os voláteis são removidos do material precursor, resultando em uma estrutura carbonácea. Durante a ativação, que pode ser física (com vapor ou CO₂ a altas temperaturas) ou química (utilizando agentes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco), o sistema poroso é desenvolvido e a superfície do material é modificada (DURAL et al., 2011; BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010). A escolha da matéria-prima e os parâmetros de ativação, como temperatura, tempo e tipo de agente ativante, determinam as propriedades finais do carvão ativado e sua eficiência no processo de adsorção.

Além de sua ampla aplicação no tratamento de águas residuárias e na potabilização da água, o carvão ativado se destaca em uma variedade de setores industriais, como farmacêutico, alimentício, químico e energético, além de ser utilizado em tecnologias avançadas, como

purificação de gases e na fabricação de baterias (MURILLO et al., 2005; GUR-REZNIK, 2008). Em particular, o carvão ativado tem se mostrado eficaz na remoção de microcistina-LR, uma toxina comum em ambientes aquáticos eutrofizados, especialmente quando apresenta uma maior proporção de mesoporos (HUANG et al., 2007). Para a adsorção de metais-traço, o desempenho do carvão ativado é sensível a variáveis como o pH da solução e a presença de grupos ácidos ou básicos na superfície, o que enfatiza a importância de otimizar os parâmetros operacionais conforme o tipo de contaminante (SWIATKOWSKI et al., 1998; VERSIANE, 2008).

Porém, apesar de suas vantagens, o uso de carvão ativado e outros materiais adsorventes enfrenta limitações. A saturação do adsorvente e a dificuldade de regeneração são desafios frequentes, exigindo soluções que garantam a eficiência e a sustentabilidade dos processos. Essas limitações, associadas ao custo e à regeneração dos adsorventes, tornam a pesquisa contínua em novos materiais e tecnologias de regeneração fundamental para o avanço no tratamento de efluentes industriais.

3.6.3. Cinética de adsorção

A adsorção de metais em meio aquoso, utilizando materiais porosos como fase sólida, constitui uma abordagem promissora e amplamente estudada no contexto do tratamento de água e efluentes. A compreensão dos mecanismos que regem a velocidade de remoção dos poluentes é essencial não apenas para a seleção e otimização dos materiais adsorventes, mas também para o delineamento de sistemas eficientes e economicamente viáveis (MELO, 2009).

Os estudos cinéticos desempenham um papel central na caracterização da interação entre adsorvente e adsorvato, fornecendo parâmetros cruciais como a ordem de reação, a constante de velocidade e a energia de ativação. Tais parâmetros não apenas permitem a compreensão dos mecanismos subjacentes ao processo, mas também possibilitam a determinação precisa do tempo necessário para atingir o equilíbrio reacional — informação indispensável para o dimensionamento de sistemas em escala real (CHAVES, 2009).

A velocidade de adsorção está intrinsecamente relacionada ao desempenho do material utilizado, sendo influenciada por diversas variáveis operacionais e físico-químicas, como a temperatura, a concentração inicial do adsorvato e as propriedades texturais e superficiais do adsorvente. Estes fatores impactam diretamente a taxa de remoção dos contaminantes e, consequentemente, a eficiência global do processo (WANG et al., 2020).

Para descrever os processos cinéticos de adsorção, diversos modelos têm sido propostos na literatura. Entre os mais utilizados destacam-se o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem, e o modelo de difusão intrapartícula. A aplicação e adequação desses modelos permitem não apenas a previsão do comportamento do sistema em diferentes condições, mas também a inferência dos mecanismos predominantes, como a difusão superficial, a transferência intraparticular ou a reação química.

3.6.3.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi originalmente proposto por Lagergren em 1898, constituindo-se em um dos primeiros esforços sistemáticos para descrever matematicamente o processo de adsorção em sistemas heterogêneos sólido-líquido. Este modelo baseia-se na hipótese de que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e aquela adsorvida em determinado tempo. Tal abordagem pressupõe que a cinética do processo é controlada predominantemente pela velocidade de ocupação dos sítios ativos na superfície do adsorvente, sendo, portanto, mais representativa para os estágios iniciais do fenômeno, quando a disponibilidade desses sítios é maior e a adsorção ocorre com maior intensidade (ALI et al., 2016). A descrição quantitativa da taxa de adsorção segundo este modelo é expressa pela Equação (01).

$$\frac{dq}{dt} = k_L(q_e - q_t) \quad (01)$$

Nessa equação, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente em um instante de tempo (t), enquanto q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) corresponde à capacidade de adsorção no estado de equilíbrio. O parâmetro k_L (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem, cuja magnitude fornece insights sobre a rapidez do processo sob as condições experimentais adotadas.

3.6.3.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, proposto por Blanchard et al. (1984), é amplamente utilizado para descrever processos de adsorção em que predominam interações químicas entre adsorvato e adsorvente. Diferente do modelo de pseudo-primeira ordem, ele assume que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo considerado, indicando uma cinética de segunda ordem. Esse

modelo é baseado na quimissorção, envolvendo trocas ou compartilhamento de elétrons, e é especialmente útil quando há formação de ligações químicas específicas entre os componentes da fase líquida e os sítios ativos do adsorvente (ALI et al., 2016). A descrição quantitativa da taxa de adsorção conforme este modelo é expressa pela Equação (02).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (02)$$

Nesta expressão, q_t e q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) correspondem, respectivamente, à quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente no tempo (t) e no estado de equilíbrio. A constante k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) representa a velocidade da adsorção conforme a cinética de pseudo-segunda ordem, sendo diretamente influenciada pela afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, além das condições termodinâmicas e estruturais do sistema.

3.6.3.3. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris em 1963, oferece uma visão mecanística da adsorção, atribuindo a etapa limitante do processo ao transporte do adsorvato para o interior dos poros do adsorvente. De acordo com essa abordagem, a resistência interna à difusão regula o fluxo de massa, sendo influenciada pelos gradientes de concentração dentro da estrutura porosa do material (ALI et al., 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O processo de adsorção é descrito em etapas sucessivas: inicialmente ocorre uma migração rápida das moléculas do adsorvato até a superfície externa do adsorvente (adsorção externa), geralmente desconsiderada por sua alta velocidade; em seguida, há a difusão através do filme líquido que recobre a superfície do sólido; posteriormente, acontece a difusão efetiva nos poros do adsorvente, etapa central do modelo; e, por fim, o adsorvato é fixado nos sítios ativos da superfície (KAJJUMBA et al., 2019). A descrição quantitativa da taxa de adsorção de acordo com este modelo é expressa pela Equação (03).

$$q_t \approx k_{id}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (03)$$

Nessa equação, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (min), k_{id} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula, e C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é uma constante relacionada à espessura da camada limite externa. A linearidade da curva q_t versus $t^{1/2}$ permite avaliar a ocorrência do regime de controle difusional, sendo que a interceptação

com o eixo vertical (valor de C) fornece informações sobre o efeito da resistência externa à transferência de massa.

3.7. Floculação iônica

A floculação iônica configura-se como uma técnica de tratamento de efluentes fundamentada em processos físico-químicos, que envolve a interação entre tensoativos aniônicos e cátions metálicos bivalentes, especialmente o cálcio. Essa interação promove a formação de precipitados insolúveis na forma de flocos, os quais, devido ao caráter anfifílico dos tensoativos, apresentam elevada capacidade de adsorver compostos orgânicos, particularmente aqueles de natureza hidrofóbica (MELO, 2015).

O mecanismo ocorre em duas etapas principais. Na primeira, o tensoativo aniônico é adicionado ao meio contaminado, promovendo a solubilização dos compostos orgânicos por meio da formação de micelas, nas quais os contaminantes ficam encapsulados no interior hidrofóbico dessas estruturas. Na segunda etapa, a introdução de íons metálicos bivalentes, como o cálcio, provoca uma reação de troca iônica, substituindo o cátion sódio presente na estrutura do tensoativo pelo cátion metálico. Esse processo resulta na formação de um novo sal metálico de baixa solubilidade, que se agrega na forma de flocos. Esses flocos incorporam os contaminantes presentes no meio, facilitando sua remoção por processos subsequentes, como sedimentação ou filtração (BARROS et al., 2021).

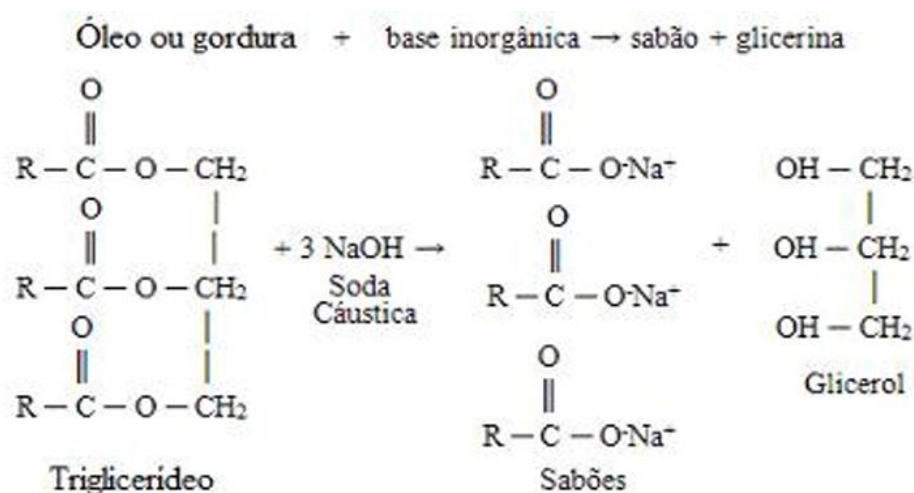
Do ponto de vista teórico, a floculação iônica não se limita às interações eletrostáticas descritas pela Teoria DLVO. Segundo La Mer (1966), a formação dos flocos está mais associada à criação de pontes poliméricas, oriundas da extensão das cadeias dos polieletrólitos, do que propriamente às forças de dupla camada elétrica. Esse entendimento é fundamental para otimizar o processo, especialmente no dimensionamento e na escolha dos parâmetros operacionais.

Além disso, o sucesso da floculação depende do mecanismo de colisão entre as partículas. De acordo com Hughes (2001) e Mudhoo e Sharma (2011), quando o encontro entre partículas é promovido pelo movimento browniano, o processo é denominado pericinetico. Por outro lado, quando a colisão ocorre em função de gradientes de velocidade induzidos por agitação, recebe o nome de ortocinético. Esses autores também destacam que, na ausência de forças de repulsão superficial, toda colisão resulta em agregação, caracterizando a floculação rápida. Entretanto, quando há repulsão significativa entre as partículas, nem todas as colisões são efetivas, o que reduz a taxa de formação de flocos.

3.8. Tensoativos

Os tensoativos, também chamados surfactantes, são compostos orgânicos anfífilos que apresentam em sua estrutura molecular regiões hidrofílicas (polares) e hidrofóbicas (apolares). Essa dualidade permite sua interação com fases de polaridades opostas, como água e óleo, tornando-os essenciais em sistemas coloidais e processos de interface (DALTIN, 2011). A Figura 02 ilustra uma reação típica de saponificação, processo clássico de obtenção de sabões e detergentes a partir da hidrólise básica de triglicerídeos.

Figura 02: Reação de saponificação de um triglicerídeo com hidróxido de sódio.



Fonte: Daltin, 2011.

A porção apolar dos tensoativos é geralmente composta por cadeias alquílicas ou alquifenílicas, contendo entre oito e dezoito átomos de carbono, responsáveis pela afinidade com compostos orgânicos não polares, como óleos e gorduras. Essas cadeias podem assumir formas lineares, ramificadas ou cíclicas e possuem baixa polaridade, mesmo diante da maior eletronegatividade do carbono em relação ao hidrogênio (BALAN, 2006).

Por outro lado, a extremidade polar é formada por grupos químicos que podem ser ionizáveis ou não-ionizáveis, apresentando distribuições assimétricas de carga que conferem afinidade por solventes polares, especialmente a água. De acordo com as características desses grupos, os tensoativos são classificados em quatro grandes categorias: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros (ATTWOOD et al., 1983).

Essa estrutura permite que os tensoativos se adsorvam preferencialmente nas interfaces entre fases imiscíveis, como nas interfaces líquido-líquido (água/óleo) ou gás-líquido (ar/água), formando filmes moleculares organizados que reduzem a tensão interfacial ou superficial do

sistema. Esse fenômeno é fundamental para processos como emulsificação, detergentes, solubilização e estabilização de dispersões coloidais (MELO, 2015; ROSSI et al., 2006).

3.8.1 Polaridade dos tensoativos

A compreensão da divisão entre as frações polares e apolares é essencial para entender o comportamento dos tensoativos em diferentes meios e aplicações (CURBELO, 2006). A porção apolar, composta por cadeias hidrocarbonadas, confere afinidade por solventes orgânicos, enquanto a porção polar determina a solubilidade em água e a interação com substâncias iônicas ou polares. A Tabela 04 apresenta os principais grupos polares, que podem ser iônicos ou não iônicos.

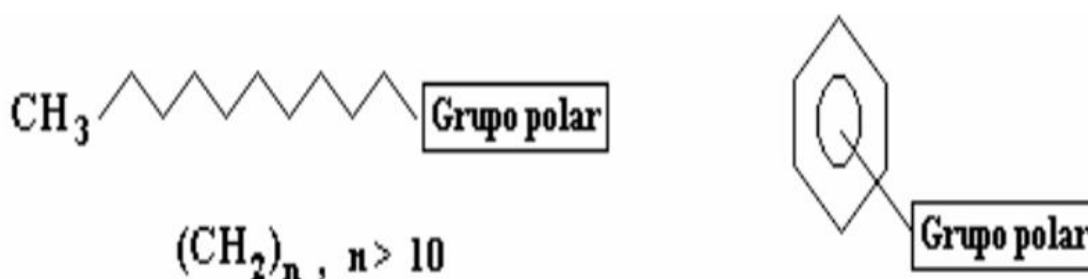
Tabela 04: Principais grupos polares: iônicos e não iônicos.

Grupos iônicos	Grupos não-iônicos
Carboxilas – COO^-	Hidroxilas – OH
Grupos Sulfônicos – SO_3	Aminas – NH_2
Sulfatos – OSO_3^-	Cadeias Alcoxiladas – $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{-H}$
Quaternários de amônio – NR_3^+	–

Fonte: Souza, 2021.

No estudo estrutural dos tensoativos, a fração apolar desempenha papel crucial na formação de micelas e na interação com substâncias hidrofóbicas. Cadeias carbônicas com mais de 10 átomos de carbono, assim como estruturas aromáticas, são exemplos dessas porções apolares. A Figura 03, apresenta os principais grupos apolares das moléculas de tensoativos.

Figura 03: Principais grupos apolares constituintes de moléculas tensoativas.



Fonte: Curbelo, 2006.

A escolha adequada do tensoativo para uma aplicação específica exige o conhecimento de sua natureza química e das propriedades interfaciais que ele proporciona. A eficácia do

surfactante está diretamente relacionada à sua categoria, que determina características como estabilidade, formação de micelas e solubilização (ROSSI et al., 2006).

Os tensoativos são classificados em aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros, cada um apresentando comportamento distinto quanto à carga superficial, polaridade e interação com o meio. Por exemplo, os aniônicos, com carga negativa, são amplamente usados em detergentes, enquanto os não iônicos são preferidos em sistemas sensíveis à dureza da água e ao pH, devido à sua menor sensibilidade a íons (BALAN, 2006).

Portanto, a seleção do tensoativo mais adequado, baseada em sua classificação e propriedades físico-químicas, é fundamental para garantir a eficiência e funcionalidade nas formulações e processos industriais. A seguir, serão apresentados os principais tipos de tensoativos, seus mecanismos de ação e aplicações predominantes.

3.8.2 Classificação dos tensoativos

Os tensoativos são compostos anfífilos que, do ponto de vista químico, podem ser classificados de acordo com a natureza da sua fração polar, considerando sua capacidade de ionização em meio aquoso. Sob essa perspectiva, são categorizados em tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos, dependendo da presença e do tipo de carga elétrica que a cabeça polar apresenta na solução.

3.8.2.1 Tensoativos catiônicos

Os tensoativos desta classe são pouco utilizados no mercado devido à sua elevada toxicidade para ambientes aquáticos. Estruturalmente, apresentam grupos químicos carregados positivamente que, ao se dissociarem em solução aquosa, formam cátions na região polar da molécula (BARROS, 2019). Essa característica, associada ao reduzido número de compostos pertencentes a essa categoria, resulta em uma toxicidade aquática superior à observada em outras classes de tensoativos (MELO, 2015).

3.8.2.2 Tensoativos não-iônicos

Ao contrário dos tensoativos catiônicos, os não-iônicos não apresentam carga elétrica em sua estrutura molecular, o que os impede de sofrer ionização em meio aquoso. Dessa forma, sua ação é pouco influenciada pelo pH do sistema, embora suas propriedades físico-químicas sejam significativamente afetadas pelas variações de temperatura (MELO, 2015). Por sua vez, os surfactantes não iônicos, caracterizados por grupos polares não ionizáveis em solução

aquosa, constituem a segunda maior categoria de tensoativos comercialmente utilizados. Além disso, destacam-se por sua ampla compatibilidade com outras classes de surfactantes, o que amplia sua aplicabilidade em formulações complexas (DALTIM, 2011).

3.8.2.3 Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos configuram a classe mais amplamente empregada no mercado, apresentando elevada sensibilidade à presença de eletrólitos em solução. Semelhantes aos catiônicos, estes compostos ionizam-se em meio aquoso; contudo, diferenciam-se pela carga negativa dos íons gerados, sendo os sais quaternários de amônio exemplos proeminentes da classe catiônica. No caso dos aniônicos, o grupo hidrofílico responsável pela polaridade é carregado negativamente e encontra-se covalentemente ligado à porção hidrofóbica da molécula. Essa configuração confere a esses tensoativos um papel predominante na indústria, especialmente em formulações como sabões, sabonetes, xampus e detergentes, em função de suas propriedades de limpeza e formação de espuma (DALTIM, 2011).

