

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS
MESTRADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS POR MEIO DA
FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD) COM O USO DE
BIOSSURFACTANTES E ADSORÇÃO UTILIZANDO
BIOADSORVENTES

Patricia Darolt de Costa

CRICIÚMA
2015

PATRICIA DAROLT DE COSTA

tratamento de águas oleosas por meio da flotação por ar dissolvido (fad)
com o uso de biossurfactantes e adsorção utilizando bioadsorventes

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do Grau de Mestre em Ciência Ambientais na área de Ecologia e Gestão de Ambientes Alterados no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense.

Criciúma, 26 de fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Carlyle Torres Bezerra de Menezes - Doutor - (UNESC) -
Orientador

Prof. Robson dos Santos -Doutor - (UNESC)

Prof. Leonie Asfora Sarubbo - Doutora - (UNICAP)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C837t Costa, Patricia Darolt de.

Tratamento de águas oleosas por meio da flotação por ar dissolvido (FAD) com o uso de biossurfactantes e adsorção utilizando bioadsorventes / Patricia Darolt de Costa ; orientador : Carlyle Torres Bezerra de Menezes. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2016.

96 p. : il.; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2016.

1. Água - Poluição por petróleo. 2. Água - Purificação - Flotação por ar dissolvido. 3. Petróleo - Poluição.

4. Impactos ambientais. 5. Agentes ativos de superfície.

I. Título.

CDD. 22ª ed. 628.16833

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo, pelos momentos bons e ruins, e por ter colocado pessoas maravilhosas e especiais nessa etapa da minha vida.

A minha família pelo apoio e amor, principalmente aos meus pais que sempre fizeram tudo para eu me dedicar aos estudos.

Ao Laboratório de Química da UNESC onde realizei diversos ensaios, e aos funcionários e amigos do laboratório, Jéssica Piacentini, Edson Zalduer e Francine Gastaldon, que sempre me ajudaram quando precisei e tornaram o ambiente mais agradável.

Ao Parque Científico e Tecnológico da UNESC – IPARQUE, por conceder espaço e infraestrutura para realização de diversos ensaios, e a todos que lá trabalham que de alguma forma me ajudaram, mas principalmente a Gabriela Mensor e Aline Zappeline por sempre estarem dispostas a me ajudar.

Aos amigos Lucas Domingui, Karoline Ceron, Marcelo Gryczak, Danila Niero e Débora Fabris, que colaboraram de alguma forma para construção desse trabalho.

Ao meu orientador, Carlyle Torres Bezerra de Menezes, por quem tenho um imenso carinho, respeito e orgulho, pela sua orientação, pelas dicas, pelos ensinamentos proporcionados, pela confiança depositada.

Ao meu namorado, Alexandre, por toda a força que me estimulou a ser guerreira diante das dificuldades e por tornar os momentos de tristeza mais felizes.

Enfim, agradeço imensamente e de coração a todos que, embora não citados, me ajudaram e de alguma forma fizeram parte dessa caminhada.

“Uma longa caminhada começa com o primeiro passo.”
Lao-Tsé

RESUMO

Os efluentes contaminados por óleos apresentam elevada carga orgânica, a qual em geral é removida de forma insuficiente pelos processos de tratamento convencionais. As técnicas de adsorção e flotação por ar dissolvido (FAD) foram utilizadas neste trabalho, pois têm se mostrado efetivas, devido à flexibilidade, simplicidade na operação, e baixo custo comparativamente às técnicas convencionais. Para aumentar a eficiência de remoção de óleo por FAD, normalmente é introduzido um tensoativo, que facilita o processo de colisão e ascensão. Contudo, sabendo-se da necessidade de pesquisar tensoativos de origem natural em substituição aos sintéticos, que normalmente são de origem de petróleo, foi avaliada a eficiência da flotação utilizando um biossurfactante. Os tratamentos por FAD foram realizados de forma comparativa sem a adição de um coletor para o teste “branco”, utilizando um biossurfactante e um surfactante de origem sintética e comercialmente disponível. A outra técnica utilizada, a adsorção, também seguiu a mesma linha da FAD, utilizando bioadsorventes para remoção do óleo. Os bioadsorventes foram caracterizados por meio de análise química, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e área superficial – BET. A adsorção resultou na remoção de 68% e 74% de óleo utilizando, respectivamente, 1g e 5g do bioadsorvente proveniente de dejetos de aves, e 78% e 90% utilizando 1g e 5g do bioadsorvente proveniente de dejetos de suínos, respectivamente. O resultado da eficiência real da FAD sem coletor foi de 16%, enquanto a maior eficiência real obtida utilizando biossurfactante e surfactante foi de 69% e 9%, respectivamente. Pode-se concluir que o biossurfactante aumenta a eficiência do processo comparativamente quando não foi usado coletor. Da mesma forma, o uso de 50 mL de biossurfactante obteve uma eficiência de remoção real consideravelmente maior que a obtida com 50 ml de oleato de sódio. Além da vantagem de aumentar a eficiência de separação da FAD, a utilização de biossurfactantes possibilita a ampliação de práticas sustentáveis.

Palavras-chave: Tratamento de efluente oleoso. Mecanismos de interface. Tensoativo natural. Substâncias húmicas.

ABSTRACT

The effluents contaminated by oils have high organic load, and is usually removed insufficiently by conventional treatment processes. The adsorption techniques and dissolved air flotation (DAF) were used in this study, as they have been shown to be effective due to the flexibility, simplicity of operation and low cost compared to conventional techniques. To increase the efficiency of removal of oil per DAF, a surfactant is usually introduced, facilitating the process of collision and rise. However, knowing about the need of searching surfactants of natural origin replacing the synthetic that are usually petroleum origin which may be harmful to the environment, flotation efficiency was evaluated using a biosurfactant which is presented as a more environmentally Technology appropriate. The treatments were performed by DAF comparatively without adding a collector to the test "white", using a biosurfactant and a surfactant synthetic origin and commercially available. The other technique, adsorption, also followed the same line of DAF, using a bioadsorbent for oil removal. The bioadsorbents were characterized by physical-chemical analysis, Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), thermogravimetry (TG) and surface area - BET. The adsorption process resulted in removal of 68% and 74% respectively using 1g and 5g adsorbent RA, and 78% and 90% using 1g and 5g adsorbent RS, respectively. The result of the actual efficiency of DAF without collector was 16%, while the largest real efficiency obtained using biosurfactant and surfactant was 69% and 9% respectively. It can be concluded that the biosurfactant increases process efficiency when compared sink was not used. Likewise, the use of 50 mL of a biosurfactant obtained removal efficiency real considerably higher than that obtained with 50 ml of sodium oleate. Besides the advantage of increasing the separation efficiency of FAD, using biosurfactants enables the expansion of sustainable practices.

Keywords: Treatment of oily wastewater. Interface mechanisms. Natural surfactant. Humic substances.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões. ...	29
Figura 2 - Estrutura proposta por Schulten e Schnitzer (1993) para o AH.....	37
Figura 3 - Esquema do mecanismo de adsorção.	38
Figura 4 - Diferentes mecanismos responsáveis pela adesão microbolha-óleo emulsificado na FAD.....	43
Figura 5 - Esquema de uma molécula de um surfactante.	44
Figura 6 - Representação da agregação molecular em solução aquosa e gráfico de tensão superficial versus concentração molecular.....	47
Figura 7 - Preparação do efluente sintético oleoso por agitação.	53
Figura 8 - Funil de separação de fases da análise de determinação da concentração de óleos e graxas.	54
Figura 9 - Bioadsorvente proveniente de dejetos de aves (A); Bioadsorvente proveniente de dejetos de suínos (B) utilizados para remoção do óleo nos ensaios de adsorção.	55
Figura 10 - Adsorção com 1g de adsorvente proveniente de dejetos de aves (A) e 1g do adsorvente proveniente de dejetos de suínos (B).	57
Figura 11 - Adsorção com 5g de adsorvente proveniente de dejetos de aves (A) e 5g do adsorvente proveniente de dejetos de suínos (B).	57
Figura 12 - Conjunto utilizado para reter os adsorventes após adsorção para remoção do óleo da água.	58
Figura 13 - Unidade de flotação utilizada para realizar os ensaios de tratamento de água oleosa.	60
Figura 14 – (A) Solução sintética oleosa. (B) Solução após adição do biossurfactante como coletor.....	61