3.8.2.4 Tensoativos anfóteros

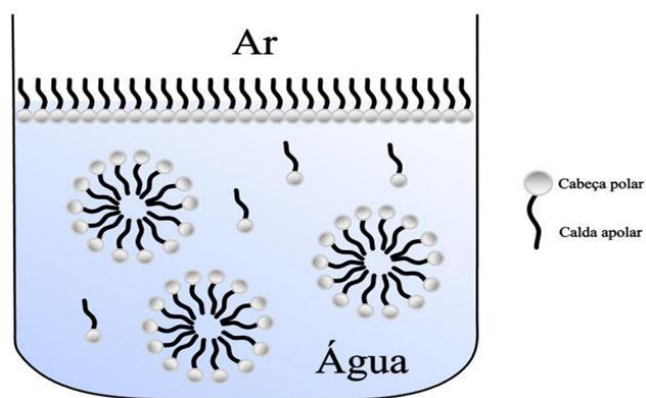
Caracterizados pelo duplo caráter iônico, os tensoativos anfóteros apresentam simultaneamente grupos hidrofílicos com cargas positivas e negativas em sua estrutura molecular, conferindo-lhes propriedades tanto aniônicas quanto catiônicas. Apesar dessa singularidade funcional, essa classe é uma das menos empregadas comercialmente, principalmente devido ao seu elevado custo de produção (DALTIM, 2011). Contudo, sua compatibilidade com outras classes de tensoativos amplia seu potencial de aplicação, especialmente em formulações que exigem contato direto com a pele, como xampus infantis e produtos cosméticos delicados, onde a suavidade e a baixa irritabilidade são essenciais (MYERS, 2006).

3.8.3 Concentração micelar crítica (c.m.c)

Os tensoativos são caracterizados pela sua capacidade intrínseca de adsorção em interfaces, fenômeno que ocorre quando suas moléculas, em solução, se organizam inicialmente na forma de monômeros (ROBERTO, 2010). À medida que a concentração de tensoativo em um dado solvente aumenta, observa-se uma tendência à saturação na orientação das moléculas na interface, atingindo um limite no qual a adsorção adicional torna-se inviável (VALE, 2009).

A partir desse ponto, ocorre a formação de agregados supramoleculares denominados micelas, conforme ilustrado na Figura 04.

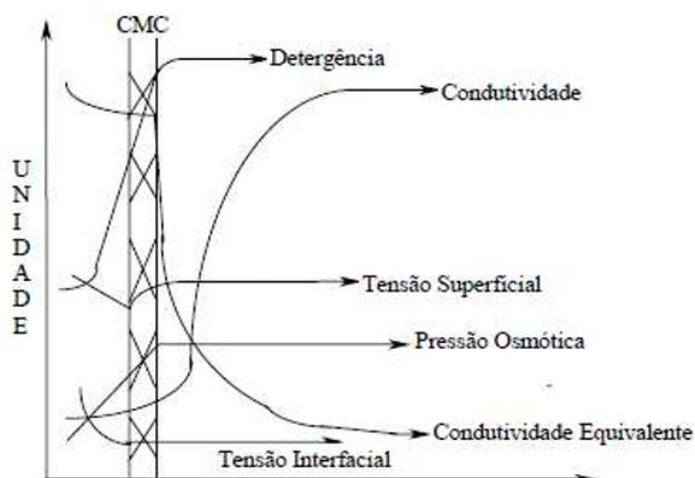
Figura 04: Processo de formação de micelas em solução aquosa.



Fonte: Carvalho, 2019.

O limiar de concentração a partir do qual as micelas começam a se formar é conhecido como concentração micelar crítica (CMC), um parâmetro que varia conforme a estrutura química do tensoativo, a temperatura, a natureza do meio e a presença de impurezas (ROBERTO, 2010). Estudos indicam que as propriedades físico-químicas dos tensoativos mantêm-se relativamente constantes para concentrações inferiores à CMC, apresentando alterações significativas somente quando essa concentração crítica é ultrapassada (ROSSI, 2007). A Figura 05 exemplifica o comportamento dessas propriedades em função da concentração, evidenciando as transformações associadas à micelização.

Figura 05: Propriedades físico-químicas de um tensoativo.



Fonte: adaptado de ROSSI, 2007.

4. MATERIAS E MÉTODOS

Esta seção apresenta os materiais e os procedimentos experimentais utilizados para o estudo de adsorção e remoção de fenol de efluente sintético, assistida pela floculação iônica. São descritas a preparação das soluções, a síntese dos tensoativos aniônicos e as etapas experimentais correspondentes, incluindo as análises e as condições operacionais utilizadas.

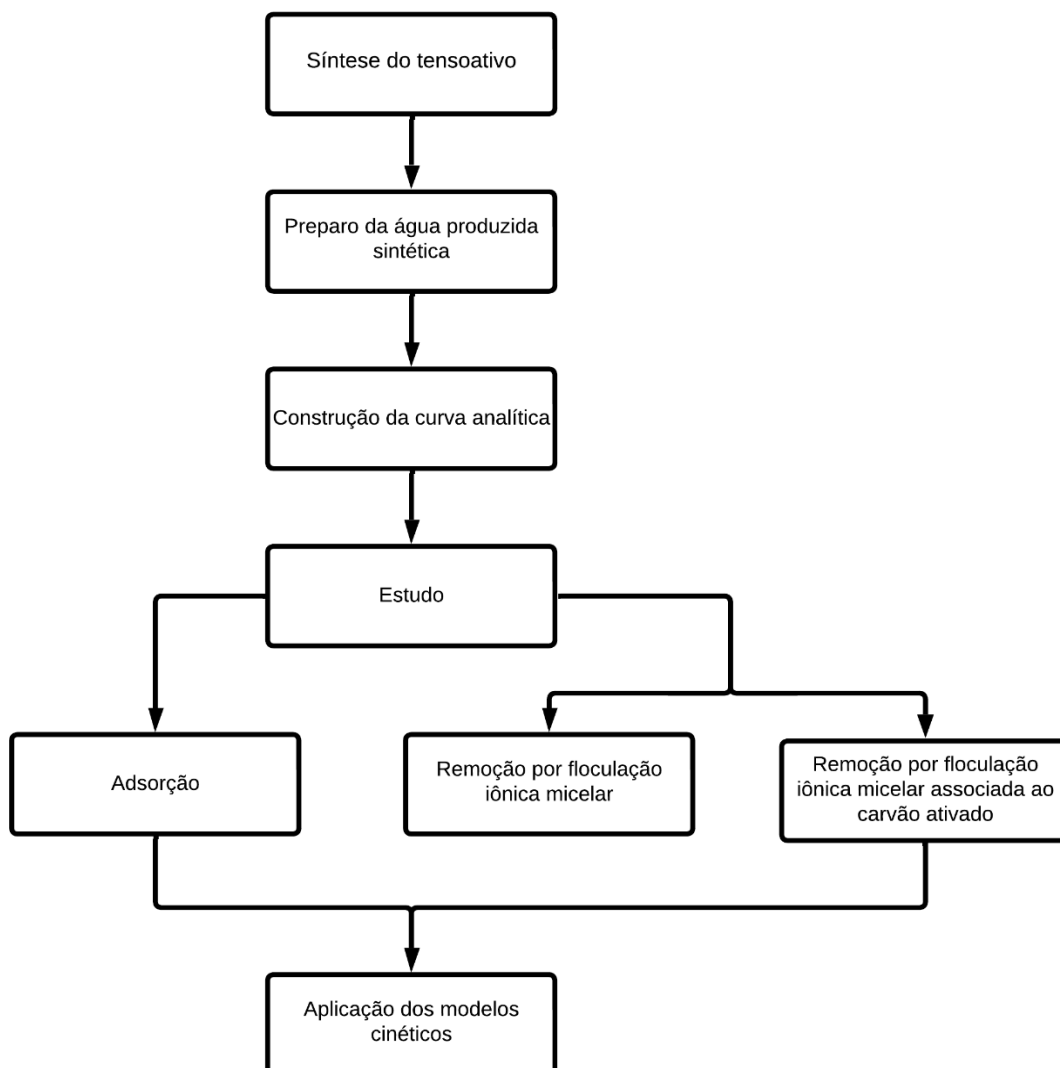
4.1. Materiais

Os experimentos foram conduzidos empregando uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos de grau analítico, selecionados para garantir a reprodutibilidade e a precisão dos resultados. Como materiais de interesse principal, foram utilizados ácidos graxos de cadeia longa, incluindo: ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$, pureza analítica, CAS: 57-10-3, massa molar: $256,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$, pureza analítica, CAS: 57-11-4, massa molar: $284,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$, pureza analítica, CAS: 143-07-7, massa molar: $200,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Esses compostos foram obtidos de fornecedores comerciais certificados e utilizados sem purificação adicional, devido à sua alta pureza declarada. Para a preparação das soluções e a execução das reações químicas, foram empregados os seguintes reagentes: fenol cristal (C_6H_6O , grau ACS, CAS: 108-95-2, massa molar: $94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2\cdot 2H_2O$, pureza analítica, CAS: 10035-04-8, massa molar: $147,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), cloreto de sódio ($NaCl$, pureza analítica, CAS: 7647-14-5, massa molar: $58,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), hidróxido de sódio em micropérolas ($NaOH$, grau ACS, CAS: 1310-73-2, massa molar: $40,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e álcool etílico absoluto (C_2H_6O , grau ACS, CAS: 64-17-5, massa molar: $46,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Todos os reagentes foram armazenados em condições adequadas, conforme especificações do fabricante, para evitar contaminação ou degradação. Como material adsorvente, foi utilizado carvão ativado em pó, nomeada de WV1050, produzida pela empresa Mead- Westvaco (EUA).

4.2. Métodos

A metodologia experimental adotada para a remoção de fenol foi baseada na combinação de tensoativos aniônicos, cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2\cdot 2H_2O$) e carvão ativado comercial (CA), cujas concentrações variaram. A eficiência do processo foi monitorada pelo método de espectrofotometria, permitindo a quantificação precisa do fenol residual. O estudo foi estruturado em etapas bem definidas, apresentadas na Figura 06, assegurando a reprodutibilidade e a clareza dos procedimentos.

Figura 06: Etapas da metodologia experimental da pesquisa.



Fonte: Autor, 2025.

4.2.1. Síntese dos tensoativos aniônicos

A síntese dos tensoativos aniônicos foi realizada por meio da reação dos ácidos graxos — ácido palmítico ($C_{15}H_{31}COOH$), ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$) e ácido láurico ($C_{11}H_{23}COOH$) — com hidróxido de sódio ($NaOH$) em meio etanólico. O processo resultou na obtenção dos respectivos sais de sódio: palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio. A metodologia foi adaptada a partir do procedimento descrito por Melo (2015) para otimizar a eficiência reacional e garantir a reprodutibilidade dos resultados. As reações químicas envolvidas estão representadas nas Equações (04), (05) e (06).



Inicialmente, foram pesados 5 g de cada ácido graxo utilizando uma balança analítica (modelo M214Ai, Bel Engineering, capacidade máx.: 220 g). O hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado com 50% de excesso em relação à proporção estequiométrica, sendo as massas correspondentes de 1,1699 g para o ácido palmítico, 1,0545 g para o ácido esteárico e 1,4976 g para o ácido láurico. O NaOH foi previamente dissolvido em 100 mL de água destilada para garantir sua completa dissociação.

Em seguida, foram adicionados 50 mL de etanol absoluto à solução alcalina para aumentar a miscibilidade entre os reagentes e favorecer a reação de saponificação. A mistura reacional foi transferida para um balão de fundo chato de 250 mL, no qual os ácidos graxos foram adicionados gradualmente sob agitação mecânica constante, assegurando homogeneização adequada. A reação foi conduzida sob banho-maria, adaptado para um sistema de refluxo, conforme demonstrado na Figura 07, com temperatura controlada em uma manta aquecedora (modelo 30120-03, SATRA, capacidade: 500 mL) a 80 °C, durante 2 horas, visando à conversão completa dos ácidos graxos em seus sais de sódio.

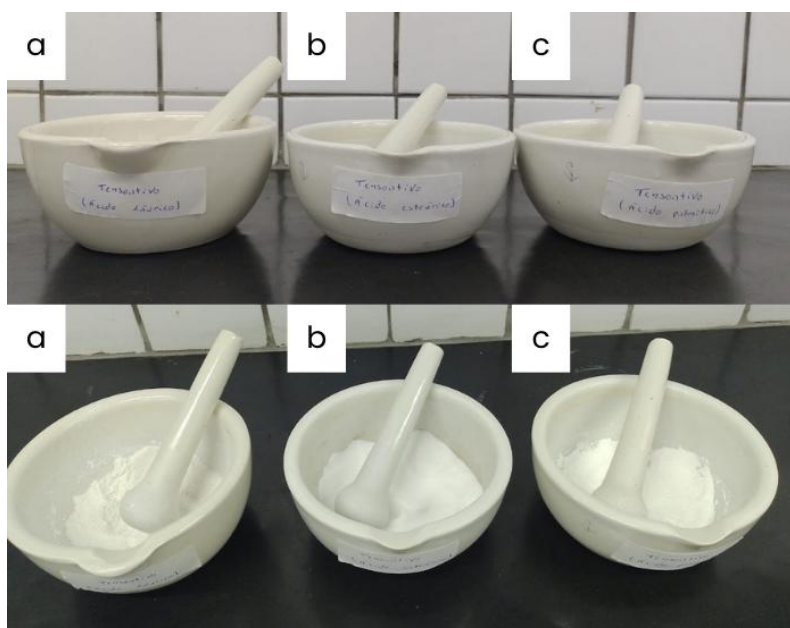
Figura 07: Sistema de evaporação com refluxo.



Fonte: Autor, 2025.

Após o término da reação, a mistura foi submetida a estufa de secagem e esterilização (modelo SL-100, SOLAB) a 100 °C durante 2 horas para remover a umidade e solventes residuais. O material seco foi triturado em um almofariz de porcelana até formar um pó fino e homogêneo conforme ilustrado na Figura 08. Por fim, os sais de tensoativos foram acondicionados em frascos hermeticamente fechados e protegidos da umidade, visando à preservação de sua integridade química.

Figura 08: Sais de sódio a partir dos ácidos graxos (a) laurato de sódio, (b) estearato de sódio e (c) palmitato de sódio.



Fonte: Autor, 2025.

4.2.2. Preparo da água produzida sintética (efluente aquoso)

O efluente sintético foi preparado a partir de fenol (C_6H_6O , $MM = 94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), empregado como composto modelo para simular a contaminação de efluentes industriais. Primeiramente, 50 mg de fenol foram pesados em uma balança analítica de precisão (modelo M214Ai, Bel Engineering, capacidade máx.: 220 g). A amostra foi dissolvida em um volume inicial de água destilada, utilizando um bastão de vidro para agitação, assegurando a completa solubilização do composto. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico de 0,5 L com o auxílio de um funil de vidro, minimizando riscos de perdas. O volume final foi ajustado até o menisco com água destilada, resultando em uma concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol. Essa concentração foi estudada com base na pesquisa de González-Muñoz et al. (2003), por estar dentro da faixa típica encontrada em efluentes da indústria petroquímica (2,8 a $1220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A solução obtida foi empregada nas etapas subsequentes de floculação iônica

micelar e adsorção assistida, com o objetivo de avaliar a eficiência dos processos na remoção de fenol.

4.2.3. Construção da curva analítica

A curva analítica foi desenvolvida a partir de uma solução padrão de fenol com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, preparada conforme o procedimento detalhado na seção 4.2.2. A partir dessa solução, foram realizadas diluições seriadas para obter soluções com concentrações finais de 1, 5, 20, 50 e $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto a concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi analisada diretamente, sem diluição adicional. As análises foram conduzidas por espectrofotometria utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (Modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm), com absorbância medida no comprimento de onda de 273 nm. A equação da curva analítica foi determinada por regressão linear, estabelecendo a relação entre a absorbância e a concentração de fenol, em conformidade com a Lei de Beer-Lambert. O coeficiente de determinação (R^2) foi calculado para avaliar a linearidade e a confiabilidade da curva analítica, garantindo a robustez do método para as análises subsequentes.

4.2.4. Estudo da adsorção

4.2.4.1. Avaliação da massa do carvão ativado comercial (CA)

A eficiência de remoção de fenol por adsorção em carvão ativado comercial (CA) foi avaliada utilizando a solução sintética de fenol a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram avaliadas diferentes massas de CA, variando de 0,02 a 0,70 g (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60 e 0,70 g). Os testes foram realizados em duplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados. A solução de fenol com CA foi agitada em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V) a 150 rpm e temperatura constante de 25°C . O tempo de contato entre o fenol e o carvão ativado comercial (CA) foi estabelecido em 90 minutos, conforme determinado por Lima (2023), que identificou esse período como suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção. Essa escolha permite uma análise confiável da cinética de adsorção, garantindo que o sistema alcance a estabilização necessária para os estudos. Após cada intervalo, as amostras foram submetidas à separação sólido-líquido por filtração utilizando uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm $\varnothing$ e $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) para separação do adsorvente da fase líquida. As concentrações residuais de fenol foram determinadas por espectrofotometria

utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm) no comprimento de onda de 273 nm. A eficiência de remoção do fenol foi calculada a partir da Equação (07).

$$\%Eficiência = \frac{(C_{inicial} - C_{diluída})100}{C_{diluída}} \quad (07)$$

Onde $C_{inicial}$ representa a concentração inicial de fenol no efluente sintético, medida em mg.L^{-1} , e $C_{diluída}$ é a concentração residual de fenol no efluente após o tempo t , também medida em mg.L^{-1} .

4.2.4.2. Cinética de adsorção

Para a avaliação do tempo de equilíbrio, foram adicionados 0,3 g de CA a 50 mL de solução de fenol com concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , sendo essa massa determinada na avaliação do item 4.2.4.1 como a quantidade na qual o equilíbrio foi atingido. As amostras foram submetidas à agitação por diferentes períodos, variando de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 a 180 minutos, a fim de verificar a adsorção de fenol ao longo do tempo. A agitação foi realizada em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V) a 150 rpm, com temperatura constante de 25°C . Após cada tempo de agitação, as amostras foram filtradas utilizando uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W), com auxílio de papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm $\varnothing$ e 80 g.m^{-2}), para remover o CA. A concentração de fenol foi determinada por espectrofotometria a 273 nm, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm), calibrado com padrões de fenol de concentrações conhecidas. A quantidade adsorvida de fenol (q_{ads}) em cada tempo foi calculada pela Equação (08). O tempo de equilíbrio foi determinado a partir do gráfico da quantidade adsorvida (q_{ads}) em função do tempo.

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (08)$$

Onde q_{ads} é a quantidade adsorvida de fenol em miligramas por grama (mg.g^{-1}), C_0 é a concentração inicial de fenol em miligramas por litro (mg.L^{-1}), C_t é a concentração de fenol no tempo (t) em miligramas por litro (mg.L^{-1}), V corresponde ao volume da solução de fenol em litros (L), e m é a massa de CA utilizada, expressa em gramas (g).

4.2.5. Estudo da remoção de fenol

Este estudo investigou a remoção de fenol por meio de duas abordagens distintas: (i) floculação iônica micelar, utilizando apenas tensoativo, e (ii) floculação iônica micelar associada ao carvão ativado comercial (CA), combinando tensoativo e CA. Em ambos os casos, seguiu-se um único procedimento experimental padronizado, garantindo a reprodutibilidade dos ensaios e permitindo uma comparação precisa dos resultados obtidos. As análises foram realizadas em duplicata, assegurando a confiabilidade nas conclusões.

4.2.5.1. Remoção de fenol por floculação iônica micelar

4.2.5.1.1. Cinética de remoção

Para o estudo cinético, a abordagem experimental seguiu a metodologia proposta por Lima (2023) para avaliar a remoção de fenol de efluentes sintéticos. O efluente foi preparado com fenol a 100 mg.L^{-1} , conforme o procedimento descrito no item 4.2.2. Os tensoativos sintetizados (palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio), conforme o item 4.2.1, foram pesados a uma massa de 0,1075 g e dissolvidos em 30 mL de água destilada, resultando em uma solução com concentração inicial de 2150 mg.L^{-1} . Para promover a floculação preliminar, adicionou-se cloreto de cálcio à solução na concentração de 1075 mg.L^{-1} (0,05375 g), que corresponde à metade da concentração do tensoativo. Após, foram adicionados 20 mL do efluente sintético contendo fenol à solução de tensoativo já floculada, totalizando 50 mL de volume de amostra. A mistura foi submetida à agitação contínua em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V) a 150 rpm, com temperatura constante de 25°C . A remoção do fenol foi monitorada ao longo do tempo, com amostras coletadas nos seguintes intervalos: 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A separação dos sólidos suspensos foi realizada por filtração a vácuo utilizando uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm $\varnothing$ e 80 g.m^{-2}). A concentração residual de fenol nas amostras filtradas foi determinada por espectrofotometria, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm), com leitura a 273 nm. A eficiência de remoção do fenol foi calculada de acordo com a Equação (07).

4.2.5.1.2. Avaliação da concentração do tensoativo

Para avaliar a concentração de tensoativos na presença de fenol em efluentes sintéticos, foram utilizados três tensoativos aniônicos sintetizados: palmitato de sódio, estearato de sódio

e laurato de sódio, conforme a obtenção no item 4.2.1. As concentrações dos tensoativos foram variando de 150 (0,0075 g) a 3150 mg.L⁻¹ (0,1575 g), com incrementos de 250 mg.L⁻¹ (0,0125 g). Os valores testados foram: 150, 400, 650, 900, 1150, 1400, 1650, 1900, 2150, 2400, 2650, 2900 e 3150 mg.L⁻¹. Cada tensoativo foi pesado de acordo com sua respectiva massa e dissolvido em 30 mL de água destilada. A floculação foi induzida pela adição de cloreto de cálcio, utilizando metade da concentração do tensoativo. A concentração de fenol foi mantida constante em 100 mg.L⁻¹ e adicionada após a floculação, utilizando 20 mL da solução, completando o volume da amostra para 50 mL. A mistura foi agitada continuamente a 150 rpm em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V), com temperatura constante de 25 °C, por 10 minutos, tempo de equilíbrio previamente estabelecido no item 4.2.5.1.1. Após a agitação, os sólidos foram separados por filtração a vácuo utilizando uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm Ø e 80 g.m⁻²). A concentração de fenol nas amostras filtradas foi determinada por espectrofotometria, a 273 nm, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm). A eficiência de remoção de fenol foi calculada de acordo com a Equação (07).

4.2.5.1.3. Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH na remoção de fenol utilizando os tensoativos palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio, foram utilizadas concentrações previamente determinadas como ideais para a remoção máxima de fenol, conforme a obtenção no item 4.2.5.1.2: 1650 mg.L⁻¹ (0,0825 g) para palmitato e estearato de sódio, e 2650 mg.L⁻¹ (0,1325 g) para laurato de sódio. A concentração de cloreto de cálcio foi ajustada para metade da concentração do tensoativo. A concentração de fenol foi mantida constante em 100 mg.L⁻¹ em todos os ensaios. Os experimentos foram realizados em uma faixa de pH de 3 a 12, com os seguintes valores: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções diluídas de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M, e o controle foi feito com um medidor de pH (modelo DM-22, DIGIMED). O ajuste de pH foi realizado após a adição da solução de fenol aos flocos de tensoativo, evitando alterações no pH devido à interação entre o fenol e os flocos caso o ajuste fosse feito antes. As amostras foram mantidas em agitação contínua a 150 rpm em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V), com temperatura constante de 25 °C, por 10 minutos, conforme o tempo de equilíbrio obtido no item 4.2.5.1.1. Após esse período, os sólidos foram separados por filtração a vácuo, utilizando uma

bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm Ø e 80 g.m⁻²). A concentração de fenol nas amostras filtradas foi determinada por espectrofotometria a 273 nm, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm). A eficiência na remoção de fenol foi calculada conforme a Equação (07).

4.2.5.1.4. Avaliação da presença de eletrólitos

A avaliação da presença de eletrólitos foi realizada com cloreto de sódio (NaCl) em duas molaridades diferentes de 0,2 M e 0,4 M, com massas de 0,5868 g e 1,1736 g, respectivamente, dissolvidas em 10 mL de água destilada. Essas molaridades foram escolhidas para evitar interferência do sal no processo de precipitação do tensoativo, que deve ser induzido exclusivamente pela presença do cloreto de cálcio (CaCl₂·2H₂O). Segundo Stellner e Scamehorn (1989), molaridades superiores a 0,9 M de NaCl podem precipitar o tensoativo e prejudicar a análise dos efeitos do CaCl₂·2H₂O. A concentração inicial de fenol foi fixada em 100 mg·L⁻¹, e após o processo de floculação, foram adicionados 20 mL dessa solução à amostra. O tensoativo foi previamente dissolvido em 20 mL de água destilada, sendo o volume final ajustado para 50 mL. A concentração de tensoativo variou entre 150 e 3150 mg·L⁻¹, com o objetivo de avaliar o comportamento do sistema em diferentes condições, mantendo-se a concentração de CaCl₂·2H₂O ajustada para a metade da concentração do tensoativo. As amostras foram submetidas à agitação em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V) a 150 rpm, durante 10 minutos, à temperatura de 25 °C. Em seguida, os sólidos formados foram separados por filtração a vácuo, utilizando uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm Ø e 80 g.m⁻²). A concentração residual de fenol nas amostras filtradas foi determinada por espectrofotometria, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm) a 273 nm, sendo a eficiência de remoção de fenol calculada conforme a Equação (07).

4.2.5.2. Remoção de fenol por floculação iônica micelar associada ao carvão ativado comercial (CA)

4.2.5.2.1. Cinética de remoção

O estudo cinético foi conduzido para avaliar a remoção de fenol de efluentes sintéticos utilizando CA. O efluente foi preparado com fenol a 100 mg.L^{-1} , conforme o item 4.2.2. Os tensoativos (palmitato, estearato e laurato de sódio) foram dissolvidos em 30 mL de água destilada, atingindo uma concentração inicial de 2150 mg.L^{-1} ($0,1075 \text{ g}$). Para floculação preliminar, foi adicionado cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), correspondente a 50% da quantidade do tensoativo. Após a floculação, adicionou-se $0,3 \text{ g}$ de CA, seguido pela adição de 20 mL do efluente sintético de fenol, totalizando 50 mL de amostra. A mistura foi agitada a 150 rpm em uma mesa agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V) a uma temperatura constante de 25°C . Amostras foram coletadas nos intervalos de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A separação dos sólidos foi realizada por filtração a vácuo utilizando uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm $\varnothing$ e 80 g.m^{-2}). A concentração residual de fenol foi determinada por espectrofotometria, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm) a 273 nm. A eficiência de remoção foi calculada com base na Equação (07).

4.2.5.2.2. Efeito do pH

O efeito do pH na remoção de fenol foi avaliado utilizando os tensoativos palmitato de sódio (1650 mg.L^{-1}), estearato de sódio (1650 mg.L^{-1}) e laurato de sódio (2650 mg.L^{-1}), cujas concentrações foram previamente determinadas como ideais para remoção máxima de fenol, conforme o item 4.2.5.1.2. A concentração de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi ajustada para metade da concentração do tensoativo. A concentração de fenol foi mantida constante em 100 mg.L^{-1} . Os experimentos foram realizados em uma faixa de pH de 3 a 12 (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustado com soluções diluídas de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M, utilizando um medidor de pH (modelo DM-22, DIGIMED). O pH foi ajustado após a adição de fenol aos flocos de tensoativo. As amostras foram agitadas a 150 rpm em uma agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V) a 25°C , por 10 minutos, tempo de equilíbrio previamente estabelecido no item 4.2.5.2.1. Após o período, os sólidos foram separados por filtração a vácuo utilizando bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm $\varnothing$ e 80 g.m^{-2}). A concentração de fenol foi determinada por espectrofotometria, utilizando espectrofotômetro digital UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm) a 273 nm, e a eficiência de remoção foi calculada conforme a Equação (07).

4.2.5.2.3. Avaliação da presença de eletrólitos

A presença de eletrólitos foi avaliada com cloreto de sódio (NaCl) nas molaridades de 0,2 M e 0,4 M, utilizando massas de 0,5868 g e 1,1736 g, respectivamente, dissolvidas em 10 mL água destilada. A concentração de fenol foi mantida constante em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo adicionados 20 mL dessa solução após o processo de floculação. O tensoativo, variando entre 150 e $3150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foi previamente dissolvido em 20 mL de água destilada, e o volume final da amostra foi ajustado para 50 mL. A concentração de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi estabelecida como 50% da concentração do tensoativo. As amostras foram agitadas a 150 rpm por 10 minutos — tempo de equilíbrio definido no item 4.2.5.2.1 — à temperatura de 25°C , utilizando uma agitadora orbital (modelo SL - 180/A, SOLAB, Potência: 500W – 220V). Após a agitação, os sólidos formados foram separados por filtração a vácuo, com o auxílio de uma bomba a vácuo (modelo Q-355B, QUIMIS, Potência: 110/220V – 840W) e papel de filtro qualitativo (modelo 501.012, UNIFIL, 15 cm Ø e $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$). A concentração de fenol nas amostras filtradas foi determinada por espectrofotometria a 273 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-visível (modelo ME-UV1100, Faixa: 190 - 1100 nm), e a eficiência de remoção foi calculada conforme a Equação (07).

4.3.6. Avaliação e aplicação dos critérios de seleção dos modelos de adsorção

A seleção do modelo cinético mais adequado foi conduzida com base em uma análise criteriosa de um conjunto de modelos, considerando simultaneamente o ajuste aos dados observados e a penalização pela complexidade do modelo. Para isso, foi adotado o Critério de Informação de Akaike (AIC), uma metodologia amplamente reconhecida na literatura científica por sua capacidade de balancear o trade-off entre o erro de ajuste e o risco de sobreajuste (AKAIKE, 1974; BURNHAM & ANDERSON, 2002).

O AIC é uma ferramenta de comparação entre modelos não aninhados que permite identificar aquele que apresenta a melhor qualidade preditiva, a partir da minimização de uma função de penalização baseada na log-verossimilhança e no número de parâmetros estimados. Em sua formulação clássica, o AIC é expresso conforme a Equação (09):

$$\text{AIC} = n \left[\ln \frac{\text{SS}}{n} \right] + 2K \quad (09)$$

No qual, n representa o número total de observações, K o número de parâmetros ajustados no modelo, e SS a soma dos quadrados dos resíduos.

Contudo, quando o tamanho da amostra é relativamente pequeno em relação ao número de parâmetros, o AIC tende a favorecer modelos mais complexos, subestimando o risco de sobreajuste. Para contornar essa limitação, foi utilizado o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), cuja formulação incorpora uma penalização adicional para tamanhos amostrais reduzidos (HURVICH & TSAI, 1989), conforme demonstrado na Equação (10):

$$AIC_C = AIC + \left[\frac{2K(K+1)}{n-K-1} \right] \quad (10)$$

Onde, n representa o número de observações, K é o número de parâmetros ajustados.

A seleção final foi baseada na minimização do AICc, considerando que o menor valor indica o modelo com melhor trade-off entre ajuste e complexidade, conforme a Equação (11).

$$\Delta_i(AIC) = AIC_i - AIC_{min} \quad (11)$$

Entretanto, uma análise mais abrangente foi conduzida utilizando os pesos de Akaike (*Akaike weights*), os quais representam uma medida probabilística da plausibilidade de cada modelo no conjunto avaliado. Os pesos de Akaike são calculados a partir das diferenças entre os valores de AICc dos modelos candidatos e o valor mínimo observado, conforme a Equação (12):

$$w_i = \frac{\exp(-\Delta_i/2)}{\sum \exp(-\Delta_i/2)} \quad (12)$$

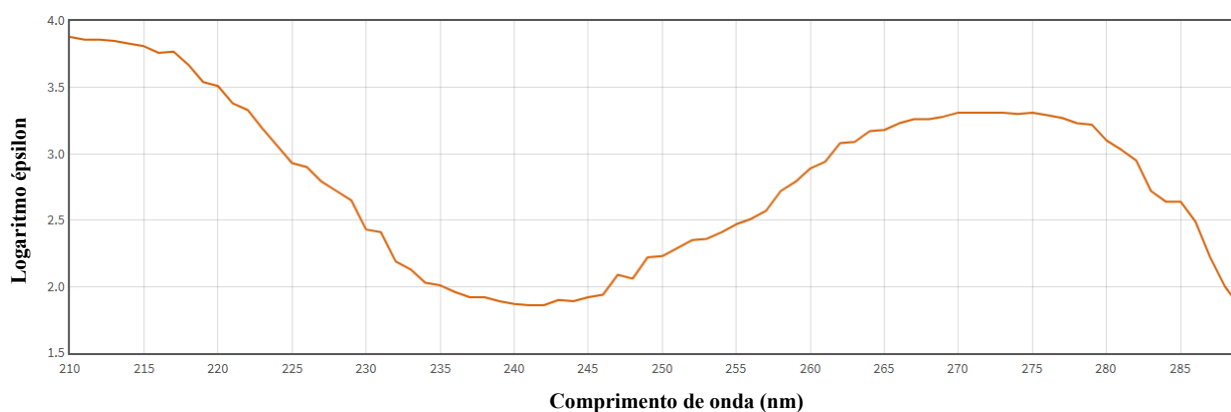
Onde w_i é o peso de Akaike para o modelo i , Δ_i é a diferença entre o AICc do modelo i e o menor AICc do conjunto (BURNHAM & ANDERSON, 2002). Valores de $w_i > 0,90$ foram considerados indicativos fortes de superioridade do modelo, conforme sugerido por Anderson et al. (2000), significando que o modelo tem mais de 90% de chance de ser o mais apropriado entre os avaliados, com base nos dados observados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Curva analítica

A análise espectroscópica dos compostos fenólicos, com base na base de dados do NIST Chemistry WebBook (2007), Figura 09, revelou que a faixa de comprimento de onda entre 270 nm e 275 nm apresenta maior sensibilidade para a detecção do fenol, devido à intensidade de absorção característica nessa região. Com o objetivo de padronizar as medições e assegurar reprodutibilidade nos dados, definiu-se o comprimento de onda de 273 nm como referência para todas as análises subsequentes. Essa escolha permitiu otimizar a resposta espectral dos compostos analisados, garantindo maior precisão na quantificação dos fenóis presentes nas amostras.

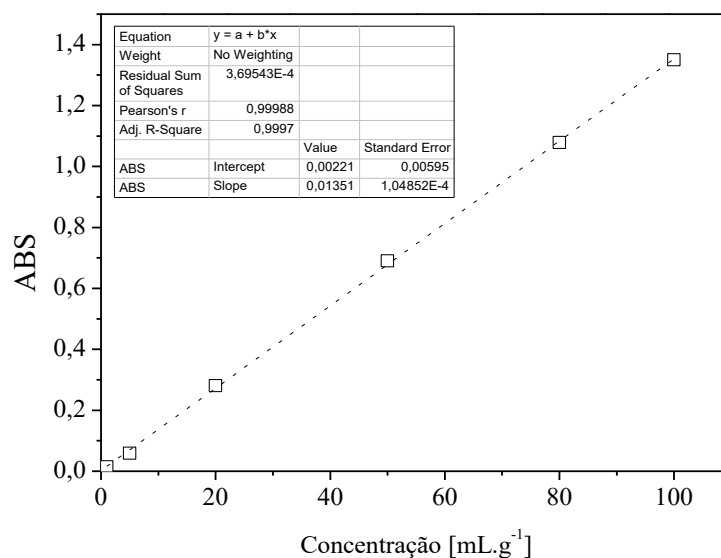
Figura 09: Medidas de absorbância de soluções de fenol para curva de calibração por UV-vis.



Fonte: NIST CHEMISTRY WEBBOOK, 2007 (Adaptado).