Figura 15 – (A) Solução sintética oleosa. (B) Solução após adição do surfactante como coletor.	61
Figura 16 - Formação das microbolhas na célula de flotação:	62
Figura 17 – Flotado na parte superior da célula de flotação: (A) utilizando biossurfactante. (B) utilizando oleato de sódio.	63
Figura 18 - Recipientes com os organismos testes (<i>Eisenia fétida</i>) em contato com as amostras de bioadsorventes.	64
Figura 19 – Espectros obtidos por FTIR: bioadsorvente <i>in natura</i> proveniente de dejetos de aves, óleo puro e bioadsorvente após adsorção do óleo.....	68
Figura 20 – Espectros obtidos por FTIR: bioadsorvente <i>in natura</i> proveniente de dejetos de suínos, óleo puro e bioadsorvente após adsorção do óleo.	69
Figura 21 - Termogramas dos bioadsorventes provenientes de dejetos	71
Figura 22 - Cinética de adsorção: porcentagem de remoção de óleo	73
Figura 23 - Ajuste cinético dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem.	74
Figura 24 - Ajuste cinético dos dados experimentais segundo o modelo de 2ª ordem.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química	33
Tabela 2 - Composição elementar de ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) em solo	36
Tabela 3 Parâmetros analisados e métodos analíticos	50
Tabela 4 - Faixa granulométrica dos adsorventes	66
Tabela 5 - Resultados das análises químicas	67
Tabela 6 - Valores de k_1 , k_2 e r^2 para as amostras de RA e RS para o ajuste das cinéticas de adsorção aos modelos de 1ª e 2ª ordem.....	75
Tabela 7 - Capacidade de adsorção (mg.g-1) Erro! Indicador não definido.	
Tabela 8 - Resultado da porcentagem de remoção	76
Tabela 9 - Resultados da eficiência do processo e eficiência real.....	78
Tabela 10 - Comparação entre as Eficiências da FAD com biossurfactante e sem coletor	Erro! Indicador não definido.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVO.....	23
1.1.1 Objetivo geral	23
1.1.2 Objetivos específicos	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DECORRENTES DE ÓLEO NA ÁGUA	24
2.2 GERENCIAMENTO COSTEIRO	26
2.3 EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA.....	27
2.3.1 Desemulsificação	29
2.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS E LIMITES PERMITIDOS.....	30
2.5 ADSORÇÃO	31
2.5.1 Bioadsorção	33
2.5.2 Cinética de adsorção	38
2.6 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD).....	40
2.6.1 Tempo de retenção	41
2.6.2 Taxa de reciclo	41
2.6.3 Tensão superficial e o contato bolha-gota	42
2.7 SURFACTANTE	44
2.7.1 Biossurfactantes	45
2.8 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	47
2.8.1 Fator de diluição por reciclo	48
2.8.2 Eficiência de remoção real a baixa concentração	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOASORVENTES	50
3.1.1 Análise granulométrica	50
3.1.2 Análises químicas	50
3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
3.1.4 Análise termogravimétrica	51
3.1.5 Área superficial - BET	51
3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	52
3.2.1 Preparação da solução sintética oleosa	52
3.2.2 Determinação da concentração de óleo na água	53
3.3 ADSORÇÃO.....	55

3.3.1 Adsorventes	55
3.3.2 Cinética de adsorção	56
3.3.3 Ensaio de adsorção	56
3.4 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	58
3.4.1 Preparação do biossurfactante e do surfactante	58
3.4.2 Ensaio de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)	59
3.5 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	63
3.5.1 Ecotoxicidade aguda da água tratada	63
3.5.2 Ecotoxicidade aguda do adsorvente	64
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	66
4.1.1 Análise granulométrica	66
4.1.2 Análises químicas	66
4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	67
4.1.4 Análise termogravimétrica	70
4.1.5 Área superficial - BET	72
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	72
4.2.1 Cinética de adsorção	72
4.2.2 Ensaio de adsorção	76
4.3 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	78
4.3.1 Flotação por ar dissolvido utilizando biossurfactante	78
4.3.2 Flotação por ar dissolvido utilizando surfactante	79
4.3.3 Flotação por ar dissolvido sem coletor	80
4.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE AGUDA DA ÁGUA TRATADA	80
4.5 ECOTOXICIDADE AGUDA DOS ADSORVENTES	81
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

A contínua expansão da indústria de processamento e a extensa utilização de produtos relacionados ao petróleo na maioria dos ramos industriais (indústrias de automóvel, fábricas de aviões, indústrias químicas, oficinas mecânicas, etc.), têm aumentado o risco de poluição por hidrocarbonetos (ZOUBOULIS; AVRANAS, 2000) devido ao aumento da frequência com que descartes de óleo e derrames acidentais envolvendo transporte, estocagem, distribuição do óleo cru e de seus derivados ocorre, acarretando sérios danos ambientais (DEMORE, 2001).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), no Brasil, em setembro de 2014 a produção de petróleo obteve os valores de produção mais altos registrados até então, somando 2,358 milhões de barris diários. Ainda, segundo a agência reguladora, também houve recorde pela produção no pré-sal (ANP, 2014).

Com aproximadamente 8.500 km de costa, os riscos de acidentes no Brasil são grandes, e o fato de que a maior parte da produção brasileira de petróleo provém do mar torna a região costeira ainda mais vulnerável a acidentes (CRUZ, 2012).

Além de derrames acidentais de óleo cru, na indústria do petróleo a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, respondendo por 98% dos efluentes gerados (THOMAS, 2001), bem como durante a utilização de seus derivados. O cisalhamento causado por bombas, válvulas e outros equipamentos provoca a mistura das fases e a formação de emulsões estáveis. No estágio de produção, as águas oleosas provêm da água de formação extraída simultaneamente com o petróleo (RAMALHO, 1992 apud ROSA, 2002). Essas águas muitas vezes são lançadas no ambiente sem o devido tratamento e atendimento das normas ambientais.

Os derramamentos de petróleo e seus derivados, bem como o lançamento de água oleosa fora dos limites permitidos, provocam impactos na fauna e flora dos ecossistemas marinhos e marinho-costeiros. Os efeitos tóxicos podem dizimar culturas inteiras de recursos pesqueiros (LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007), com prejuízos à atividade pesqueira e turística.

No caso de descarte ou até mesmo a reinjeção da água coproduzida só é permitido após a remoção do óleo e dos sólidos em suspensão em níveis aceitáveis (RAMALHO, 1992 apud ROSA, 2002).

Atualmente, um dos maiores desafios técnico-científicos no que diz respeito às questões ambientais é quanto a métodos seguros de recuperação ambiental de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, sobretudo em ambientes marinho-costeiro.

Algumas técnicas como a adsorção (SANTOS, 2013), a decantação, centrifugação, ultrafiltração e flotação são exemplos de processos físico-químicos utilizados eficazmente para a separação de uma mistura de óleo-água (PAINMANAKULA et al., 2010). Contudo, óleos emulsionados, não são facilmente removidos por simples flutuação, necessitando, assim, de técnicas auxiliares, como a adição de coagulantes e surfactantes (ROSA, 2002). A grande maioria dos surfactantes disponíveis no mercado é sintetizada a partir de derivados de petróleo. Contudo, o crescimento da preocupação ambiental bem como, a necessidade de produtos mais brandos e a necessidade de substituição de compostos não biodegradáveis (alquil benzenos ramificados) (NITSCHKE; PASTORE, 2002), levou à procura por surfactantes naturais como alternativa aos processos existentes (CASTIGLIONI, 2006).

Algumas alternativas têm se destacado, principalmente pelo seu caráter ambientalmente sustentável, tais como o uso de biossurfactantes nos processos de flotação por ar dissolvido - FAD (MENEZES et al., 2010; ALBUQUERQUE et al., 2012) e o tratamento por adsorção com adsorventes alternativos (BONI, 2012; CHERIFI; FATIH; SALAH, 2013).

O uso de biossurfactantes (moléculas de origem biológica) associados à FAD, e o uso de adsorventes alternativos de origem natural na técnica de adsorção, apresentam diversas vantagens com relação a surfactantes e adsorventes sintéticos, entre elas uma melhor compatibilidade ambiental, maior biodegradabilidade e menor toxicidade (MENEZES et al., 2010).

Neste contexto, devido a crescente produção de petróleo em vários países, em especial no Brasil, líder mundial em exploração de petróleo em águas profundas, requer medidas preventivas a possíveis derrames de óleo, os quais causam sérios danos ao ambiente, na biota e para o ser humano. Assim como, torna-se mais urgente o desenvolvimento de pesquisas e novas tecnologias, ou aperfeiçoamento das já existentes para o tratamento de sítios contaminados.

Diante do exposto resolveu-se estudar a eficiência de separação óleo/água através de diferentes técnicas de tratamento, uma o processo da flotação por ar dissolvido utilizando um biossurfactante como coletor natural, e outra a adsorção, utilizando bioadsorventes.

O presente trabalho visou contribuir para a redução da poluição ambiental provocada por petróleo e/ou derivados através da aplicação de biossurfactante e bioadsorventes. Assim como para o fortalecimento das pesquisas na área de biossurfactantes, com perspectivas futuras de redução da poluição ambiental através da associação a processos físicos de separação, com aumento da eficiência de separação nesses sistemas.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência dos tratamentos de águas oleosas a partir da flotação por ar dissolvido associado ao uso de biossurfactante e da adsorção utilizando bioadsorventes alternativos.