Com o objetivo de quantificar a presença de fenol nas soluções analisadas, foram realizadas medições de absorbância por espectrofotometria UV-visível. As análises foram conduzidas a um comprimento de onda de 273 nm, correspondente ao pico de absorção característico do fenol, o que garante maior sensibilidade e precisão na detecção. Os dados obtidos foram utilizados na construção da curva de calibração, representada na Figura 10, a qual é fundamental para a determinação das concentrações de fenol nas amostras com base nos valores espectrais.

Figura 10: Curva de calibração para análise da concentração do Fenol.



Fonte: Autor, 2025.

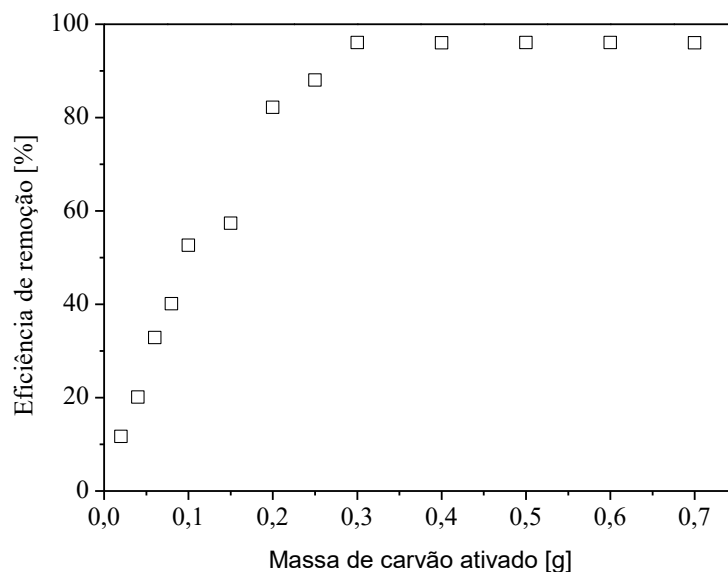
Destaca-se que a curva analítica obtida neste estudo apresentou um coeficiente de regressão próximo de 1, o que indica que quase 100% da variação na absorção pode ser explicada pela variação na concentração do composto testado. De acordo com a base de dados do NIST Chemistry WebBook (2007), a amostragem no comprimento de onda de 273 nm está fortemente correlacionada de forma positiva com a concentração de fenol presente na amostra. Portanto, essa curva segue a equação de Beer-Lambert, que estabelece uma relação linear entre absorção e concentração, quando o caminho óptico é mantido constante (ALMEIDA, 2017).

5.2. Análise do estudo de adsorção

5.2.1. Avaliação da massa do carvão ativado comercial (CA) na remoção do fenol

A Figura 11 apresenta a relação entre as massas de CA e a massa de fenol adsorvido, evidenciando como as variações na massa de CA afetam o processo de adsorção conforme os resultados obtidos neste estudo.

Figura 11: Efeito da massa de CA na eficiência de remoção de fenol.



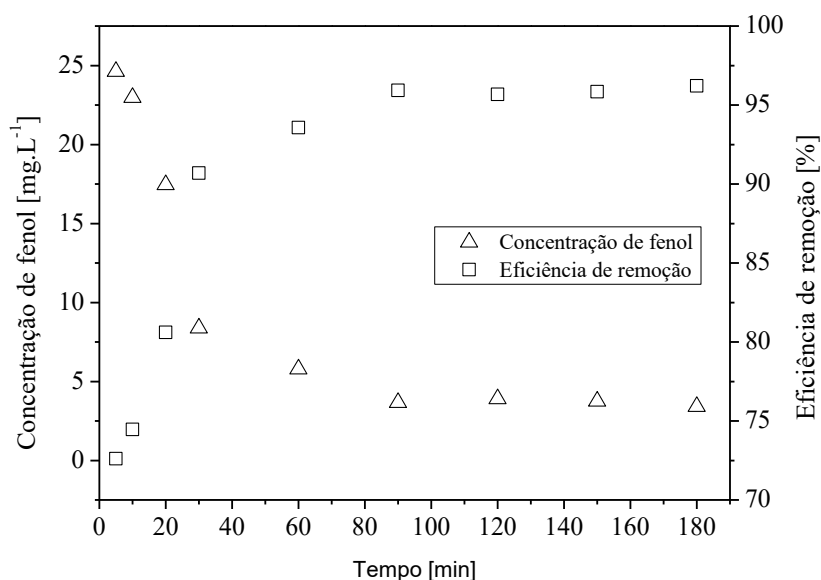
Fonte: Autor, 2025.

A partir da análise da Figura 11, observa-se que a remoção de fenol atinge um valor estável de 96,06% quando a quantidade de adsorvente (CA) atinge 0,3 g, tornando-se constante a eficiência de remoção. A partir desse ponto, a retenção do composto chega a 96,06 mg em uma solução com concentração inicial de 100 mg/L. Esse comportamento ocorre porque, ao atingir uma determinada massa de adsorvente, estabelece-se um equilíbrio entre as fases líquida e sólida, ou que limita qualquer incremento adicional na remoção do fenol, mesmo com a adição de mais CA. Por outro lado, a diminuição da quantidade de CA resulta em uma queda significativa na eficiência do processo. No qual ocorre devido à saturação dos sítios ativos disponíveis para adsorção e às fortes interações entre as moléculas do composto, dificultando sua adesão na superfície do adsorvente. Este comportamento é corroborado por estudos anteriores. Ozkaya (2005) investigou a adsorção e dessorção de fenol em CA comercial e observou que a eficiência de remoção de fenol variou entre 94% e 96% quando a concentração do adsorvente estava entre 6 e 10 g/L. Já Khosravi et al. (2016) estudaram a remoção de fenol utilizando cinza de casca de romã como adsorvente, alcançando até 95,96% de remoção em condições otimizadas. Mais recentemente, Lütke et al. (2024) demonstraram que o CA derivado de resíduos de casca de acácia-negra alcançou uma eficiência de 96% na remoção de compostos fenólicos. Os resultados obtidos neste estudo, utilizando mecanismo ativado comercial, indicam um desempenho ainda superior, atingindo 96,06% de remoção.

5.2.2. Cinética de adsorção

O ensaio cinético de adsorção utilizando uma solução de fenol a 100 mg.L^{-1} e 0,3 g de CA, sob temperatura controlada a 25°C , a fim de analisar a quantidade de fenol adsorvido ao longo do tempo. Os resultados indicaram que o equilíbrio foi alcançado após 90 minutos de adsorção. Esse comportamento pode ser atribuído à elevada disponibilidade de sítios ativos na superfície do CA no início do processo, facilitando a adsorção nas primeiras etapas. À medida que o tempo de contato aumentava, a taxa de adsorção passou a se estabilizar, possivelmente em função da redução dos sítios ativos disponíveis e da intensificação de interações repulsivas entre as moléculas adsorvidas, o que limitou a continuidade do processo, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol sobre CA.



Fonte: Autor, 2025.

A análise dos dados experimentais apresentados na Figura 12 evidencia um perfil cinético característico de adsorção em duas etapas. Inicialmente, observa-se uma fase rápida, atribuída à ocupação preferencial dos sítios de alta energia na superfície do adsorvente. Em seguida, ocorre uma etapa mais lenta, correspondente à progressiva utilização dos sítios de menor energia, à medida que os mais ativos são saturados. Resultados análogos foram reportados por Santana et al. (2019), que observaram remoção superior a 50% de fenol nos primeiros 30 minutos de adsorção, empregando um material adsorvente derivado de resíduos de bambu com elevada área superficial específica ($\text{SBET} = 856,78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). De maneira semelhante, Silva et al. (2015) investigaram a cinética de adsorção de fenol utilizando CA obtido a partir de resíduos agroindustriais, como palha de coqueiro e casca de amendoim. Os autores constataram uma remoção superior a 60% nos primeiros 40 minutos do processo,

corroborando o comportamento de alta eficiência na fase inicial da adsorção observado neste estudo.

5.2.3. Modelos cinéticos aplicados à adsorção

Com a obtenção da curva cinética, procederam-se aos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, conforme ilustrado na Figura 13. A investigação da taxa de remoção pelo adsorvente CA foi conduzida por meio da concentração do adsorvato em função do tempo, mantendo-se constantes a massa de adsorvente, o volume da solução e a concentração inicial do adsorvato, de modo a garantir condições experimentais controladas e reproduzíveis.

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos propostos, e os parâmetros obtidos estão sistematizados na Tabela 05. Entre os modelos avaliados, o de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor desempenho estatístico, evidenciado pelo menor valor do Critério de Informação de Akaike corrigido ($AIC_c = -6,17$), associado a uma probabilidade de 95,20% de representar adequadamente os dados experimentais. Este resultado corrobora a hipótese de que o processo de adsorção é governado predominantemente por interações químicas, sendo mais bem descrito pela cinética de pseudo-segunda ordem.

Tabela 05: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do estudo da adsorção de fenol utilizando o adsorvente CA.

Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _c	w _i
Pseudo-1ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_L(q_e - q_t)$	$q_e = 13,8276$ $k_1 = 0,2362$	0,6305	0,5074	3,76	5,76	0,002
Pseudo-2ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_e = 14,4830$ $k_2 = 0,0299$	0,9014	0,8685	-8,13	-6,13	0,951
Difusão intra-partícula	$q_t \approx K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C$	$K_{id} = 0,3478$ $C = 10,5916$	0,8069	0,7425	-2,08	-0,08	0,046

Fonte: Autor, 2025.

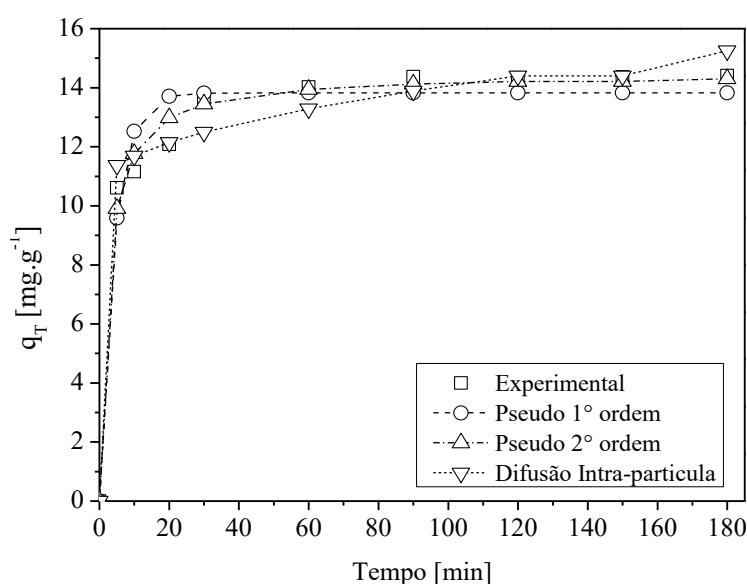
Com base nos dados apresentados na Tabela 05, a capacidade de adsorção determinada experimentalmente foi de 14,42 mg.g⁻¹, valor que se mostrou extremamente próximo ao previsto pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, cuja estimativa foi de 14,48 mg.g⁻¹.

Essa concordância expressiva entre os valores experimental e teórico reforça a adequação desse modelo para descrever a cinética do processo de adsorção em estudo. A coerência observada sugere que os mecanismos envolvidos seguem os pressupostos fundamentais desse modelo, que assume como etapa limitante da taxa de adsorção um processo de natureza química, possivelmente envolvendo interações do tipo valência, como a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

Corroborando esses achados, estudos prévios conduzidos por Nunes (2021) e Barbosa et al. (2014), ao investigarem a adsorção de fenol em CA, também identificaram melhor ajuste cinético ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de determinação (R^2) elevados, da ordem de 0,997 e 0,95, respectivamente. Tais resultados evidenciam a robustez e a aplicabilidade desse modelo em sistemas similares.

Apesar da consistência dos dados com a hipótese de controle químico do processo adsorptivo, destaca-se a necessidade de investigações complementares — como análises espectroscópicas, termodinâmicas e modelagens moleculares — para confirmar a natureza das interações envolvidas e, assim, consolidar a compreensão dos mecanismos fundamentais que regem a adsorção no sistema avaliado. A Figura 13 ilustra a aplicação dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula com o intuito de avaliar qual deles melhor descreve o comportamento dinâmico do sistema.

Figura 13: Evolução temporal da cinética de adsorção do fenol no adsorvente CA e ajustes aos modelos cinéticos aplicados.



Fonte: Autor, 2025.

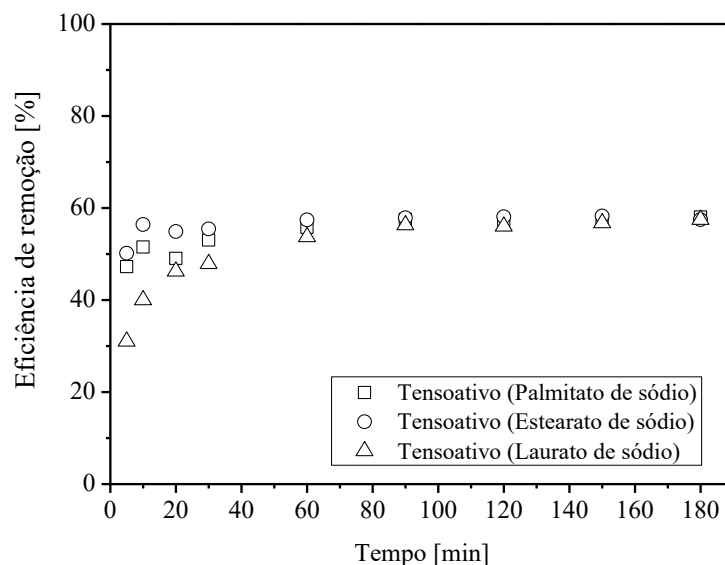
Conforme evidenciado na Tabela 05 e ilustrado na Figura 13, a análise dos dados experimentais com base no modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que a remoção de fenol pelo adsorvente CA ocorre predominantemente por um mecanismo de adsorção química. Esse modelo pressupõe que a energia de adsorção varia ao longo do processo, refletindo a heterogeneidade dos sítios ativos na superfície do adsorvente, cujas propriedades estruturais e funcionais não são uniformes (LIUYANG et al., 2020). Tal comportamento está associado a um processo quimissorptivo, caracterizado pela formação de ligações químicas entre o fenol e grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Diferentemente da fisisorção, que envolve interações fracas e reversíveis, a quimissorção é mais seletiva, enérgica e geralmente irreversível, contribuindo para uma maior eficiência na retenção do contaminante. A variação energética observada sugere a existência de interações químicas específicas e progressivamente mais complexas, reforçando o papel da quimissorção como o principal mecanismo envolvido na dinâmica de adsorção do fenol pelo material CA.

5.3. Remoção de fenol por flocculação iônica micelar

5.3.1. Cinética de remoção

O estudo cinético avaliou o tempo de equilíbrio necessário para a remoção de fenol de um efluente sintético (100 mg.L^{-1}), utilizando cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como agente floculante. A adição de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ intensificou a flocculação, promovendo a formação de flocos maiores e facilitando a adesão e incorporação das moléculas de fenol nesses agregados. Os ensaios experimentais revelaram que a eficiência da remoção de fenol superou 57% para os três tensoativos avaliados – palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio – quando aplicados em concentrações de 2150 mg.L^{-1} (0,1075 g), com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 1075 mg.L^{-1} (0,05375 g). A Figura 14 apresenta a relação entre a eficiência de remoção e as condições experimentais adotadas, evidenciando a influência dos tensoativos e da concentração do floculante no desempenho do processo.

Figura 14: Percentagem de remoção de fenol em função do tempo para diferentes tensoativos.



Fonte: Autor, 2025.

A Figura 14 mostra que a remoção de fenol aumenta progressivamente com o tempo de contato, atingindo sua máxima eficiência após 90 minutos para os três tensoativos analisados. Após esse ponto, o sistema se estabiliza, e não há melhorias adicionais com tempos de contato mais longos. Esse tempo de 90 minutos é suficiente para atingir a eficiência ótima do processo, trazendo benefícios como a redução de custos operacionais e a otimização do sistema, com menor consumo de recursos e energia. É importante destacar que a diferença no desempenho entre os tensoativos está diretamente relacionada ao tamanho da cadeia carbônica de cada um, o que afeta a formação das micelas e, consequentemente, a capacidade de adsorção do fenol. No caso do laurato de sódio, por exemplo, a eficiência de remoção foi de apenas 31% após 5 minutos, refletindo a limitação da cadeia carbônica mais curta em formar micelas suficientemente estáveis para promover uma adsorção eficaz. Isso sugere que o ponto crítico de micelização (CMC) de cada tensoativo deve ser considerado, pois ele influencia a formação de micelas e a capacidade de adsorver o fenol.

A formação de micelas é um fator crucial para o mecanismo de floculação micelar. As micelas, formadas quando a concentração do tensoativo atinge ou ultrapassa o CMC, criam um ambiente favorável para a adsorção de moléculas de fenol. No entanto, a estabilidade e a eficiência dessa adsorção dependem de vários fatores, como o tamanho da cadeia carbônica e a concentração de tensoativo. Quanto maior a cadeia, maior a capacidade do tensoativo de formar micelas maiores e mais estáveis, aumentando a eficiência do processo de floculação. Portanto, a adsorção de fenol ocorre de maneira mais eficiente quando o tempo de contato é suficiente para permitir a formação e estabilização das micelas, o que favorece a remoção do

contaminante. A análise do CMC e da formação das micelas oferece uma compreensão mais profunda do mecanismo de floculação micelar e ajuda a explicar as variações observadas na eficiência de remoção entre os tensoativos.

Estudos anteriores corroboram esses achados. Evangelista (2018), ao estudar a remoção de corantes por floculação de tensoativos, observou que, após um crescimento inicial da eficiência, o processo se estabilizou após 20 minutos, com uma remoção máxima de 44%. Paula (2018), ao investigar o uso de tratamentos oxidativos e osmose inversa para a remoção de tensoativos, observou que a ozonização em meio alcalino foi mais eficaz, com 73% de remoção após 120 minutos. Esses dados evidenciam que tanto o tempo de reação quanto as condições experimentais desempenham um papel fundamental na eficiência do processo de remoção, ressaltando a importância da adaptação dos parâmetros para otimização das técnicas de floculação.

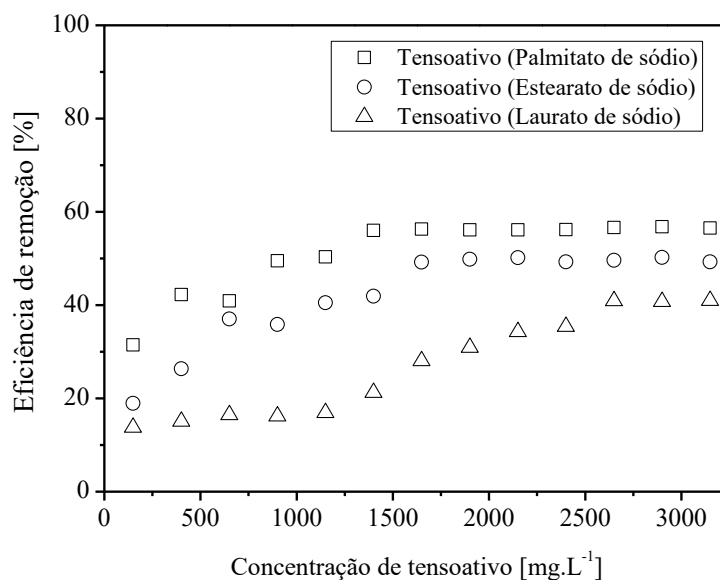
No entanto, para uma comparação mais direta com o presente estudo, é relevante destacar trabalhos que aplicaram floculação iônica à remoção de fenol. Por exemplo, Shen (2002) demonstrou que a adsorção-floculação com organobentonita modificada alcançou remoção de fenol superior a 90% em condições otimizadas, reforçando a eficiência dessa abordagem na captura de compostos fenólicos de efluentes aquosos. Mais recentemente, Cavalcante et al. (2018) investigaram a remoção de fenol do meio aquoso usando solubilização micelar seguida de floculação iônica, obtendo remoção de fenol também acima de 90% e destacando a importância do controle do tipo de surfactante para otimização do processo.

5.3.2. Avaliação da concentração do tensoativo

Os resultados experimentais demonstraram que a concentração do tensoativo exerce um impacto significativo na eficiência da remoção de fenol do efluente sintético. As concentrações avaliadas variaram entre 150 (0,0075 g) a 3150 mg.L⁻¹ (0,1575 g), permitindo a determinação das condições mais adequadas para o processo de floculação. Observou-se que a remoção de fenol aumentou progressivamente com o incremento de 250 mg.L⁻¹ (0,0125 g) da concentração do tensoativo até um ponto ótimo, além do qual a eficiência do processo apresentou uma tendência de estabilização ou leve redução. Esse comportamento sugere que, em concentrações mais elevadas, pode ocorrer um efeito de saturação ou interferência na formação dos flocos, reduzindo a eficácia da remoção. A Figura 15 apresenta a porcentagem de remoção de fenol em função das diferentes concentrações do tensoativo testadas. Os dados indicam que a concentração ótima para a máxima eficiência do processo situa-se dentro do intervalo

investigado, reforçando a importância do controle preciso desse parâmetro para otimizar o desempenho do sistema de tratamento.

Figura 15: Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo.



Fonte: Autor, 2025.

A Figura 15 apresenta a eficiência de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo. Observa-se que, em baixas concentrações, a eficiência do processo é limitada, comportamento que corrobora os achados de Carvalho (2014), que reportou eficiências reduzidas na remoção de metais utilizando o hexadecanoato de sódio. No presente estudo, a remoção de fenol foi de 56% para o palmitato de sódio a 1400 mg·L⁻¹ (0,07 g), 49% para o estearato de sódio a 1650 mg·L⁻¹ (0,0825 g) e 40% para o laurato de sódio a 2650 mg·L⁻¹ (0,1325 g). Esses dados reforçam a influência da estrutura molecular do tensoativo e sua concentração na formação dos flocos e na adsorção do fenol. A relação entre a concentração do tensoativo e a eficiência de remoção já foi amplamente discutida na literatura. Teixeira (2019) verificou que concentrações abaixo de 500 mg·L⁻¹ foram ineficazes na remoção de verde malaquita, enquanto valores superiores resultaram em uma eficiência estabilizada entre 95% e 96%, sugerindo a existência de uma concentração crítica, acima da qual não há ganhos expressivos devido à saturação das interações entre o tensoativo e o contaminante. De forma semelhante, Lima (2018), ao estudar a remoção do corante Solophenyl Preto por floculação iônica, observou que a eficiência permaneceu em torno de 57%, independentemente da variação da concentração do tensoativo, indicando que, para determinados compostos, fatores como a estrutura molecular do poluente e as condições do meio podem ter maior influência na remoção do que o simples aumento da concentração do flocculante. Assim, os resultados deste estudo

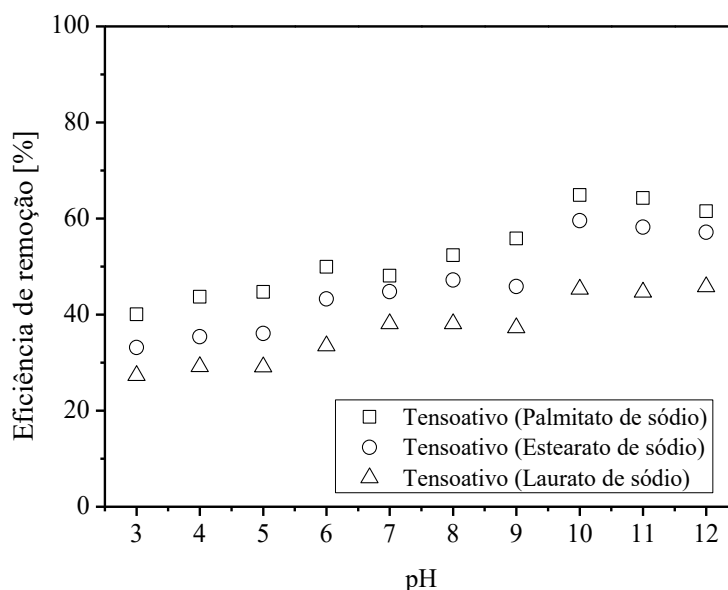
reforçam a necessidade de definir uma concentração ótima do tensoativo, equilibrando a eficiência de remoção e o consumo de reagente.

5.3.3. Efeito do pH

O efeito do pH na remoção de fenol em efluentes sintéticos, utilizando tensoativos como palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio, foi analisado, destacando a influência do pH sobre os mecanismos de floculação e agregação micelar. A amplitude de pH considerada, variando de 3 a 12, revelou aspectos fundamentais sobre a eficácia da eliminação do contaminante. Em condições ácidas, a formação de turbidez no meio indicou a emulsão óleo-em-água, um fenômeno resultante da reação do ácido utilizado para ajustar o pH com o agente tensoativo, gerando a conversão do surfactante em seu ácido graxo correspondente. Segundo Cavalcante (2016), esse efeito comprometeu a formação de agregados, uma vez que a ausência do ânion carboxilato prejudicou a eficiência do processo de remoção.

Por outro lado, a análise da eficiência de remoção de fenol revelou que o pH exerce um papel decisivo, com variações significativas na potência do processo conforme o potencial hidrogeniônico. Intervalos ótimos de pH foram identificados, permitindo a otimização do desempenho da remoção do contaminante. Durante as análises, observou-se que, sem a realização de ajustes no pH, as amostras contendo apenas o efluente apresentaram valores entre 5 e 6. Já aquelas que também continham tensoativo registraram pH variando entre 9 e 10, evidenciando o equilíbrio químico resultante da interação entre ácidos graxos e bases fortes presentes no meio. Segundo Cavalcante (2016), esse comportamento se alinha ao pK_a , próximo a 9, e evidencia a necessidade de ajustes nas condições experimentais para maximizar a eficiência da remoção de fenol. A Figura 16 ilustra de forma clara como a variação do pH impacta a eficácia da eliminação do contaminante, destacando as condições ideais para otimizar o processo de remoção de fenol em meio aquoso.

Figura 16: Percentagem de remoção de fenol para diferentes surfactantes em função do pH.



Fonte: Autor, 2025.

A Figura 16 demonstra que, em condições de pH ácido (variando de 3 a 6), observa-se uma redução na eficiência de remoção de fenol nos três tipos de tensoativos estudados, em comparação com os intervalos de pH básico (entre 10 e 12). No regime ácido, a formação de emulsões óleo-em-água, associada à conversão do surfactante para sua forma ácida, compromete a carga dos ânions carboxilato, prejudicando a formação de flocos estáveis e, consequentemente, diminuindo a eficiência na remoção do fenol.

Resultados semelhantes foram encontrados por Silva (2021), que observou uma eficiência de remoção inferior em pH abaixo de 5 e um desempenho significativamente superior em pH acima de 10 para floculação iônica e extração de óleo de água produzida. No entanto, a remoção de óleo apresentou resultados satisfatórios em pH neutro (7), indicando uma maior flexibilidade das condições de pH para a remoção de óleo, em contraste com o comportamento mais restrito observado para o fenol.

Teixeira (2019), ao estudar a floculação iônica de tensoativos de origem vegetal para remoção de azul de metileno, obteve resultados semelhantes aos do presente estudo, com uma eficiência de remoção superior a 60% entre os pH 10-12.

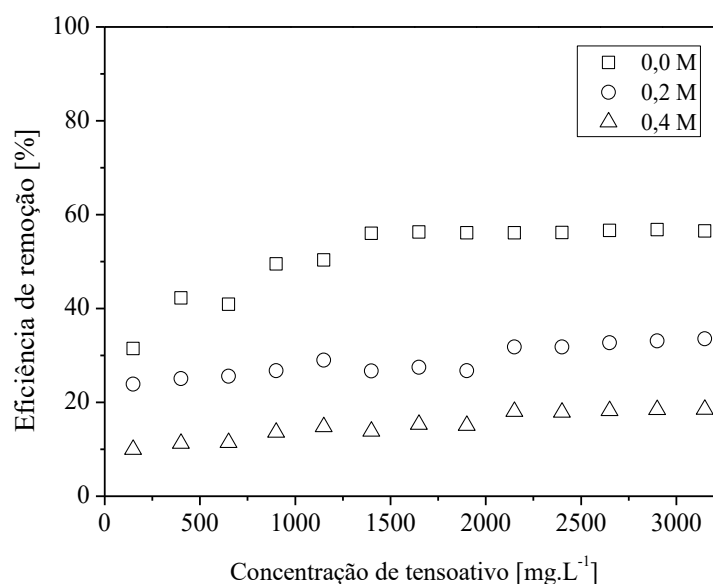
Esses estudos indicam que o pH exerce um papel crucial no comportamento e eficiência dos tensoativos, sendo necessário um controle rigoroso das condições de pH para otimizar os processos de remoção de contaminantes como o fenol. A comparação com estudos anteriores fortalece a relevância de ajustar as condições de pH conforme a natureza do contaminante a ser removido, além de sugerir que, enquanto o controle do pH básico favorece a remoção de

compostos como o fenol, outras estratégias podem ser necessárias para otimizar a remoção de substâncias como o óleo, que demonstram maior flexibilidade em pH neutro.

5.3.4. Avaliação da presença de eletrólitos

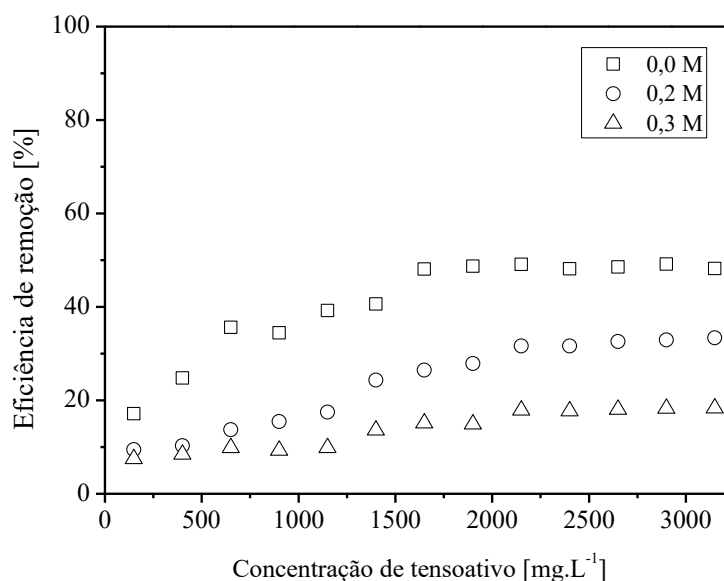
A interação entre eletrólitos e tensoativos aniônicos desempenha um papel crucial na modulação de suas propriedades físico-químicas, especialmente em ambientes de alta salinidade, como as águas produzidas na indústria do petróleo. Nessas condições, a elevada concentração de eletrólitos pode influenciar significativamente a estabilidade, a agregação e a eficiência desses agentes. As Figuras 17a), 17b) e 17c) ilustram a variação da eficiência de remoção em função da concentração do tensoativo e das diferentes molaridades de NaCl, evidenciando o impacto das condições salinas no desempenho do sistema. Esses resultados permitem uma análise mais aprofundada sobre a influência dos eletrólitos na interação entre tensoativos e contaminantes para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes no tratamento de águas produzidas, visando a otimização dos processos de separação e remoção de contaminantes.

Figura 17a): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo (Palmitato de sódio) em diferentes molaridades de NaCl.



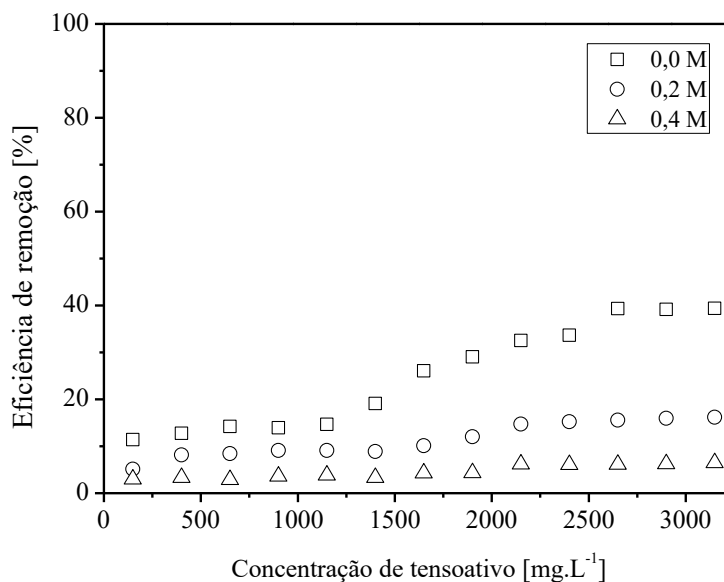
Fonte: Autor, 2025.

Figura 18b): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo (Estearato de sódio) em diferentes molaridades de NaCl.



Fonte: Autor, 2025.

Figura 19c): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo (Laurato de sódio) em diferentes molaridades de NaCl.



Fonte: Autor, 2025.

Nas Figuras 17a), 17b) e 17c), observa-se uma redução na eficiência de remoção à medida que a molaridade de NaCl no sistema aumenta. Esse comportamento pode ser explicado pela alteração da estabilidade do tensoativo na presença de eletrólitos, o que afeta sua capacidade de formar flocos. Os resultados indicam que a máxima eficiência de remoção para o tensoativo palmitato de sódio (33,55% a 3750 mg.L⁻¹) ocorre a 0,2 M de NaCl, como ilustrado

na Figura 17a). Para o tensoativo estearato de sódio, a máxima eficiência de remoção (33,40% a 3750 mg·L⁻¹) também é observada a 0,2 M de NaCl, conforme mostrado na Figura 17b). Já para o tensoativo laurato de sódio, a eficiência de remoção atinge 16,17% a 3750 mg·L⁻¹, com o valor máximo também registrado a 0,2 M de NaCl, conforme evidenciado na Figura 17c). O aumento da concentração de eletrólitos na solução pode exigir uma maior quantidade de cloreto de cálcio (CaCl₂·2H₂O) para induzir a precipitação, uma vez que a presença de eletrólitos modifica as interações entre as partículas, dificultando a formação de flocos e, conseqüentemente, aumentando a necessidade de CaCl₂·2H₂O para alcançar a precipitação (MELO, 2015; STELLNER, 1989).

Resultados semelhantes foram obtidos por Diógenes (2017) ao estudar a extração por ponto nuvem do corante azul de metileno. Nesse estudo, verificou-se uma redução na eficiência de remoção do corante com o aumento da molaridade de NaCl no meio. O autor utilizou o tensoativo comercial Renex 95 e analisou as molaridades de NaCl de 0,01 M, 0,02 M e 0,04 M, obtendo tendência similar à do presente estudo. Além disso, Melo (2015), ao investigar a remoção de corantes por meio de extração por ponto de nuvem e floculação iônica, reportou que, nas molaridades de 0,2 M e 0,4 M de NaCl, houve uma redução na eficiência de remoção à medida que a concentração do eletrólito aumentava. Esse efeito foi atribuído à diminuição na formação dos flocos de tensoativo, uma vez que a tolerância à precipitação aumenta com a elevação da molaridade de NaCl.