1.1.2 Objetivos específicos

- I. Estudar o processo de adsorção na separação das fases óleo/água;
- II. Avaliar a eficiência da adsorção utilizando bioadsorventes para o tratamento de água oleosa;
- III. Estudar o processo de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) na separação das fases óleo/água;
- IV. Avaliar a eficiência da aplicação de um biossurfactante como coletor no tratamento de água oleosa por flotação;
- V. Analisar a eficiência da FAD sem o auxílio de um coletor e comparar a eficiência utilizando um biossurfactante;
- VI. Avaliar a ecotoxicidade das águas tratadas e dos bioadsorventes após adsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 IMPACTOS AMBIENTAIS DECORRENTES DE ÓLEO NA ÁGUA

A poluição por óleos representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, são fonte de matéria prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade (ROSA, 2002). Nas atividades de exploração, perfuração e produção de petróleo a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados (THOMAS, 2001).

O petróleo e seus derivados são uma mistura complexa de ocorrência natural formada por diversos componentes orgânicos e inorgânicos. Consiste basicamente em compostos de apenas dois elementos que, no entanto, formam grande variedade de complexas estruturas moleculares. O hidrogênio e o carbono são os mais importantes e prevaletentes elementos, compondo 98% de certos óleos crus e 100% de muitos produtos refinados (EPA, 1999). Entre os compostos orgânicos encontram-se principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftenicos e aromáticos (PETRODI, 2007). Além dos hidrocarbonetos existem outros componentes em menor quantidade, tais como, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Há ainda metais traço como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio (BENTO, 2005). A complexidade química dos petróleos é elevada e, em alguns casos, possuem mais de 10.000 componentes, variando desde o metano, com menor peso molecular, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos (ROSA, 2002). Por apresentar uma composição complexa e variabilidade na composição química, existem dificuldades para o tratamento de áreas contaminadas por tal substância (PETRODI, 2007).

Os hidrocarbonetos que possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados são denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Estes hidrocarbonetos são considerados os mais tóxicos componentes do petróleo e estão associados a efeitos carcinogênicos (PETRODI, 2007).

Os HPAs de origem petrogênica possuem baixa massa molecular ($128,7 - 178,3 \text{ g.mol}^{-1}$), sendo compostos por 2 ou 3 anéis aromáticos (BENTO, 2005). Dentro de cada classe, a tendência é de aumento da solubilidade com a diminuição do peso molecular (GREEN; TRETT 1989 apud ROSA, 2002), conferindo um maior risco de contaminação, sendo que os de baixa massa molecular (origem petrogênica) são

considerados os componentes mais tóxicos as comunidades aquáticas, ocasionando toxicidade aguda (FIGUEIREDO, 1999).

Quando derramado na água o óleo flutua e alastra-se progressivamente, formando extensas manchas negras, denominadas marés negras. Além dos seus efeitos degradantes imediatos, bem evidentes, há também os efeitos em longo prazo, com repercussões não menos graves (DAMAS et al., 2000).

Na água o óleo pode destruir comunidades inteiras de plânctons (fitoplâncton e zooplâncton), crustáceos, peixes, algas e plantas na orla marítima, que são fundamentais para a manutenção do oxigênio na água. O fitoplâncton constitui a base da cadeia alimentar dos ecossistemas aquáticos, sendo encontrado na camada mais superficial do oceano, onde justamente localiza-se a fração mais susceptível ao óleo, com alto risco de exposição ao produto (API, 1985 apud LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007). Quando as águas oleosas atingem as zonas costeiras colocam em risco a fauna e flora pela intoxicação de peixes, moluscos e alguns mamíferos (LOPES; MILANELLI; POFFO, 2007), tornando-se um perigo para o homem através da cadeia alimentar. O impacto na biota pode ser alto devido à exposição tóxica ou asfixia, com possibilidade de cobertura direta da vegetação pelo óleo na zona intermarés, podendo abafar os organismos bênticos e sistemas de raízes. Segundo Ceita (2000) em relação à vegetação no ambiente costeiro, pode-se dizer que os danos maiores ocorrem nas suas raízes, por serem as partes mais sensíveis de sua estrutura, e que se recoberta por óleo, a planta pode morrer, pois impede a sua nutrição.

Além disto, a bioacumulação de hidrocarbonetos pelos organismos através da bioconcentração, acúmulo de compostos retirados diretamente do meio externo, e a biomagnificação, através da ingestão de alimentos contaminados, potencializam efeitos deletérios de determinados HPAs, sobretudo efeitos carcinogênicos em peixes e moluscos (PAVEI, 2007).

Há também consequências econômicas e sociais, com prejuízos à atividade pesqueira, assim como pelo forte impacto negativo na atividade turística, já que os resíduos petrolíferos, de difícil remoção, impedem algum tempo a utilização das praias quando o óleo alcança às mesmas (DAMAS et al., 2000).

Essas evidências tornam urgente o desenvolvimento de tecnologias ou aprimoramento das já existentes para tratamento de águas oleosas, visando minimizar o impacto ambiental.

2.2 GERENCIAMENTO COSTEIRO

É comum algumas leis serem criadas após a ocorrência de um acidente ambiental, sendo estas leis chamadas de leis emergenciais. Como exemplo, pode ser citada a Lei nº 9.966 do ano de 2000 (lei do óleo), após o acidente ocorrido na baía de Guanabara no mesmo ano, e em seguida a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 293, do ano de 2001 (diretrizes para elaboração dos Planos de Emergência Individuais – PEIs).

Estão estabelecidos na Lei nº 9.966/00 os princípios básicos que devem ser cumpridos em razão da movimentação de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas.

Dentro dos Planos de Emergência Individuais (PEI), previstos na Lei nº. 9.966/00 estão inseridas as Cartas de Sensibilidade Ambiental ao Derramamento de Óleo - Cartas SAO. Segundo Jensen (1998 apud VASCONCELOS et al., 2010) as Cartas SAO foram criadas com o intuito de propor respostas de ações imediatas na ocorrência de algum derrame de óleo, como rampas para barcos, heliportos e helipontos, estradas de acesso à costa, entre outros. São fundamentais no planejamento ambiental da zona costeira e marinha, e servem como auxílio na identificação de fontes potenciais de poluição por óleo e seus derivados.

Existem ainda os Planos de Contingência também como forma de ação imediata aos acidentes de derramamento de óleo. Este Plano consiste em um conjunto de procedimentos e ações que visam à integração dos diversos planos de emergência setoriais (BRASIL, 2000). Estes planos são compostos de várias etapas, as quais possibilitam a organização das equipes, com o intuito de tornar as decisões e as ações de resposta mais eficientes.

Cada ambiente costeiro possui uma resposta e sensibilidade distintas quando em contato com o óleo. Assim, as Cartas SAO devem conter o Índice de Sensibilidade do Litoral (ISL), os recursos biológicos e as atividades socioeconômicas (como turismo e pesca) do local em questão, e informações relevantes para ações de resposta. O ISL resume a informação encontrada no ambiente (condições de hidrodinâmica e substrato da área, granulometria do substrato) assim como as espécies biológicas do local (VASCONCELOS et al., 2010). De acordo com as características de cada ecossistema, existirá um ou mais métodos de limpeza a ser empregado no ambiente costeiro. Sendo que este método será decisivo para recuperar o ambiente e evitar que a fauna e flora sejam ainda mais danificadas.

Os métodos de limpeza e remediação são fundamentais para prevenir a intoxicação e morte de muitos animais. São importantes também quanto ao valor social, econômico e ambiental, pois se um ambiente afetado pelo derrame de óleo ficar por muito tempo degradado em função da não adoção de técnicas adequadas de remoção dos compostos de hidrocarbonetos do solo e da água, poderá perder suas funções para o equilíbrio ecossistêmico e desenvolvimento de atividades sociais e econômicas.

É importante considerar que uma vez um ambiente contaminado ele pode ser novamente atingido pelo óleo se primeiramente este óleo não for removido, em sua maior parte, das águas próximas aos locais atingidos.

Portanto, deve-se remover o óleo da água para depois limpar os ecossistemas costeiros, ou ambos simultaneamente, para evitar uma possível reutilização dos procedimentos de limpeza na praia, os quais podem acarretar danos maiores à comunidade já perturbada pelo óleo e pela manipulação de limpeza, tendo em vista que alguns ambientes são altamente sensíveis ao pisoteio (CETESB, 2014).

2.3 EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou com miscibilidade limitada onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de diâmetro médio de 0,1 a 100 μ m (SHAW, 1975). Uma emulsão óleo/água é uma dispersão de gotas de óleo numa fase contínua de água.

As emulsões podem ser estabilizadas física ou quimicamente. As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças diferentes à influência de agentes estabilizantes (ROSA, 2002).

Quando se mistura mecanicamente a água e óleo é possível produzir uma suspensão de gotículas de óleo em água, ou uma emulsão (CASTELLAN, 1986).

Silva (2013) produziu uma emulsão óleo/água sintética com concentração de 50ppm utilizando um óleo lubrificante, por mecanismos de agitação, onde o afluyente (água industrial ou água do mar) passa por uma bomba de recirculação em que o óleo é misturado com mesmo fluido de entrada, e através de agitadores mecânicos é simulada a formação de emulsão no processo.

Rosa (2002) também gerou uma emulsão estável por meio do cisalhamento do óleo submetendo este a passagem por uma válvula de agulha, em que a passagem da mistura (óleo e água) pela válvula cisalha o óleo, dispersando-o em gotas pequenas, produzindo emulsões estáveis.

Nunes (2009) obteve uma emulsão através da agitação em um agitador Ultraturrax, obtendo uma concentração de 80 ppm que segundo o autor é um valor médio de referência da água de produção.

Outro exemplo é a emulsão gerada por Santana (2009) por meio da agitação em um homogeneizador Ultra Turraz T50, a uma velocidade de 6.000rpm por 15 min.

Silva (2007) analisou emulsões sintéticas, com concentração entre 50 a 400ppm, produzidas por sistema de agitação mecânica com rotação de 2000rpm.

Algumas pesquisas (PATRÍCIO, 2006; SILVA, 2007) que estudaram a remoção de óleo de água de produção constataram que uma emulsão óleo/água sintética é muito mais estável que uma emulsão não sintética, não perdendo suas características iniciais, e ainda diminui bastante alguns interferentes, como por exemplo, aditivos utilizados no processo, facilitando o estudo de remoção do óleo da água.

Emulsões com concentração média de 300ppm, são valores bem representativos, podendo-se avaliar melhor a remoção do óleo por meio do tensoativo (SILVA, 2008). Esta concentração é uma referência utilizada em trabalhos envolvendo flotação de petróleo disperso em água produzida (LIMA, 2005 apud NUNES, 2009). Contudo, esta concentração normalmente é utilizada quando a FAD é precedida de outras técnicas como a coagulação/floculação. Segundo Shaw (1975), se uma emulsão for preparada por homogeneização dos componentes líquidos a separação de fases geralmente será rápida.

Durante o processo de produção e processamento de petróleo as emulsões podem ser encontradas dentro de reservatórios, centro e topo dos poços, nas instalações de manipulação de petróleo úmido, transporte pelas tubulações, estocagem e durante o processamento do petróleo (SANTANA, 2009). A emulsificação física do óleo pode se dar através de formas diferentes, tais como pelo cisalhamento imposto por bombas, válvulas, constrições hidráulicas e outros equipamentos do processo (FORDEDAL et al., 1995).

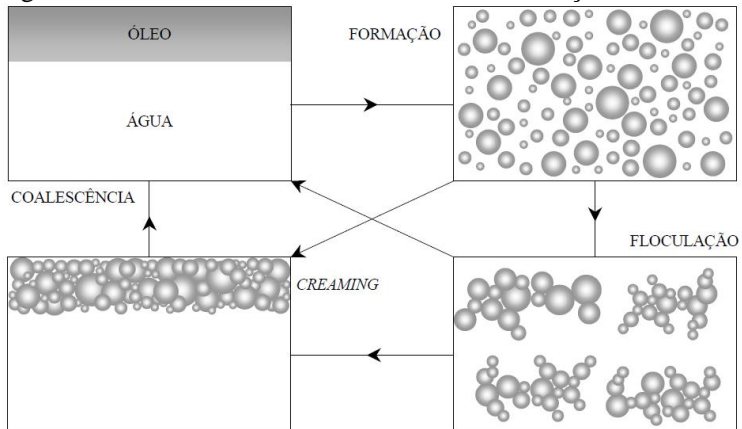
A estabilização química é aquela em que é adicionada uma substância surfactante durante a formação da emulsão. A estabilidade destas emulsões é consequência da alta densidade de carga superficial conferida às gotas de óleo devido à adsorção da substância emulsificante na superfície das mesmas (ROSA, 2002).

2.3.1 Desemulsificação

A partir da formação de uma emulsão a mesma pode ser desemulsificada. Esta desestabilização pode ser ocasionada devido à adição de reagente químico natural (biossurfactantes) ou agentes sintéticos, onde se torna necessária a aplicação de técnicas como decantação, centrifugação e flotação antes da separação completa do óleo (NABI; AIRMA; MEIRELES, 2000).

O processo de desestabilização de uma emulsão pode ser conduzido por quatro diferentes fenômenos, a coagulação, floculação, sedimentação (*creaming*) e coalescência (SHAW, 1975) (Figura 1):

Figura 1 - Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.



Fonte: ROSA (2002).

O *creaming* é o deslocamento gravitacional das gotas para a superfície da fase contínua em função da diferença de densidade entre as duas fases, não necessariamente decorrente da coagulação e/ou floculação das gotas. As gotículas permaneceram dispersas na superfície, porém, na superfície do meio dispersante (SHAW, 1975).

A coalescência é definida com a junção de duas ou mais gotículas para formar um volume maior, com área interfacial menor (MENDES, 1989). A coagulação ocorre quando a interação repulsiva entre as duplas camadas elétricas é suficientemente reduzida, permitindo a aproximação das partículas até que as forças de atração de van der Waals predominem (ROSA, 2002).

A floculação é um fenômeno de agregação de partículas mediante adição de polímeros floculantes (ROSA, 2002). O uso de floculantes aumenta a densidade e a consistência dos flocos formados.

Agentes coagulantes e floculantes na separação sólido/líquido são frequentemente utilizados em diversos processos industriais. Nos sistemas óleo/água, os surfactantes podem tanto estabilizar, como desestabilizar as gotas de óleo dependendo do tamanho, forma e polaridade das moléculas do surfactante (ROSA, 2002).

Normalmente, para remoção do óleo emulsificado é utilizada a técnica da flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulantes e/ou polímeros floculantes (ELLIS; FISCHER, 1973).

2.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS E LIMITES PERMITIDOS

O lançamento de efluentes no meio ambiente é regulamentado pelos órgãos ambientais e de saúde pública, e independente do destino final ele deve passar por algum tipo de tratamento e se adequar aos requisitos para disposição final no ambiente a que se destina.

Quanto à legislação ambiental, independente da forma como o óleo se apresenta, o descarte ou reinjeção da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos. A resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece que o limite permitido para efluente oleoso é de 20mg/L (BRASIL, 2011).

Referindo-se ao descarte de água produzida (água oleosa gerada na produção/exploração de petróleo) a Resolução nº 393 do CONAMA de 2007 estabelece que o descarte dessa água deva obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29mg/L, com valor máximo diário de 42mg/L. Apesar de essa resolução especificar o descarte de água produzida apenas quanto ao TOG (Teor de Óleos e Graxas), esta mesma resolução, no artigo 10, sinaliza outros parâmetros de controle no futuro, a partir do monitoramento semestral de frações orgânicas solúveis, HPA (Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), BTEX (benzenos, toluenos, etilbenzenos e xilenos), HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) (BRASIL, 2007).

Algumas técnicas como a adsorção (SANTOS, 2013), decantação, centrifugação, ultrafiltração e flotação são exemplos de tratamentos físicos e químicos utilizados para a separação de uma mistura de óleo-água (PAINMANAKULA et. al., 2010). Segundo HU et

al. (2002) os métodos tradicionais não são eficientes para separar o óleo emulsionado, principalmente quando as gotas de óleo estão finamente dispersas e em baixas concentrações.

Identificar a forma como o óleo se encontra na água é fundamental para determinar a técnica que será utilizada para a sua remoção, pois para cada forma que o óleo se encontra na água existe uma técnica ideal para remoção eficiente do mesmo.

A presença de óleo em solução aquosa pode ser classificada de forma distinta, podendo estar livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a $150\mu\text{m}$. Este tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e $150\mu\text{m}$, também pode ser removido por processos gravitacionais, utilizando agentes estabilizantes dependendo da distribuição dos diâmetros das gotas. O óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais tais como, a extração com solventes, e/ou o emprego do tratamento biológico (ROSA, 2002). No caso do óleo emulsionado, o pequeno diâmetro das gotas (abaixo de $50\mu\text{m}$) e a estabilização da emulsão tornam a separação ainda mais difícil, o que requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a adsorção, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de técnicas auxiliares, como a adição de coagulantes e surfactantes (ROSA, 2002; CHEN; HE, 2003).