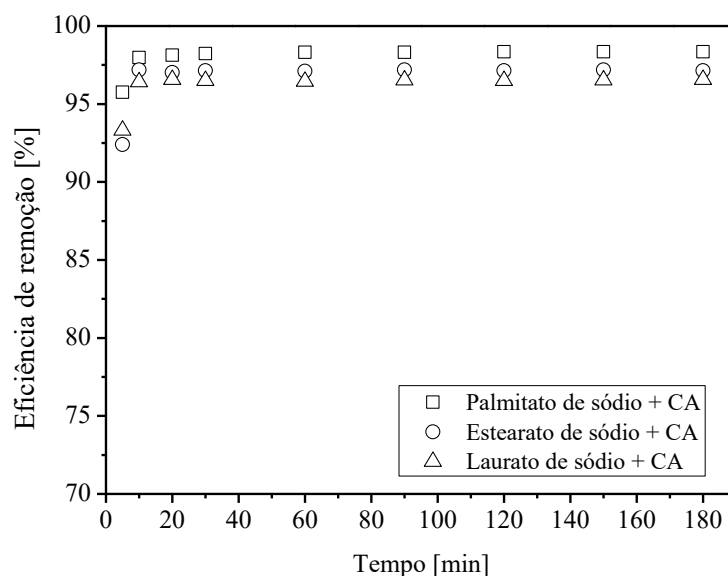
5.4. Remoção de fenol por floculação iônica micelar associada ao carvão ativado comercial (CA)

5.4.1. Cinética de remoção

Os resultados obtidos evidenciam a elevada eficácia da combinação de tensoativos aniônicos e CA na remoção de fenol de efluentes sintéticos. Para os experimentos, utilizou-se uma massa fixa de 0,3 g de CA, associada a palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio, cada um em concentração de 2150 mg·L⁻¹ (0,1075 g), juntamente com cloreto de cálcio (CaCl₂·2H₂O) na proporção de 1075 mg·L⁻¹ (0,05375 g). As condições experimentais foram padronizadas com uma agitação constante de 150 rpm e um tempo de contato máximo de 180 minutos. Os resultados demonstraram remoção superior a 98% para palmitato de sódio e estearato de sódio, enquanto o laurato de sódio apresentou uma eficiência inicial de 91%. Tal comportamento pode ser atribuído à menor extensão da cadeia carbônica do laurato, fator determinante na interação tensoativo-fenol e na subsequente adsorção ao CA.

A Figura 18 ilustra a evolução temporal da remoção de fenol, comparando os diferentes tensoativos e a atuação combinada com CA.

Figura 20: Percentual de remoção de fenol ao longo do tempo utilizando diferentes tensoativos combinados com CA.



Fonte: Autor, 2025.

Na Figura 18, verificou-se que a adição de carvão ativado (CA) após a floculação iônica micelar acelerou significativamente a remoção de fenol, promovendo um equilíbrio rápido, alcançado em aproximadamente 10 minutos. Esse comportamento indica que a floculação micelar, promovida pelos tensoativos aniônicos, atua como etapa de pré-tratamento, removendo parte substancial do fenol por meio da agregação e precipitação das micelas carregadas. Na sequência, o CA adsorve o fenol remanescente na solução, podendo-se ser considerado um processo combinado altamente eficiente. Ensaio comparativos envolvendo apenas tensoativos (Figura 14) e apenas CA (Figura 12) confirmam essa interpretação: quando utilizados isoladamente, ambos apresentaram eficiências menores e tempos de equilíbrio significativamente mais longos. Os tensoativos palmitato de sódio e estearato de sódio, por exemplo, apresentaram um incremento máximo de apenas 2% na eficiência após o tempo inicial, sugerindo que a maior parte da remoção ocorre logo no início pela ação micelar, enquanto a adsorção pelo CA é responsável pela etapa final de polimento do efluente. Esses resultados corroboram que a combinação sequencial dos dois métodos potencializa a remoção total de fenol.

Os achados deste estudo estão em consonância com os resultados reportados por Simonatto (2017), que, ao investigar a remoção de fenol em efluente sintético por meio da

adsorção com CA, descreveu um fenômeno de adsorção acelerada nos instantes iniciais, com o equilíbrio sendo atingido entre 120 e 180 minutos. De forma semelhante, Oliveira et al. (2014), ao estudarem a aplicação de CA no tratamento da água produzida sintética na indústria petroquímica, observaram uma remoção de 89% de óleo para uma concentração inicial de $95,61 \text{ mg.L}^{-1}$, com o equilíbrio alcançado em 180 minutos. Para concentrações mais elevadas ($121,54 \text{ mg.L}^{-1}$), a remoção foi de 88%, porém, o tempo necessário para atingir o equilíbrio aumentou para 360 minutos. Esses resultados evidenciam o grande potencial da estratégia combinada de floculação iônica e adsorção no tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos, destacando-se tanto pela alta eficiência quanto pelo curto tempo necessário para alcançar o equilíbrio do processo.

5.4.1.1 Análise dos modelos cinéticos aplicados

A análise cinética foi realizada com base nos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, aplicados aos dados experimentais (Figura 18). Durante os ensaios, as variáveis experimentais — massa do adsorvente CA, volume da solução, concentração inicial do adsorvato e tensoativo — foram mantidas constantes, permitindo uma avaliação precisa da remoção ao longo do tempo.

Os resultados de ajuste, reunidos nas Tabelas 06, 07 e 08, indicam que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado nas três situações avaliadas. Tal desempenho sugere que a adsorção ocorre, predominantemente, por meio de mecanismos químicos, característicos de interações específicas entre o adsorvato e os sítios ativos do material. Na Tabela 06 apresenta os parâmetros cinéticos referentes à adsorção de fenol utilizando CA associado com palmitato de sódio, destacando a boa concordância entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo, o que reforça sua aplicabilidade ao sistema em estudo.

Tabela 06: Determinação dos parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por palmitato de sódio.

Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i
Pseudo-1ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_L(q_e - q_t)$	q _e = 16,1594 k ₁ = 0,7327	0,981	0,974	-65,89	-63,89	1,00
Pseudo-2ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	q _e = 16,2104 k ₂ = 0,4826	0,888	0,850	-50,06	-48,06	0,00
Difusão intra-partícula	$q_t \approx K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C$	K _{id} = 0,0221 C = 15,9458	0,385	0,180	-34,76	-32,76	0,00

Fonte: Autor, 2025.

A análise dos dados apresentados na Tabela 06, revela que a capacidade de adsorção experimental (16,11 mg.g⁻¹) praticamente coincide com o valor previsto pelo modelo de pseudo-primeira ordem (16,15 mg.g⁻¹). Essa pequena diferença de 0,04 mg.g⁻¹ sugere que o modelo oferece uma representação bastante fiel da cinética envolvida no processo.

Na Tabela 07 apresenta os parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por estearato de sódio apresenta os resultados obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos avaliados.

Tabela 07: Determinação dos parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por estearato de sódio.

Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i
Pseudo-1ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_L(q_e - q_t)$	q _e = 14,0454 k ₁ = 0,6045	0,995	0,994	-69,75	-67,75	1,00
Pseudo-2ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	q _e = 14,1163 k ₂ = 0,3110	0,769	0,692	-34,57	-32,57	0,00
Difusão intra-partícula	$q_t \approx K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C$	K _{id} = 0,0300 C = 13,7393	0,267	0,023	-24,18	-22,18	0,00

Fonte: Autor, 2025.

A Tabela 07 evidencia que o valor obtido experimentalmente para a capacidade de adsorção foi de 13,97 mg.g⁻¹, muito próximo da estimativa do modelo de pseudo-primeira ordem, de 14,04 mg.g⁻¹. Essa proximidade entre os valores válida a capacidade do modelo de reproduzir adequadamente os dados cinéticos observados.

Na Tabela 08 ilustra-se os parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado ao laurato de sódio apresenta uma análise detalhada dos dados experimentais coletados durante o processo de adsorção.

Tabela 08: Determinação dos parâmetros cinéticos da adsorção de fenol com CA associado por laurato de sódio.

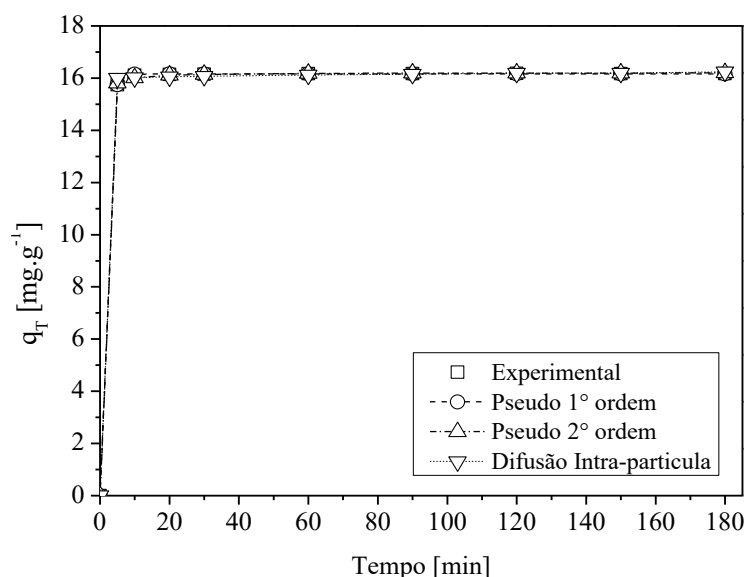
Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i
Pseudo-1ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_L(q_e - q_t)$	q _e = 15,7753 k _L = 0,6817	0,999	0,998	-86,61	-84,61	1,00
Pseudo-2ª ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	q _e = 15,8312 k ₂ = 0,4079	0,790	0,720	-40,34	-38,34	0,00
Difusão intra-partícula	$q_t \approx K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C$	K _{id} = 0,0233 C = 15,5398	0,278	0,037	-29,22	-27,22	0,00

Fonte: Autor, 2025.

Os resultados apresentados na Tabela 08 demonstram uma estreita concordância entre a capacidade de adsorção experimentalmente determinada (15,72 mg.g⁻¹) e o valor calculado com base no modelo de pseudo-primeira ordem (15,77 mg.g⁻¹). Essa equivalência sugere que o modelo de pseudo-primeira ordem oferece uma representação precisa do mecanismo de adsorção observado, corroborando a adequação deste modelo ao comportamento real do sistema. Estudos recentes reforçam esses achados. Kumar (2021) conduziu um estudo sobre a adsorção de fenol utilizando carvão ativado derivado de resíduos de *Telfairia occidentalis* Hook. F, no qual os dados experimentais foram ajustados tanto ao modelo de pseudo-primeira quanto ao de pseudo-segunda ordem. Os resultados indicaram que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um coeficiente de correlação (R²) de 0,904, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem alcançou um R² de 0,987. Esses valores evidenciam que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve de maneira robusta o processo de adsorção de fenol, embora o modelo de pseudo-segunda ordem também forneça uma boa aproximação, destacando a complexidade

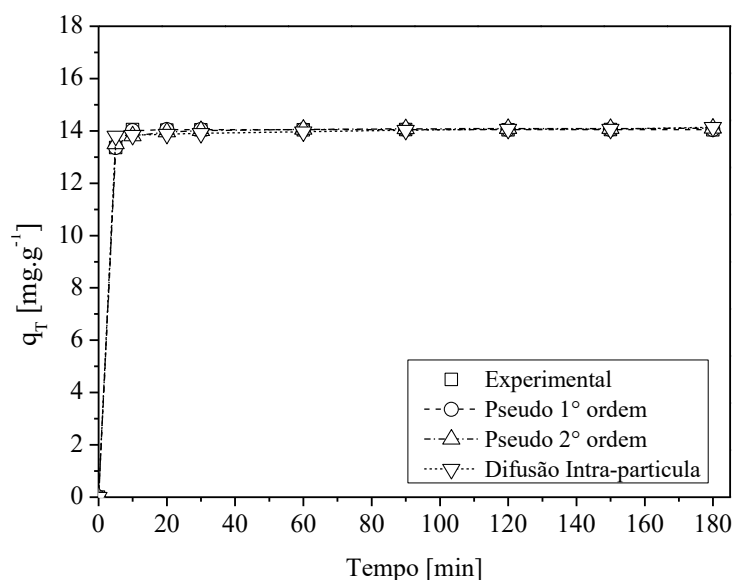
do sistema de adsorção. Esses resultados são consistentes com a hipótese de que o processo de adsorção é regido por uma cinética de primeira ordem, na qual a taxa de adsorção depende diretamente da quantidade de adsorvente disponível, corroborando a validade do modelo de pseudo-primeira ordem como ferramenta analítica para este tipo de sistema. A Figura 19a), 19b) e 19c) apresentam a aplicação dos modelos cinéticos de adsorção do CA associado aos tensoativos, incluindo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, com o objetivo de avaliar qual deles descreve de forma mais precisa o comportamento dinâmico do sistema.

Figura 21a): Evolução temporal da adsorção de fenol no adsorvente CA associado ao tensoativo (Palmitato de sódio) e ajustes aos modelos cinéticos.



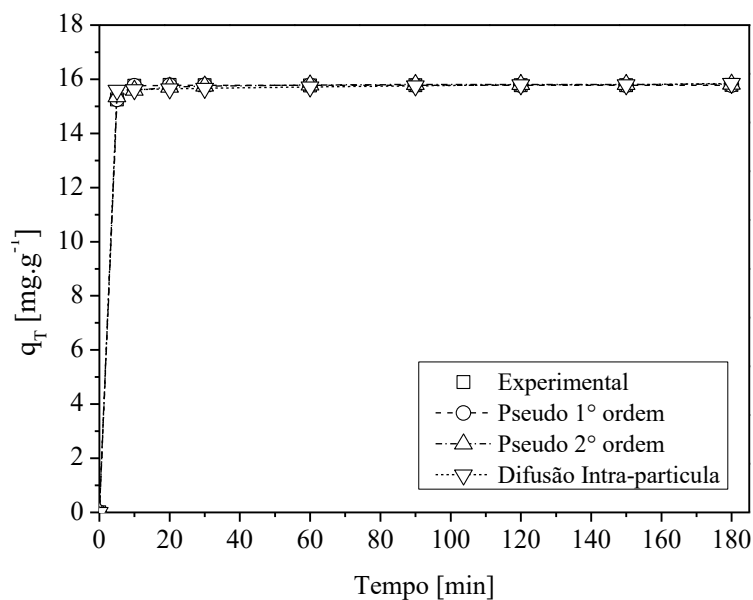
Fonte: Autor, 2025.

Figura 22b): Evolução temporal da adsorção de fenol no adsorvente CA associado ao tensoativo (Estearato de sódio) e ajustes aos modelos cinéticos.



Fonte: Autor, 2025.

Figura 23c): Evolução temporal da adsorção de fenol no adsorvente CA associado ao tensoativo (Laurato de sódio) e ajustes aos modelos cinéticos.



Fonte: Autor, 2025.

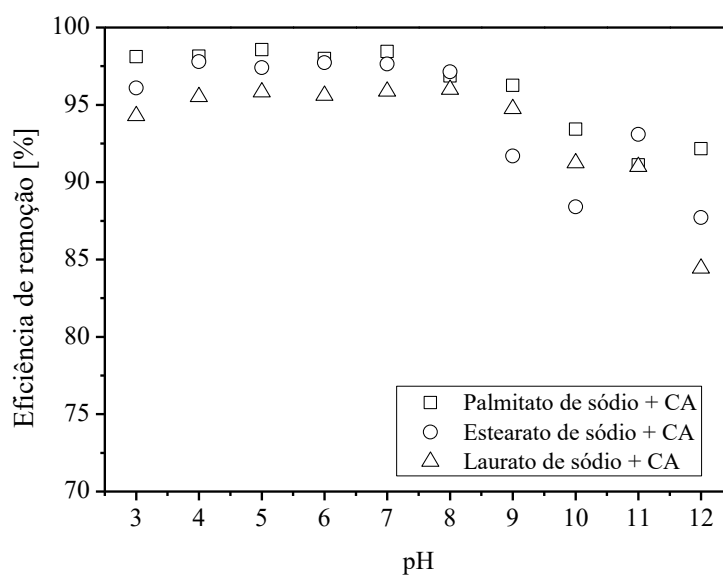
Conforme evidenciado nas Tabelas 06, 07 e 08 e ilustrado nas Figuras 19a), 19b) e 19c), a análise dos dados experimentais, com base no modelo cinético de pseudo-primeira ordem, indica que a taxa de reação do processo segue um comportamento característico de uma reação de ordem superior, com uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo teórico

proposto. Esta observação sugere que a dinâmica do sistema pode ser modelada adequadamente por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com destaque para a eficácia da abordagem na previsão do comportamento do processo ao longo do tempo. A aplicação desse modelo tem implicações importantes para a otimização do sistema, especialmente no que tange à previsão de tempos de residência e rendimento em processos industriais complexos.

5.4.2. Efeito do pH

A influência do pH na remoção de fenol por meio da floculação iônica associada ao CA foi investigada em um intervalo de pH de 3 a 12. Para todos os experimentos, foi utilizada uma quantidade fixa de 0,3 g de CA em conjunto 1650 mg.L^{-1} (0,0825 g) para palmitato e estearato de sódio, e 2650 mg.L^{-1} (0,1325 g) para laurato de sódio, além de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na concentração sendo a metade da concentração do tensoativo. As análises foram conduzidas sob condições controladas, com agitação constante de 150 rpm e um tempo de contato máximo de 180 minutos. Os resultados obtidos indicaram eficiências de remoção superiores a 95% para os três tensoativos estudados dentro da faixa de pH entre 4 e 8. A Figura 20 ilustra a influência do pH na eficiência de remoção do fenol utilizando diferentes tensoativos combinados com CA.

Figura 24: Percentual de remoção do fenol utilizando diferentes tensoativos combinados com CA em função do pH.



Fonte: Autor, 2025.

Os dados apresentados na Figura 20 demonstram que a remoção do fenol foi mais eficiente em meio ácido (pH 4-6), alcançando um percentual médio de 98,24% para o palmitato de sódio, 97,64% para o estearato de sódio e 95,65% para o laurato de sódio. Essa elevada eficiência pode ser atribuída à maior disponibilidade de sítios ativos no CA e à menor interferência de íons H^+ ou OH^- no processo de adsorção. Em contrapartida, em meio básico (pH 10-12), observou-se uma redução na eficiência de remoção para 93,43% no caso do estearato de sódio, 88,41% para o laurato de sódio e 91,23% para o palmitato de sódio. Essa queda na eficiência é possivelmente decorrente da ionização do fenol nessa faixa de pH, o que reduz sua afinidade com os materiais adsorventes, comprometendo a eficácia do processo. Os três tensoativos aniônicos estudados apresentaram comportamentos de remoção semelhantes, o que pode estar relacionado à similaridade estrutural de suas cadeias carbônicas. No entanto, o palmitato de sódio demonstrou maior eficiência de remoção, sugerindo uma interação mais favorável com os contaminantes e um potencial superior para otimização do processo.