2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma técnica de tratamento de elevada eficiência e amplamente utilizada para a remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais (SANTOS, 2013). É uma das mais usadas porque as espécies de contaminantes são transferidos do efluente para uma fase sólida, reduzindo o volume de descarte ao mínimo (DENG et al., 2011, BAZRAFESHAN; MOSTAFAPOUR; ZAZOULI, 2012). Ainda, trata-se de um processo de elevada flexibilidade, simplicidade, facilidade de operação e de insensibilidade aos compostos tóxicos (RAFATULLAH et al., 2010). Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de

misturas, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação (SCHEER, 2002).

A adsorção é um fenômeno em que partículas se ligam a uma superfície. A substância que é adsorvida ou, usualmente falando, a que se liga na superfície é o adsorvato. Já o material que adsorve, ou seja, onde ocorre a adsorção, é o adsorvente ou substrato (ATKINS, 2002).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas, tais quais ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, ligações eletrostáticas, entre outras (CAMARGO et al., 2005).

É um processo espontâneo e exotérmico, cuja energia envolvida é função da natureza do tipo de ligação estabelecida. A interação de espécies adsorvidas ocorre por duas maneiras diferentes. Uma é a fisissorção ou adsorção física, a qual as moléculas interagem fracamente com a superfície, por forças de van der Waals (interação de dispersão ou dipolo-dipolo), sem haver trocas de elétron, configurando um processo reversível (BALL, 2006). O calor de adsorção é pequeno e essa energia não é suficiente para levar ao rompimento de ligações químicas, mantendo a identidade das moléculas fisicamente adsorvidas (ATKINS, 2002). Outra é a adsorção química ou quimissorção, a qual possui a interação mais forte entre moléculas e se unem a superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes), geralmente irreversíveis (BALL, 2006). As diferenças principais entre os tipos de adsorção estão citadas na tabela 1:

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer dissociação de moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não precisa de ativação, é rápida e reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não a transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorbato	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

Fonte: RUTHVEN (1984 apud GUELFÍ; SCHEER, 2007).

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura e área superficial do sólido, a natureza do adsorvente e do adsorbato, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas (VASQUES, 2008).

Adsorventes polares, conhecidos como hidrofílicos, possuem afinidade com substâncias polares como a água e os álcoois. Adsorventes não-polares, hidrofóbicos, possuem maior afinidade com hidrocarbonetos e óleos (BONI, 2012).

2.5.1 Bioadsorção

Bioadsorção é o termo utilizado para denominar o tratamento de correntes aquosas empregando como adsorventes biomassas encontradas na natureza ou então provenientes de algum processo industrial. Alguns autores definem biomassa como qualquer material derivado da vida vegetal e que seja renovável em um período de tempo inferior a 100 anos. Do ponto de vista energético, biomassa seria todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) (CENBIO, 2012 apud BONI, 2012).

Em geral, a adsorção com materiais adsorventes alternativos, obtidos a partir de resíduos orgânicos, é um dos métodos considerados eficazes no processo de remoção de contaminantes em solução, sendo de baixo custo e de baixa complexidade (CHERIFI; FATIH; SALAH, 2013).

Atualmente, diversas pesquisas têm estudado o desenvolvimento de adsorventes efetivos e de baixo custo com elevadas capacidades de

adsorção na remoção de poluentes orgânicos (PATHANIA; SHARMA; SINGH, 2014). Devido ao alto custo de alguns adsorventes, pesquisadores estão focando na obtenção de bioadsorventes. De acordo com Ferreira; França; Oliveira (2007, p. 1), “estudos recentes têm demonstrado a potencialidade de resíduos lignocelulósicos como adsorventes para remoção de diversos contaminantes em soluções aquosas”.

Santos et al. (2007) estudaram o desempenho de diversas biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. Para simular o efluente contaminado com produtos orgânicos, utilizou a gasolina comercial tipo C. A biomassa que apresentou a maior capacidade de adsorção foi o mesocarpo de coco seguido do bagaço da cana-de-açúcar, em torno de 8,28 e 7,92g de hidrocarboneto por g de material, respectivamente. A capacidade de adsorção do sabugo de milho e da serragem da madeira foram praticamente equivalentes, apresentando remoção em torno de 5,76g de hidrocarbonetos por g de adsorvente.

A procura por tratamentos eficientes, de baixo custo, que demandem pouca energia, que não necessitam de regeneração após o uso, e provenientes de fontes renováveis faz com que os bioadsorventes ocupem um lugar de destaque na redução dos contaminantes oleosos (BONI, 2012).

Esses adsorventes, geralmente são produzidos a partir de compostos residuais abundantes e sem valor econômico significativo, como a utilização de resíduos agroindustriais (RAFATULLAH et al., 2010), casca de arroz (SHARMA; UPADHYAY, 2011), casca de coco (MACEDO et al., 2006), esterco bovino (ZHANG, 2011), turfa (FRANCHI, 2000) e substâncias húmicas presentes em turfas (CARVALHO, 2011), bagaço de cana-de-açúcar (BONI, 2012) e em vermicomposto de esterco bovino (LAMIM et al., 1998).

2.5.1.1 Matéria orgânica e Substâncias húmicas

A matéria orgânica (MO) consiste em uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas, animais e da atividade sintética de microorganismos (JORDÃO et al., 1993) sendo considerada um dos materiais mais complexos existentes na natureza (FALONE; VIEIRA, 2004). Os compostos existentes na matéria orgânica podem ser agrupados em substâncias não húmicas e substâncias húmicas (SH). Este grupo é classificado como sendo o principal componente da MO

(80-90%) e está onipresente nos diferentes ambientes (SANTOS; CAMARGO, 1999).

As SH desempenham um papel importante no ambiente, regulando quase todos os processos que ocorrem no solo, como abastecimento de elementos nutritivos pela mineralização, em particular a liberação de oxigênio, fósforo, enxofre e micronutrientes, estabilização do pH e disponibilidade de nutrientes. Essas substâncias adsorvem moléculas orgânicas sintéticas como os pesticidas, afetando a biodegradabilidade dessas moléculas (BARROS; PAULA; REZENDE, 1994).

As substâncias húmicas (SH) são compostos orgânicos refratários, de cor escura, heterogênea, resultante da transformação química e biológica de resíduos vegetais e animais (ZACCONI et al., 2009).

As SH não exibem características físicas e químicas definidas, sua estrutura é de difícil definição, devido sua química heterogênea e sua variabilidade geográfica (SANCHES; CAMPOS; VIEIRA, 2007) possuindo alta massa molecular, com intervalos de massa molar variando de algumas centenas até milhões (STEVENSON, 1985).

As SH podem ser classificadas de acordo com a sua solubilidade em meio aquoso e em uma determinada faixa de pH, sendo subdivididas em ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (SCHNITZER, 1971). O AH é a fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido, o AF é a fração solúvel em meio ácido e em meio alcalino e a humina é a fração insolúvel em toda faixa de pH (SCHNITZER, 1971; LANDGRAF; SILVA; REZENDE, 1998).

A caracterização estrutural das SH tem sido objeto de estudos de inúmeros pesquisadores (SCHULTEN; SCHNITZER, 1993). Na busca de uma estrutura padrão para estas substâncias, várias técnicas analíticas têm sido extensivamente utilizadas, dentre as quais se destacam a análise elementar, as espectroscopias de IV, ultravioleta e visível (UV-Vis), entre outras (FERNANDES, 2007).

As três frações húmicas são semelhantes, diferindo na massa molecular e na quantidade de grupos funcionais. Pode ser observado, na tabela 2, que a estrutura dos AH são em geral mais ricas em carbono do que a dos AF. A quantidade relativa em O é maior para os AF em função de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados (SCHNITZER, 1971).

Tabela 2 - Composição elementar de ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) em solo

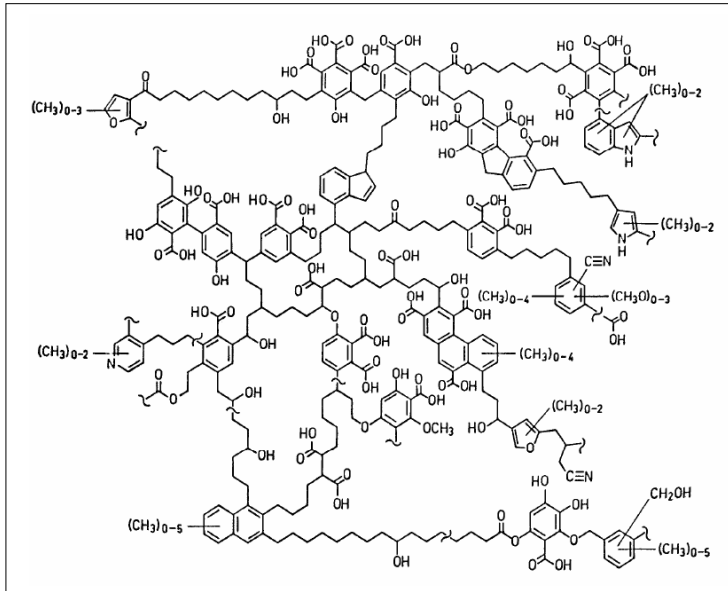
SH	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)
Ácidos fúlvicos	40,7 – 50,6	3,8 – 7,0	0,9 – 3,3	39,7 – 49,8	0,1 – 3,6
Ácidos húmicos	53,6 – 58,7	3,2 – 6,2	0,8 – 5,5	32,8 – 38,3	0,1 – 1,5

Fonte: adaptado de Schnitzer (1971).

Devido ao fato de que a estrutura dos AH ser relativamente mais rica em C e também ter uma menor quantidade de grupos funcionais polares ácidos do que os AF, a molécula possui um caráter hidrofóbico, bem como uma solubilidade limitada em um meio aquoso (SCHNITZER, 1971). Os ácidos húmico e fúlvico apresentam alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio. A concentração de grupos funcionais depende de vários fatores, tais como, a origem da matéria orgânica, grau de humificação, peso molecular e condições ambientais. No caso dos grupos carboxílicos, a sua concentração aumenta com o decréscimo da massa molar da substância húmica. Estudos realizados por Schnitzer et al. (1984) indicaram que a quantidade desses grupamentos é menor em ambientes alterados antropogenicamente.

Por meio da análise conjunta de diversas técnicas, Schulten e Schnitzer (1993) propuseram uma estrutura para o AH (Figura 2). Os principais grupos encontrados são carboxílicos alifáticos (COOH) e aromáticos, hidroxilas alcoólicas e fenólicas (OH), grupos amino, quinonas, carbonilas (CO) e metoxilas (OCH₃). A exata combinação molecular e estrutural desses compostos dinâmicos é ainda objeto de discussão. Muito pouco se conhece, por exemplo, sobre a interação entre os grupamentos funcionais (FERNANDES, 2007).

Figura 2 - Estrutura proposta por Schulten e Schnitzer (1993) para o AH.



Fonte: Schulten e Schnitzer (1993).

Algumas propriedades importantes das SH, além de sua conhecida habilidade de interagir com íons metálicos (STEVENSON, 1994), é que as SH podem ainda interagir com outros poluentes, tais como o 2,2-di(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano (DDT), bifenilas policloradas (BPC), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), corante azul de metileno entre outros (LIU et al., 2004; FERNANDES, 2007). As interações das SH com os poluentes orgânicos e inorgânicos acontecem por meio de adsorção na superfície e reações de troca catiônica. Estas reações alteram a solubilidade do agente tóxico influenciando em sua biodisponibilidade, transporte e migração no ambiente (KANGO; QUINN, 1992 apud FERNANDES, 2007). Entretanto, o conhecimento detalhado da reatividade destas substâncias é ainda incipiente devido à complexidade do material e ao fato de suas características físico-químicas serem aparentemente dependentes do ambiente onde estas substâncias são formadas (FERNANDES, 2007).

2.5.2 Cinética de adsorção

Ensaio cinéticos são importantes, pois definem o tempo para que seja alcançado o equilíbrio de adsorção e a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente, que por sua vez controla o tempo de residência necessário para remoção do adsorbato (BONI, 2012; MIOTTO, 2013).

Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, solubilidade, etc), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003).

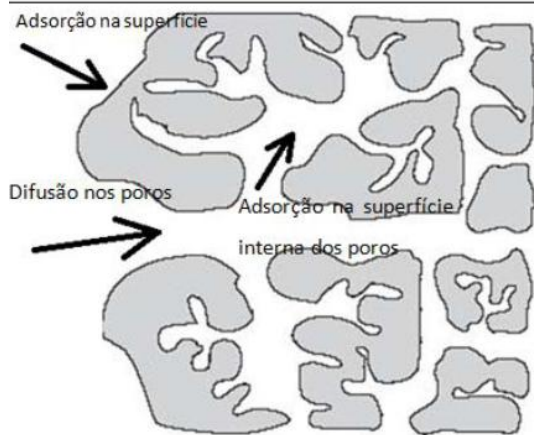
É apresentado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente (DENG, 2011; BONI, 2012).

Soares (1998) considera que a cinética de adsorção possui três etapas no processo de adsorção, que são respectivamente:

- O transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente;
- A difusão do adsorbato para dentro dos poros do adsorvente e;
- A adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente.

Essas etapas podem ser facilmente entendidas observando a Figura 3:

Figura 3 - Esquema do mecanismo de adsorção.



Fonte: Niedersberg (2012).

A cinética de adsorção seria então inicialmente mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. A medida que a adsorção vai ficando mais lenta o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte este que é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente a etapa determinante da velocidade de sorção. Se o adsorvente possuir baixa microporosidade, torna-se inacessível às moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (BARROS, 2001). A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

Vários modelos cinéticos de adsorção foram estabelecidos para compreender a dinâmica do processo, de acordo com a ordem da reação. Os modelos mais comumente empregados são os modelos cinéticos de primeira ordem e segunda ordem. De acordo com o modelo cinético de primeira ordem, a equação diferencial pode ser escrita de acordo com a equação 1 (MALIK, 2004; SANTANA, 2009).

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \quad (1)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de adsorção de primeira ordem (min^{-1}), e C é a concentração inicial (mg/L).

Integrando-se a equação 1, obtém-se uma equação linear cujo coeficiente angular é a constante cinética de 1ª ordem, dada em min^{-1} :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 \cdot t \quad (2)$$

Dessa forma, plotando um gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus t , obtém-se a cinética de adsorção de 1º ordem, e são encontrados os valores de k_1 e do coeficiente de correlação (r^2).

Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um dos reagentes, ou seja, depende somente da concentração de um dos reagentes.

O modelo de 2ª ordem é obtido em função da capacidade de adsorção da fase sólida, e pode ser expresso pela equação 3 (SANTANA, 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2 C \quad (3)$$

Onde k_2 é constante de velocidade de adsorção de 2ª ordem (min.mg.L⁻¹).

Após a integração desta equação tem-se a equação 4.

$$\frac{1}{C} = Kt + \frac{1}{C_0} \quad (4)$$

Plotando um gráfico de 1/C versus t, obtém-se a cinética de adsorção de 2ª ordem, e são encontrados os valores de k_2 e do coeficiente de correlação (r^2).

2.6 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

A flotação é bastante utilizada na remoção de óleos e graxas e ou detergentes vindos das petroquímicas, lavanderias, termelétricas entre outras, que misturam óleo e água no seu processo (EDZWALD, 2010 apud SILVA, 2013). Segundo Fonseca (2010), a flotação surgiu como um eficiente processo de tratamento de efluentes oleosos, pois é uma operação unitária que permite a separação de uma fase sólida ou líquido emulsionado em uma fase líquida.

A flotação é utilizada principalmente quando a aplicação de sedimentação não é viável, devido à presença de partículas extremamente finas. A flotação é mais eficaz para a remoção de gotículas de óleo emulsionada, porque a remoção ocorre devido à ligação do óleo a pequenas bolhas de ar (ZOUBOULIS; AVRANAS, 2000).

Com os avanços nos estudos nessa técnica, a flotação por ar dissolvido tem sido empregada em indústrias petroquímicas, unidades de tratamento de água e na recuperação de ecossistemas aquáticos. Com o desenvolvimento das pesquisas, os parâmetros para o processo da FAD vêm sendo consolidados, tornando esse processo ambientalmente confiável (COUTINHO, 2007).

As principais vantagens desse processo é o custo acessível em relação a demais técnicas de tratamento e por sua eficiência na remoção de poluentes (VIDAL; MUNHOZ 1982 apud SILVA, 2008) bem como à sua pequena área requerida para instalação (RABELLO, 2006).

O processo de flotação por ar dissolvido caracteriza-se basicamente pela geração e utilização de microbolhas obtidas pelo processo de cavitação induzida através da passagem de água sobresaturada por constrições de fluxo, tipo válvula de venturi, placa de orifício ou válvula agulha. Neste processo, o ar é dissolvido em água à pressão elevada (3 a 5 kgf/cm²) em um saturador e essa água é injetada na célula de flotação através de uma constrição redutora de pressão, causando sua liberação sob a forma de microbolhas, cujo diâmetro situa-se entre 50 e 100 µm (MENEZES, 2002).

Como a densidade do ar é muito menor do que a densidade das partículas é de se esperar que as bolhas ascendam na massa líquida promovendo a ocorrência do contato (choque) bolha-partícula, formando um aglomerado bolha-partícula (LUNA, 2004). Sendo as bolhas relativamente menores e em maior quantidade do que em outras técnicas de flotação (flotação por ar induzido, por exemplo), a probabilidade de colisão bolha-partícula é muito maior (SILVA, 2008).