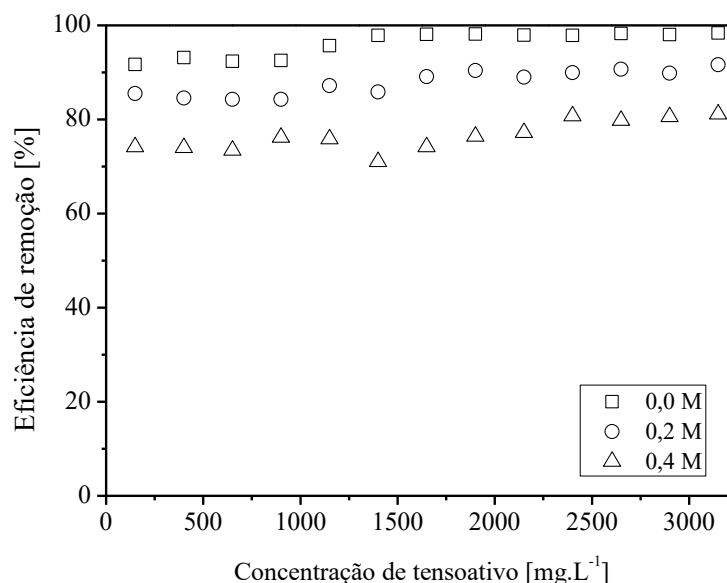
Estudos anteriores corroboram os achados do presente trabalho. Rovani (2015), ao investigar o preparo e caracterização de CA a partir de resíduos agroindustriais para remoção de estrogênios, observou um percentual de remoção constante entre pH 2,0 e 11,0, atingindo 95,7% para o E2 (17 β -estradiol) e 96,3% para o EE2 (17 α -etinilestradiol). No entanto, entre pH 11,0 e 12,5, ocorreu uma queda significativa na remoção, reduzindo-se para 75,3% no caso do E2 e 72,8% para o EE2. De forma semelhante, Barbosa et. Al. (2014), ao estudar a remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando CA preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*), encontrou um comportamento constante da quantidade adsorvida de fenol pelo CA entre 87,5 e 90 mg.g⁻¹ na faixa de pH 4 a 8. Contudo, a uma condição de pH 11, verificou-se uma queda significativa, com a quantidade adsorvida reduzindo para 77,5 mg.g⁻¹. Esses achados confirmam a tendência observada no presente estudo e reforçam a influência do pH no desempenho da remoção de fenol por adsorção e floculação iônica.

5.4.3. Avaliação da presença de eletrólitos

A fim de investigar a influência da presença de eletrólitos na eficiência de remoção de contaminantes em águas produzidas de petróleo, foram realizados ensaios utilizando uma massa fixa de 0,3 g de CA, combinada com tensoativos aniônicos — palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio — em concentrações variando entre 150 (0,0075 g) a 3150 mg.L⁻¹ (0,1575 g). Paralelamente, o cloreto de cálcio (CaCl₂.2H₂O) foi adicionado em concentrações correspondentes à metade da concentração do tensoativo, de modo a simular a salinidade

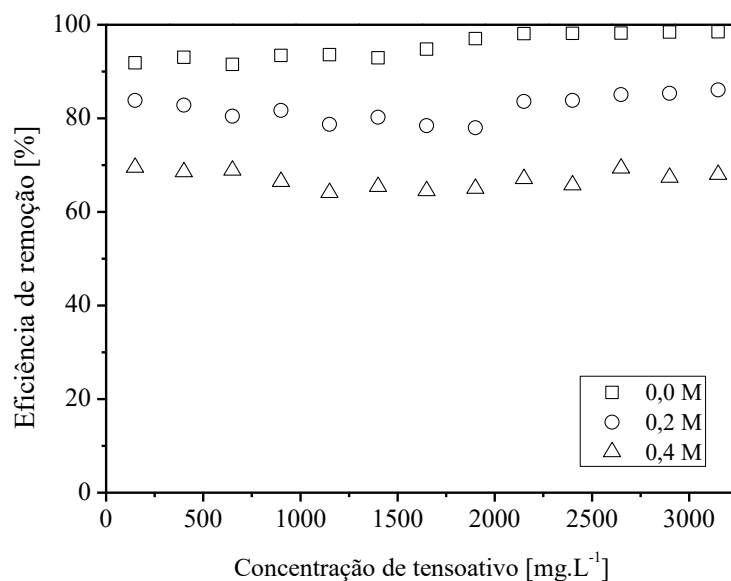
característica dessas águas. Os experimentos foram conduzidos em condições controladas, com agitação constante de 150 rpm e tempo máximo de contato de 180 minutos. Os resultados demonstraram que o aumento da concentração de eletrólitos, notadamente NaCl, comprometeu significativamente a eficiência do processo de remoção. Observou-se que, na faixa de molaridade entre 0,2 e 0,4 M, houve uma queda expressiva no desempenho do sistema, indicando que a presença de eletrólitos interfere adversamente na formação e na estabilidade dos flocos formados pelos tensoativos. Esses achados sugerem que a salinidade elevada pode afetar negativamente os mecanismos de adsorção e agregação, impactando diretamente a performance do tratamento. As Figuras 21a), 21b) e 21c) ilustram a variação da eficiência de remoção em função da concentração dos tensoativos na presença de CA, bem como o efeito das diferentes molaridades de NaCl.

Figura 25a): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo aniônico (Palmitato de sódio) na presença de CA, sob diferentes molaridades de NaCl.



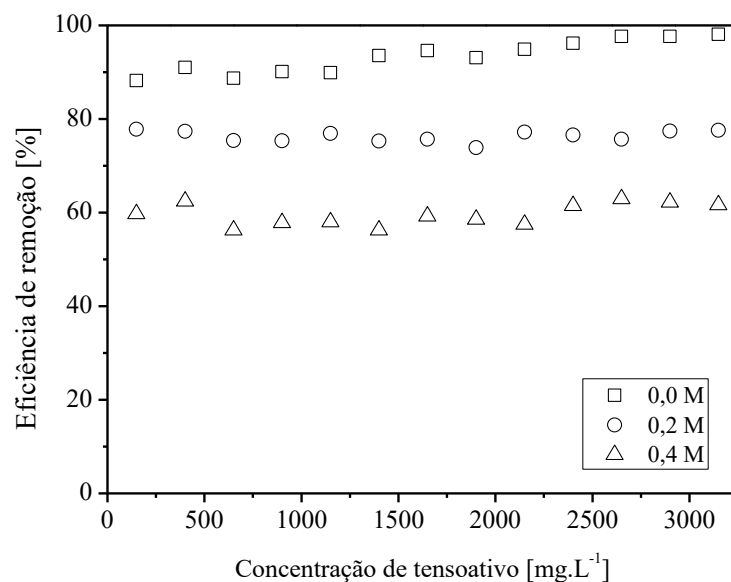
Fonte: Autor, 2025.

Figura 26b): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo aniônico (Estearato de sódio) na presença de CA, sob diferentes molaridades de NaCl.



Fonte: Autor, 2025.

Figura 27c): Percentagem de remoção de fenol em função da concentração do tensoativo aniônico (Laurato de sódio) na presença de CA, sob diferentes molaridades de NaCl.



Fonte: Autor, 2025.

Nas Figuras 21a), 21b) e 21c), observa-se uma tendência de redução na eficiência de remoção do contaminante com o aumento da molaridade de NaCl para 0,2 M e 0,4 M. Entre os tensoativos avaliados, o palmitato de sódio apresentou maior desempenho, com eficiências de 91,61% em 0,2 M e 81,11% em 0,4 M. O estearato de sódio obteve 86,09% em 0,2 M e 67,95% em 0,4 M, enquanto o laurato de sódio apresentou remoções de 77,60% e 61,64%,

respectivamente. Essa queda de desempenho está associada ao impacto da salinidade nas interações moleculares do sistema. O aumento da concentração de NaCl intensifica as interações eletrostáticas entre os íons dissolvidos e os grupos iônicos dos tensoativos, promovendo a compressão da dupla camada elétrica, o que inibe a formação de agregados estáveis e reduz a eficiência de remoção. Além disso, a elevada salinidade contribui para a solubilização parcial dos tensoativos, diminuindo sua disponibilidade para a formação de flocos.

A presença do CA no sistema também exerce papel relevante. Em concentrações salinas moderadas, sua superfície altamente porosa favorece a adsorção dos contaminantes e pode atuar sinergicamente com os tensoativos. No entanto, à medida que a salinidade aumenta, verifica-se uma possível competição entre os íons dissolvidos e as moléculas do contaminante pelos sítios ativos do carvão, o que pode levar à redução da eficiência do processo de adsorção. Além disso, a alteração no equilíbrio iônico do meio pode afetar a interação entre o CA e os tensoativos, prejudicando a performance conjunta dos mecanismos de remoção.

Essas observações estão em consonância com a literatura especializada. Melo (2015), ao estudar a remoção de corantes por tensoativos via extração por ponto de nuvem e floculação iônica, destacou que molaridades superiores a 0,9 M de NaCl podem induzir a precipitação dos tensoativos, comprometendo sua funcionalidade. De forma semelhante, Stellner e Scamehorn (1989) evidenciaram, em seu estudo sobre a tolerância de dureza de soluções de tensoativos aniônicos na presença de eletrólitos monovalentes, que a adição de sais afeta negativamente a estabilidade coloidal desses sistemas.

Os dados obtidos nesta pesquisa corroboram essas conclusões, reforçando que a salinidade constitui um fator crítico a ser rigorosamente controlado nos processos de tratamento de águas produzidas. Arafat et al. (1999) também observaram que o aumento da concentração de sais como KCl — com comportamento semelhante ao NaCl — reduz a adsorção de compostos aromáticos (fenol, tolueno e benzeno) em CA, atribuindo esse efeito à neutralização das cargas superficiais e à competição iônica pelos sítios de adsorção. Da mesma forma, Halhouli et al. (1995), ao avaliarem a influência do pH e de sais inorgânicos (NaCl, KCl e KI), concluíram que molaridades superiores a 0,1 M comprometem significativamente a adsorção de fenol, em razão de mecanismos análogos. Em síntese, os resultados apresentados demonstram que a presença de eletrólitos em águas produzidas pode interferir de maneira significativa nos mecanismos de remoção de contaminantes, seja por via de adsorção, floculação ou micelização.

6. CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos, que incluíam avaliar a eficiência de diferentes tensoativos aniônicos e do carvão ativado (CA) na remoção de fenol em meio aquoso, bem como a aplicação combinada dessas técnicas, os resultados obtidos evidenciaram a eficácia de cada método isoladamente e confirmaram o desempenho superior da abordagem integrada na remoção de compostos fenólicos.

A adsorção com CA alcançou 96,06% de remoção em 90 minutos, utilizando 0,3 g de adsorvente, com melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sugerindo um processo de adsorção química. A floculação iônica micelar, quando usada isoladamente, teve eficiência máxima de 57%. O desempenho foi influenciado por parâmetros como o tipo de tensoativo e o pH da solução. O palmitato de sódio destacou-se pela formação de flocos estáveis, com maior eficiência em pH básico (10–12), enquanto ambientes ácidos foram desfavoráveis. A presença de eletrólitos reduziu a estabilidade dos flocos.

A combinação de adsorção e floculação obteve remoções acima de 98% em apenas 10 minutos, com destaque para o uso de palmitato e estearato de sódio. O processo combinado seguiu cinética de pseudo-primeira ordem, indicando interações rápidas. A faixa de pH 4–8 foi ideal para essa abordagem.

Em síntese, a combinação de adsorção com floculação iônica micelar mostrou-se mais eficiente que os métodos isolados, com alta remoção em tempo reduzido. Os resultados sugerem potencial para tratamento de efluentes com compostos fenólicos, mas estudos em maior escala são necessários para confirmar a viabilidade em aplicações industriais.

6.1 Recomendações e sugestões para trabalhos futuros

- **Reuso do carvão ativado saturado:** Avaliar a regeneração do carvão ativado saturado com fenol, testando métodos como lavagem química ou térmica, e explorar seu reaproveitamento como resíduo energético em fornos de clínquer, aproveitando a presença de cimenteiras no semiárido.
- **Testes em efluentes industriais reais:** Aplicar a metodologia em efluentes petroquímicos reais, cuja composição complexa (com óleos, sais e outros compostos) pode reduzir a eficiência observada em ensaios laboratoriais.
- **Uso de adsorventes regionais:** Investigar adsorventes alternativos, como biochar produzido a partir de resíduos agrícolas locais, para reduzir custos e aumentar a sustentabilidade.

- **Caracterização dos mecanismos de adsorção:** Empregar técnicas como FTIR e microscopia eletrônica, não exploradas neste estudo, para entender as interações entre fenol, tensoativos e carvão ativado em nível molecular.
- **Simulações para escalonamento:** Desenvolver modelos computacionais, não abordados no presente trabalho, para prever o desempenho do sistema em diferentes condições, facilitando sua aplicação em escala industrial.
- **Coprocessamento de Resíduos no Semiárido:** Investigação do uso do carvão ativado saturado com fenol como resíduo energético para coprocessamento em fornos de clínquer, especialmente nas regiões com cimenteiras e cerâmicas. Esse processo pode contribuir tanto para o reaproveitamento de resíduos quanto para a produção de cimento de forma mais sustentável.
- **Estudo da Isoterma de Adsorção:** Realizar o estudo da variação de concentração de fenol (isoterma de adsorção) para entender a termodinâmica do processo de adsorção do fenol e ajudar a prever a capacidade máxima de adsorção e o comportamento em diferentes condições.

Essas direções futuras poderão contribuir significativamente para a consolidação e o aprimoramento da abordagem proposta, fortalecendo sua aplicabilidade industrial e seu potencial como solução eficiente para o tratamento de águas contaminadas por compostos fenólicos.

7. REFERÊNCIAS

- ADHAM, S. et al. Membrane applications and opportunities for water management in the oil & gas industry. *Desalination*, v. 440, p. 2-17, 2018.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 14-24, 2005.
- AKAIKE, Hirotugu. A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, v. 19, n. 6, p. 716–723, 1974.
- AL-ANEZI, K.; BELKHARCHOUCE, M.; ALALI, S., ABUHAIMED, W. Produced water characterization in Kuwait and its impact on the environment. *Desalination and Water Treatment*, 51(1-3), 302–306, 2013. doi:10.1080/19443994.2012.714524.
- AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTH, M.I.; EL-SHEIKH, A.H.; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 16-23, 2008.
- AL-GHOUTI, M.A.; AL-KAABI, M.A.; ASHFAQ, M.Y.; DA'NA, D.A. Adsorption mechanisms of organic pollutants onto carbon-based materials: A critical review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 28, p. 222-239, 2019.
- AL-MASRI, M.S. et al. Treatment of produced water using Mn oxide nanoparticles loaded on walnut shells. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 194, 1 Apr. 2023.
- AL MAHRUKI, A.M.; ALLOWAY, B.; PATZELT, H. The use of reedbed technology for treating oil production waters. In: SPE INTERNATIONAL HEALTH, SAFETY & ENVIRONMENT CONFERENCE. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, 2013. Proceedings [...]. <http://doi.org/10.2118/98548-MS>.
- ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent for heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism, and economic analysis. *Ecological Engineering*. [s. l.], v. 91, p. 317–332, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>>. Acesso em: 05 maio 2025.
- ALMEIDA, Flávia Bartira Pedro da Silva. Remoção de hidrocarbonetos da água produzida de petróleo por meio dos processos de coalescência e adsorção. Tese (Doutorado - Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia, UFBA, 2019.
- ALMEIDA, F. V. M. de. Compostos fenólicos obtidos da pirólise de resíduos de café. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.
- ALOMAR, T. S. et al. Recent advances on the treatment of oil field produced water by adsorption and advanced oxidation processes. *Journal of Water Process Engineering*, Elsevier Ltd, 1 Oct. 2022.

AMAKIRI, K. T. et al. Review of oilfield produced water treatment technologies. *Chemosphere*, v. 298, 2022.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 12, p. 2186–2195, 2012.

ANDERSON, David R.; BURNHAM, Kenneth P.; THOMPSON, William L. Null hypothesis testing: problems, prevalence, and an alternative. *Journal of Wildlife Management*, v. 64, n. 4, p. 912–923, 2000.

ARAFAT, H. A.; FRANZ, M.; PINTO, N. G. Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*. v. 15, n. 19, p. 5997–6003, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la9813331>>. Acesso em: 6 abr. 2025.

ARAÚJO, J. D. C. Injeção de tensoativos e vapor visando ao aumento do fator de recuperação em campos de óleos pesados. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2022.

ARPEL. (2005). Disposal and treatment of produced water, (91).

ATTIA, A. A.; GIRGIS, B. S.; FATHY, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments*, v. 76, n. 1, p. 282–289, 2008.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactant Systems; Their Chemistry, Pharmacy and Biology; Chapman and Hall: New York, 1983.

AWASTHI, Mukesh Kumar et al. Agricultural waste biorefinery development towards circular bioeconomy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 158, p. 112122, 2022.

AZEVEDO, Paulo Henrique Alves de. Obtenção de formulações à base de surfactante aminado para captura de CO₂. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2024.

BALAN, Jean Cláudio. Estudo da interação de derivados aquo-solúveis de celulose com tensoativos catiônicos. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo - USP. 67 p. 2006

BARBOSA, Charles S.; SANTANA, Sirlane Aparecida Abreu; BEZERRA, Cícero Wellington Brito; SILVA, Hildo Antonio dos Santos. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using activated carbon prepared from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*): Kinetic and thermodynamic equilibrium studies. *Química Nova*, São Paulo, v. 37, n. 3, p. 447–453, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140066>>. Acesso em: 3 abr. 2025.

BARROS, Edlin Letícia Barbosa de. Remoção de corante de efluente têxtil sintético utilizando floculação iônica. 2019. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

BARROS, G. K. G. C.; DUARTE, L. J. N.; MELO, R. P. F.; LOPES, F. W. B.; BARROS NETO, E. L. Influence of interfacial, thermodynamic, and hydrophobic parameters on Acid Red 57 removal by ionic micellar flocculation. *Sep. Sci. Technol.*, 2021, 1, 1–12. DOI: 10.1080/01496395.2021.2002896.

BAUM, Camila Angélica; BECEGATO, Valter Antônio; VILELA, Pâmela Becalli; LAVNITCKI, Lais; DUMINELLI, Eduardo Costa. Contaminação de água subterrânea por compostos fenólicos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS (SBRH), 23., 2019, Foz do Iguaçu, PR. Anais... Foz do Iguaçu: ABRH, 2019. p. 1-10. ISSN 2318-0358.

BAYATI, F.; SHAYEGAN, J.; NOORJAHAN, A. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 80, n. 1, p. 26-31, 2011.

BENYAHIA, F.; ABDULKARIM, M.; EMBABY, A.; RAO, M. Refinery wastewater treatment: a true technological challenge. In: ANNUAL U.A.E. UNIVERSITY 94 RESEARCH CONFERENCE, 70., 2006. Proceedings [...]. [S.l.]: U.A.E. University, 2006.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277–296, 2010.

BO, L.; QUAN, X.; WANG, X.; SHEN, S. Preparation and characteristics of carbon-supported platinum catalyst and its application in the removal of phenolic pollutants in aqueous solution by microwave-assisted catalytic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v.157, n.1, p.179-186, 2008.

BORGES, B. B. G. Tratamento da água produzida do petróleo para injeção em mananciais. Natal, 2017.

BRAGA, R. M. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Brasil.

BRETSCHNEIDER, B.; KURFURST, J. Air pollution control technology. Prague: *Elsevier*, 296 p., 1987.

BURNHAM, Kenneth P.; ANDERSON, David R. Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach. 2nd ed. New York: *Springer*, 2002.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 265-288, 2008.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B. Application of cupuaçu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 1237-1247, 2011.

CARVALHO, Giselle Kalline Gomes. Remoção de metais utilizando o hexadecanoato de sódio. 2014. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

CASADAY, A. L. Advances in flotation unit design for produced water treatment. In: SPE PRODUCTION OPERATIONS SYMPOSIUM, 2013. Oklahoma. Proceedings [...] *Oklahoma: Society of Petroleum Engineers*, 2013. <http://doi.org/10.2118/25472-MS>.

CAVALCANTE, Paula Romyne de Moraes. Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica. 2016. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CAVALCANTE, P. R. M.; MELO, R. P. F.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A. Remoção de fenol do meio aquoso usando solubilização micelar seguida de floculação iônica. *Revista de Engenharia Química Ambiental*, [S.l.], v. 6, n. 2, p. 2778-2784, abr. 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.025>. Acesso em: 10 ago. 2025.

CHAVES, J. A. P. Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. João Pessoa: UFPB, 120f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005.

COSTA, Tamires Cristina et al. Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water-soluble organics from produced water: a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [S.l.], v. 208, n. August 2021, 2022.

COUTINHO, N. A. F. S. Otimização do Processo de Flotação do Minério Fosfático Silicocarbonatado de Araxá-MG. Minas Gerais, 2016.

CURBELO, F. D. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

CURBELO, Fabiola Dias da Silva – Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos. 2006, p. 190. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DALTIN, D. Tensoativos- química propriedades e aplicações. 1ª Ed. São Paulo: Blücher, 2011.

DEHMANI, Y.; DRIDI, D.; LAMHASNI, T.; ABOUARNADASSE, S.; CHTOUROU, R.; LIMA, E. C. Review of phenol adsorption on transition metal oxides and other adsorbents. *Journal of Water Process Engineering*, v. 49, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102965>>. Acesso em: 4 maio 2025.

DICKHOUT, J. M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P. M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R. G. H.; de VOS, W. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 487, p. 523-534, 2017.

DICKHOUT, J. M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P. M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R. G. H.; de VOS, W. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 487, p. 523-534, 2017.

DIÓGENES, Ronald Rafael Urbano. Extração por ponto nuvem de azul de metileno. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharel em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Pau dos Ferros, 2017.

DIZAJI, H. B. et al. Generation of high-quality biogenic silica by combustion of rice husk and rice straw combined with pre- and post-treatment strategies – A review. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 9, n. 6, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app9061083>>. Acesso em: 4 maio 2025.

DOS SANTOS, J. M. N. et al. An overview of forest residues as promising low-cost adsorbents. *Gondwana Research*, v. 110, p. 393–420, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gr.2021.06.018>>. Acesso em: 4 maio 2025.

DURAL, M. U. et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 77-85, 2011.

EVANGELISTA, Maria Neudna Diniz. Uso da floculação de tensoativo para remoção de corantes: avaliação da cinética e concentração. 2018. 30 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Pau dos Ferros, 2018.

EPA – Environmental Protection Agency. Toxicological Review – Phenol-Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, 2000.

FAKHRU’L-RAZI, A.; PENDASHTAH, 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.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. A short review of activated carbon-assisted electrochemical processes for water and wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 552-559, 2009.

FRANCO, Dison S. P. et al. Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 105927, 2021.

FREEDMAN, D. E.; RILEY, S. M.; JONES, Z. L.; ROSENBLUM, J. S.; AFIADO, J. O.; SPEAR, J. R.; CATH, T. Y. Biologically active filtration for fracturing flowback and produced water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, v. 18, p. 29-40, 2017.

GABARDO, Irene Terezinha. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. 2007. 261 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GERNAEY, K. V.; SIN, G. Wastewater Treatment Models. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 2013.

GERNJAK, W. et al. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. *Heliyon*, v. 10, n. 9, e30402, 15 May 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30402>.

GOMES, J. S. O Universo da Indústria Petrolífera: da pesquisa à refinação FCC, 2007.

GOMES, M. P. S.; ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JR., H.; MACIEL, M. A. M. Obtenção de isotermas de adsorção de óleo de Croton cajucara encapsulado em um sistema microemulsionado contendo OCS como tensoativo. 2007. XLVII Congresso Brasileiro de Química. Realizado nos dias 17 a 21 de setembro, em Natal.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J. R.; COCA, J. Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of Membrane Science*, v. 213, n. 1–2, p. 181–193, 2003.

GUR-REZNIK, S.; KATZ, I.; DOSORETZ, C. G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Research*, v. 42, Issue 6-71, p. 1595–1605, 2008.

HALHOULI, K. A.; DARWISH, N. A.; AL-DHOON, N. M. Effects of pH and inorganic salts on the adsorption of phenol from aqueous systems on activated decolorizing charcoal. *Separation Science and Technology*, v. 30, n. 16, p. 3163–3175, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01496399508010377>>. Acesso em: 6 abr. 2025.

HUANG, W. J.; CHENG, B. L.; CHENG, Y. L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, Issue 1, 2007, p. 115–122.

HUGHES, M. A. Coagulation and flocculation: Part I. In: Solid-liquid separation. Butterworth-Heinemann, p. 104-129, 2001.

HURVICH, Clifford M.; TSAI, Chih-Ling. Regression and time series model selection in small samples. *Biometrika*, v. 76, n. 2, p. 297–307, 1989.

IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2014.

JACKSON, L.M.; MYERS, J.E. Design and construction of pilot wetlands for produced water treatment. In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION. SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, 2013. Proceedings [...]. 2013. <http://doi.org/10.2118/84587-MS>.

JANK, A.; MULLER, W.; WALDHUBER, S.; GERKE, F.; CHRISTIAN, E.; BOCKREIS, A. Hydrocyclones for the separation of impurities in pretreated biowaste. *Waste Management*, v. 64, p. 12-19, 2017.

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.

KAJJUMBA, G. W. et al. Modelling of adsorption kinetic processes — errors, theory, and application. In: EDEBALI, S. Advanced Sorption Process Applications. *Turkey*, 2018, p. 2513. Disponível em: <10.5772 / intechopen.80495>. Acesso em: 05 maio 2025.

KUNERT, R. et al. Processamento primário de petróleo. Universidade Petrobras - Escola de Ciências e Tecnologia E&P, p. 53, 2007.

KHOOSHNOOD MOTLAGH, E.; SHARIFIAN, S.; ASASIAN-KOLUR, N. Alkaline activating agents for activation of rice husk biochar and simultaneous bio-silica extraction. *Bioresource Technology Reports*, v. 16, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100853>>. Acesso em: 4 maio 2025.

KLEMZ, Ana Caroline et al. The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. *Separation and Purification Technology*, v. 248, p. 117123, 2020.

KOTHAWADE, T. R.; NAIK, S. J. Reuse of produced water as injection water. *Materials Today: Proceedings*, v. 77, p. 168–175, 1 Jan. 2023.

LA MER, V. K. Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes. *Discussions of the Faraday Society*, v. 42, p. 248-254, 1966.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, [s. l.], v. 109, p. 495–504, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>>. Acesso em: 05 maio 2025.

LIN, S.H.; PAN, C.L.; LEU, H.G. Liquid membrane extraction of 2-chlorophenol from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 65, p. 289-304, 1999.

LIMA, Laricia Nogueira de. Remoção do corante solophenyl preto utilizando floculação iônica. 2018. 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Pau dos Ferros, 2018.

LOGANATHAN, K. et al. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. *Chemosphere*, v. 144, p. 671-680, 2016.

MATATOV-MEYAL, Y.; SHEINTUCH, M. Abatement of pollutants by adsorption and oxidative catalytic regeneration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 10, p. 4374–4380, 1997.

MELO, C. R. Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. 2009. 78p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MELO, R. P. F. Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica. 2015. 165 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

MILHOME, Maria Aparecida Liberato. Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, UFC, 2006.

MISHRA, V.S.; KUMAR, V.; MOHAJARI, V.; JOSHI, J.T.B. Wet Air Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, n. 1, p. 2-48, 1995.

MOHAMAD SAID, K. A. et al. A review of technologies for the phenolic compounds recovery and phenol removal from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 151, p. 257–289, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.015>>. Acesso em: 4 maio 2025.

MOHD, A. Presence of phenol in wastewater effluent and its removal: an overview. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 102, n. 6, p. 1362–1384, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1738412>>. Acesso em: 4 maio 2025.

MUDHOO, A.; SHARMA, S. K. Microwave irradiation technology in waste sludge and wastewater treatment research. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 11, p. 999-1066, 2011.

MURILLO, R.; NAVARRO, M. V.; GARCÍA, T.; LÓPEZ, M.; CALLEN, M. S.; AYLON, E.; MASTRAL, A. M. Production and application of activated carbons made from waste tire. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 7228–7233, 2005.

MYERS, D. Surfactant Science and Technology, Third Ed., *John Wiley & Sons*, Hoboken, New Jersey, 2006.

NETTO, M. S. et al. An overview of geological-originated materials as a trend for adsorption in wastewater treatment. *Geoscience Frontiers*, v. 13, n. 1, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2021.101150>>. Acesso em: 4 maio 2025.

NIST CHEMISTRY WEBBOOK. Phenol. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2007. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=108-95-2>>. Acesso em: 5 mar. 2024.

NÓBREGA, S, W. RODRIGUES, C, C. ALVES, A, C. M. LIMA, L, K, S. Tratamento de águas residuárias contaminadas com chumbo por adsorção em carvão ativado. In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental., setembro de 2009, Brasil, Recife/PE.

NUNES, A. A. Produção de adsorvente a partir de resíduo sólido da produção de biodiesel de óleo de café. 2008. 90 pag. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2008.

NUNES, Shirlle Katia da Silva. Tratamento de água de produção de petróleo visando o aproveitamento na obtenção de barrilha. 2013. 234 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

OLIVEIRA, L. H. et al. Aplicação de carvão ativado no tratamento da água produzida sintética na indústria petroquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: Editora Científica, 2014. p. 4–9.

OLIVEIRA, R. C. G. D.; OLIVEIRA, M. C. K. D, Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. Boletim Técnico: PETROBRAS, Rio de Janeiro, v.43, n.2, p.129-136, abr./jun. 2000.

PANIGRAHY, N. et al. A comprehensive review on eco-toxicity and biodegradation of phenolics: Recent progress and future outlook. *Environmental Technology and Innovation*, v. 27, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102423>>. Acesso em: 4 maio 2025.

PAULA, Mariana Silva de. Emprego de tratamentos oxidativos e osmose inversa para redução da ecotoxicidade do tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio. 2018. 131 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

PATNI, H.; RAGUNATHAN, B. Recycling and re-usage of oilfield produced water – A review. *Materials Today: Proceedings*, v. 77, p. 307–313, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.372>>. Acesso em: 4 maio 2025.

RAO, J.; VIRARAGHAVAN, R. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, v. 85, p. 165–171, 2002.

RASHID, R. et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of the adsorption method. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x/Published>>. Acesso em: 4 maio 2025.

REYNOLDS, R. R.; KIKER, R. D. Produced Water and Associated Issues — A Manual for the Independent Operator. *Oklahoma Geological Survey Open File Report*, p. 21, 2003.

ROBERTO, Erileide Cavalcanti. Caracterização e aplicação de sistemas micelares microemulsionados como inibidores de corrosão. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

RODRIGUES, C. C. Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado. Tese de Doutorado, PPG-EQ/DEQ/UFSCar, São Carlos (SP), 134 p., 2002.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Carbono activado: estructura, preparaci3n y aplicaciones. In: Catalizadores y adsorbentes iberoamericanos para la remoci3n de metales pesados de efluentes industriales, *FUENTES*, G. R. GARCIA, P. A. (Eds.). Ed. *CYTED*, pp. 25-44, Madri. 2000.

ROSSI, C3tia Guaraciara Fernandes Teixeira et al. Tensoativos: uma abordagem b3sica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Revista Universidade Rural S3rie Ci3ncias Exatas e da Terra*, Serop3dica, RJ, v. 25, p. 59-71, jan-dez, 2006.

ROSSI, C3tia Guaraciara Fernandes Teixeira. Inibi33o a corros3o do a3o AISI1020, em meio 3cido e salino, por tensoativos e substancias nitrogenadas microemulsionadas. 2007. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Qu3mica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ROUSSEAU, R. W. Handbook of Separation Process Technology. New York: *John Wiley & Sons*, 1010 p., 1987.

ROVANI, Suzimara. Preparo e caracteriza33o de carv3o e carv3o ativado a partir de res3duos agroindustriais e aplica33o na remo33o de estrog3nios. 2015. 153 f. Tese (Doutorado em Ci3ncia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ROY, G. M. Activated Carbon Applications in the Food and Pharmaceutical Industries. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, *Switzerland*, 1995.

SANTANA, G. M. et al. Activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) waste using CO₂ as activating agent for adsorption of methylene blue and phenol. *Ci3ncia Florestal*, Santa Maria, v. 29, n. 2, p. 769–778, 2019. Dispon3vel em: <<https://doi.org/10.5902/1980509828648>>. Acesso em: 4 maio 2025.

SANTIAGO, Rodrigo C3sar. Rejeito de xisto como adsorvente para remo33o de fenol em 3guas produzidas na 3nd3stria de petr3leo. 2009. 50 f. Disserta33o (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ci3ncia e Engenharia de Petr3leo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SHEN, Yun-Hwei. Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite. *Water Research*, [S.l.], v. 36, n. 5, p. 1107-1114, mar. 2002. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00324-4. Dispon3vel em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00324-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00324-4). Acesso em: 10 ago. 2025.

SILVA, Dennys Correia da. Flocula33o i3nica e extra33o l3quido-l3quido utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados para remo33o de 3leo de 3gua produzida. 2021. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Qu3mica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

SILVA, Paula Katherine Leonez da. Remo33o de 3leo da 3gua de produ33o por flota33o em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. 2008. 105 f. Disserta33o (Mestrado em

Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, T. E. P. da. Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SIMONATTO, Ariane. Remoção de fenol em efluente sintético através de adsorção com carvão ativado. 2017. 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2017.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. São Paulo: *Cengage Learning*, 2014. p. 328.

STELLNER, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Hardness tolerance of anionic surfactant solution. 1. Anionic surfactant with added monovalent electrolyte. *Langmuir*, v. 5, n. 1, p. 70–77, 1989.

SOUSA, K. A. de. Avaliação da Biogênese de Sulfeto Sob Diferentes Concentrações de Bactérias Redutoras de Nitrato, Bactérias Redutoras de Sulfato e Nitrato. 2009. 143 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, Jôsy Suyane de Brito. Tratamento de água produzida utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativos de origem vegetal. 2023. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2023.

SOUZA, Yuri da Silva. Avaliação da ecotoxicidade e de tratamentos adequados para a água produzida de petróleo. 2022. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

SWIATKOWSKI, Andrzej; SZYMANSKI, Grzegorz; BINIAK, Stanislaw. Adsorption from aqueous solutions of selected heavy metal cations on chemically modified activated carbon. In: Fundamentals of Adsorption, M. D. Lê Van (ed.), *Kluwer Academic Publishers*, Boston, Massachusetts, 1998.

TEIXEIRA, Yago Neco. Tratamento de efluente contaminado por verde de malaquita através da floculação iônica. 2019. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2019.

VALE, Túlio Ytérbio Fernandes. Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

VEIL, A. J.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK JR., R. J. A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane. U.S. Department of Energy, *Energy Technology Laboratory*, n. January, p. 87, 2004.

VERSIANI, L, C, F. Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da Moringa oleifera.

2008. 109 pag. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). UFOP, Ouro Preto MG, 2008.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>>. Acesso em: 4 maio 2025.

WANG, Q. et al. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by pomelo peel. *Water Science and Engineering*, [S.l.], v. 13, n. 1, p. 65–73, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wse.2019.12.011>>. Acesso em: 05 maio 2025.

WEI, H.; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*, v. 143, p. 608-631, 2018.

WESCHENFELDER, S. E. et al. Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, n. July, p. 100955, 2019.

ZHANG, Y. et al. A brief review of phenolic compounds identified from plants: their extraction, analysis, and biological activity. *Natural Product Communications*, v. 17, n. 1, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/1934578X211069721>>. Acesso em: 4 maio 2025.