O agregado bolha-partícula formado possui densidade menor que a densidade da suspensão. Este agregado ascende na fase aquosa, constituindo-se no produto flotado, permitindo, assim, a separação (PENG et al., 2009).

Alguns parâmetros operacionais fundamentais na FAD são o tempo de retenção, contato bolha-gota e a taxa de reciclo.

2.6.1 Tempo de retenção

O tempo de acondicionamento varia muito para cada sistema, podendo ser de 3 a 30 minutos para sistemas industriais (SILVA, 2007). Contudo, o tempo de retenção pode variar de estudo para estudo.

Durante o acondicionamento ocorrem as transformações físico-químicas necessárias à adsorção dos componentes.

A flotação consiste em duas etapas: a primeira é o acondicionamento, onde os reagentes se adsorvem sobre as superfícies da gota de óleo, somente sob agitação. A segunda etapa é a própria flotação, iniciada pela injeção de microbolhas na emulsão, havendo a interação do óleo com as bolhas de ar (SILVA, 2008).

2.6.2 Taxa de reciclo

Em um sistema de tratamento, a taxa de reciclo possui geralmente um volume fixo, calculado a partir do efluente a tratar. Em um sistema

contínuo, logo após o primeiro tratamento, uma parte da água ou do efluente tratado volta para o vaso de saturação onde é injetado novamente ar atmosférico, a partir do qual o processo recomeça (MENEZES; LEAL FILHO, 2004).

Um volume excessivo de água de reciclo resulta em uma desvantagem econômica do processo, principalmente quando o volume de efluente a ser tratado for alto, como por exemplo, em ecossistemas aquáticos contaminados (BARROS, 2011). Desta forma, o uso de grande volume de água no processo para se conseguir uma suposta eficiência que não significa necessariamente extração do poluente, constitui uma insustentabilidade ambiental para a sociedade e prejuízo econômico para a empresa. Barros (2011) verificou que a quantidade de água em excesso não participa do processo de extração ou ascensão da partícula, logo, não apresenta um papel importante, exceto no aumento de probabilidade de colisão entre bolha e partícula quando a distância espacial entre elas é tão elevada por baixa concentração do poluente.

Santana (2009) encontrou os melhores resultados utilizando taxa de reciclo de 40 e 60% no tratamento de água produzida. Já Zouboulis e Avranas (2000) encontraram como sendo a melhor taxa de reciclo para remoção de óleo da água um valor de 30%.

2.6.3 Tensão superficial e o contato bolha-gota

A superfície pode ser pensada como um filme muito fino, o qual constitui a interface entre dois materiais diferentes, como por exemplo, entre um líquido e um gás ou um sólido, entre dois líquidos imiscíveis, entre outros. As superfícies possuem características diferentes daquelas dos corpos dos materiais. Há uma propriedade de superfície chamada de tensão superficial, que não está presente no interior do líquido. Isso acontece, por que no interior do material, átomos e moléculas estão rodeados pelo mesmo material. Já na superfície, átomos e moléculas possuem as mesmas características apenas de um lado, sendo que no outro lado possuem moléculas diferentes ou nenhuma molécula (BALL, 2006).

A tensão superficial é uma característica única da superfície, e a mesma é muito importante no que diz respeito ao comportamento dos líquidos.

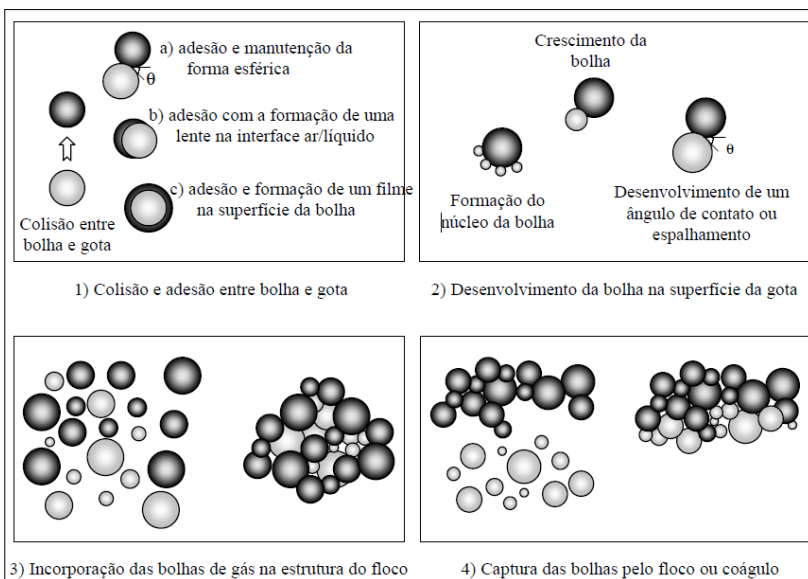
As superfícies podem reagir com certos reagentes, o que causa a aceleração da velocidade, ou catálise, de algumas reações químicas (BALL, 2006).

É de extrema relevância o contato entre as superfícies da bolha de ar e gota de óleo. Contudo, esse contato deve ser efetivo, para que o aglomerado formado permaneça acoplado até que atinja o topo da célula de flotação (SILVA, 2008). Os poluentes que se encontram na forma de gotas finamente dispersas formam aglomerados de óleo de tamanhos maiores por meio da ação de tensoativos, devido à diminuição da tensão interfacial, facilitando o contato.

As gotas de óleo em meio aquoso podem se aderir às bolhas de gás por meio de um dos seguintes mecanismos (Figura 4) (LEECH, 1987 apud ROSA, 2002):

- 1 – Colisão entre bolha e gota resultando na adesão (por meio dos mecanismos a, b ou c);
- 2 – Desenvolvimento da bolha diretamente na superfície da partícula com a formação de um ângulo de contato, seguida da formação de uma lente ou filme;
- 3 – Aprisionamento das bolhas na estrutura do floco;
- 4 – Absorção das bolhas nos flocos já formados.

Figura 4 - Diferentes mecanismos responsáveis pela adesão microbolha-óleo emulsificado na FAD.



Fonte: Leech (1987 apud ROSA, 2002).

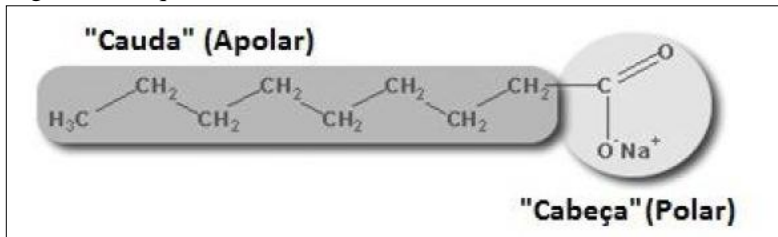
O contato gota de óleo/bolha de gás somente ocorre com o rompimento do filme aquoso interfacial, logo se existir uma tensão interfacial alta entre as fases dificilmente este filme é rompido. Após este rompimento, o espelhamento do óleo sobre a bolha tem que ocorrer, caso contrário, a força de atração não será forte suficiente para suportar a subida até a superfície da célula de flotação (SILVA, 2008).

Para aumentar a eficiência de remoção de óleos emulsionados, normalmente é introduzido um coletor apropriado, também chamado de tensoativo, que uma das vantagens é a formação de aglomerados de tamanhos maiores, facilitando o processo de colisão e ascensão.

2.7 SURFACTANTE

Os surfactantes (Figura 5), também chamados de tensoativos, são compostos químicos amplamente utilizados em diversos setores industriais (NITSCHKE; PASTORE, 2002). São moléculas anfipáticas por apresentar em sua estrutura química duas extremidades com afinidades distintas, ou seja, uma “cauda” hidrofóbica (apolar) ligada a uma “cabeça” hidrofílica (polar) formada por grupos funcionais hidrofílicos (VALENÇA, 2012).

Figura 5 - Esquema de uma molécula de um surfactante.



Fonte: Valença (2012).

A grande maioria dos surfactantes disponíveis no mercado é sintetizada a partir de derivados de petróleo. Um surfactante amplamente utilizado é o oleato de sódio, que devido as suas propriedades físicas e químicas facilitam a sua atividade tensoativa. Contudo, o crescimento da preocupação ambiental bem como, a necessidade de produtos mais brandos e a necessidade de substituição de compostos não biodegradáveis (alquil benzenos ramificados) (NITSCHKE; PASTORE, 2002), levou à procura por surfactantes

naturais como alternativa aos processos existentes (CASTIGLIONI, 2006).

Atualmente, biossurfactantes produzidos por bactérias e microorganismos têm sido usados nos processos de bioremediação, constituindo-se em produtos alternativos aos surfactantes sintéticos (MENEZES et al., 2010).

2.7.1 Biossurfactantes

Consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos e leveduras. A possibilidade de produção de biossurfactantes a partir de substratos renováveis e de diferentes espécies permite a obtenção de características estruturais e propriedade físicas distintas, o que os tornam comparáveis ou superiores aos surfactantes sintéticos em termos de eficiência (MENEZES et al., 2010).

O uso de biossurfactantes tem se constituído em importante alternativa na descontaminação de água contaminada por hidrocarbonetos (SOUZA et al., 2014). A aplicação desses na dispersão de poluentes hidrofóbicos em água do mar e superfícies sólida vem crescendo muito nos últimos anos (LUNA; RUFINO; SARUBBO, 2012).

Algumas das aplicações dos biossurfactantes incluem biorremediação e dispersão no derramamento de óleos, remoção e mobilização de resíduos de óleo em tanques de estocagem, e a recuperação melhorada de petróleo (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Segundo Mulligan (2005) e Menezes et al. (2010) os biossurfactantes de origem microbiológica, tem se destacado no controle da poluição provocada por hidrocarbonetos do petróleo como tecnologia alternativa aos surfactantes químicos, pois exibem forte compatibilidade ambiental, maior atividade superficial, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade, produção a partir de substratos renováveis e a capacidade de modificação estrutural através da engenharia genética ou técnicas bioquímicas.

Uma das vantagens dos biossurfactantes é a sua estabilidade térmica, mesmo a altas temperaturas (90°C) e estabilidade quanto a valores extremos de pH, podendo ser utilizados em ambientes com condições mais drásticas, que não terão sua atividade superficial alterada (BOGNOLO, 1999).

A atividade de superfície e interface dos biossurfactantes é mais efetiva do que alguns surfactantes (sulfonatos aniônicos, por exemplo). Os biossurfactantes de alto peso molecular conferem uma estabilidade

esférica maior na interface óleo-água, pois se adsorvem nessa interface por meio de múltiplos pontos de ancoragem, aumentando a estabilidade das cadeias em uma única fase, assegurando que não ocorra a dessorção durante a colisão de partículas (BOGNOLO, 1999).

Dependendo do tipo de biossurfactante o mesmo tem capacidade de aumentar a remoção de poluentes hidrofóbicos da água através dos processos de solubilização e mobilização (BAI et al., 1997 apud LUNA; RUFINO; SARUBBO, 2012).

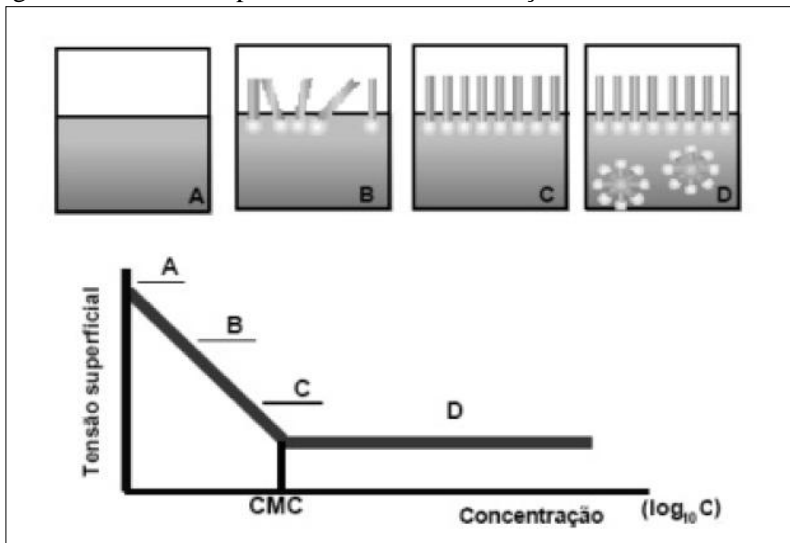
Dentre as características dos biossurfactantes observa-se a capacidade de promoverem a desestabilização ou estabilização de emulsões do tipo água-óleo, sendo o primeiro o motivo pelo qual algumas espécies podem ser utilizadas como auxiliares do processo de flotação (SILVA, 2013).

2.7.1.1 Micelação e Concentração Micelar Crítica (CMC)

Em soluções aquosas, o tensoativo atua na forma de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces (VALENÇA, 2012), de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial da água (SILVA, 2007).

A tensão superficial de um líquido é reduzida com o aumento da concentração do tensoativo no meio, até um valor determinado (Figura 6). Contudo, a partir de certo momento, a tensão permanecerá constante, mesmo com o acréscimo de mais tensoativo. Isto ocorre devido à saturação da interface (SILVA, 2008). Em consequência desse excesso, as moléculas formam agregados, denominadas micelas, cujo aparecimento se dará em uma concentração conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC) (VALENÇA, 2012).

Figura 6 - Representação da agregação molecular em solução aquosa e gráfico de tensão superficial versus concentração molecular.



Fonte: Valença (2012).

No ponto A, a concentração de tensoativo no meio aquoso é nula. A partir do momento em que é adicionado o tensoativo (Ponto B), ocorre a formação de monômeros na interface. A medida que a concentração do tensoativo aumenta, no Ponto C, a interface é saturada e ocorre a CMC, formando um filme de monômeros. No ponto D as micelas surgem, momento em que não há mais alteração na tensão interfacial (VALENÇA, 2012). Quando a concentração de coletor ultrapassa a CMC, ocorre à diminuição da flotação, em que o agregado tenderá a permanecer parcialmente retido na solução fazendo com que a flotação não seja realizada na sua total plenitude (RUBINSTEIN, 1997).

2.8 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

A eficiência do processo de flotação (EF) é uma grandeza diferente da eficiência de remoção real ou taxa de extração (remoção) (R). A EF pode ser dada como a porcentagem de redução da concentração do poluente, enquanto que para a taxa de remoção, é necessário considerar a diluição sofrida pelos íons resultante da água de reciclo.

2.8.1 Fator de diluição por reciclo

Considerando a concentração dos íons em solução após o tratamento $C_{final} = C_b$ em um volume V_T , verifica-se que esta é a concentração resultante da diluição de uma concentração C_a no volume inicial V_X , pela adição do volume de reciclo V_R . Assim, podemos converter a concentração final dos íons presentes no volume final (com a diluição), para a concentração final da mesma quantidade, na solução inicial (sem a diluição) por meio da equação 5 (BARROS, 2011).

$$C_a = \frac{C_b V_T}{V_X} \quad (5)$$

Assim, o volume total após a diluição será:

$$V_T = V_X + V_R \quad (6)$$

Substituindo a equação 6 na equação 5 temos:

$$C_a = \frac{C_b(V_X+V_R)}{V_X} \Rightarrow \frac{C_b}{C_a} = \frac{(V_X)}{(V_X+V_R)} \quad (7)$$

Onde C_b/C_a é o fator de diluição por reciclo F_{dR} , que pode ser dado em porcentagem pela seguinte relação:

$$F_{dR} = \frac{C_b}{C_a} \Rightarrow F_{dR} = \frac{(V_X)}{(V_X+V_R)} \quad (8)$$

Desta forma, F_{dR} representa a relação entre a concentração C_a de uma quantidade de n mols sem a diluição por reciclo e a concentração C_b da mesma quantidade n mols com a diluição (BARROS, 2011).

2.8.2 Eficiência de remoção real a baixa concentração

Se considerarmos que a eficiência de remoção real (R) é diferente da eficiência do processo (EF), onde, contrariamente a segunda, a primeira considera a influência da diluição no cálculo. Desta forma, conforme geralmente calculado, a eficiência do processo é dada pela equação 9 (BARROS, 2011):

$$EF = \frac{(C_o - C_{final}) \cdot 100\%}{C_o} \quad (9)$$

A partir das variáveis conhecidas, facilmente pode-se calcular a eficiência da extração real (BARROS, 2011):

$$R = \frac{(C_o - C_a) \cdot 100\%}{C_o} \Rightarrow R = \left(1 - \frac{C_a}{C_o}\right) \times 100\% \quad (10)$$

Substituindo C_a (onde $C_a = C_b / F_{dR}$) da equação 8, teremos a equação 11, que permite calcular a Eficiência de Remoção Real (R) (BARROS, 2011):

$$R = \left(1 - \frac{C_b}{C_o F_{dR}}\right) \times 100\% \quad (11)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOASORVENTES

3.1.1 Análise granulométrica

Utilizou-se para a análise granulométrica dos bioadsorventes utilizados uma série de quatro peneiras TYLER de abertura igual a 1,0; 0,5; 0,25 e 0,15 mm dispostas em forma de pilha. A peneira de 0,15 mm foi apoiada sobre um coletor de finos, sem perfurações. Uma quantidade conhecida de amostra foi colocada no topo da pilha e o conjunto de peneiras foi agitado para passagem do material pelas aberturas. Posteriormente, a massa retida em cada peneira foi cuidadosamente determinada.

3.1.2 Análises químicas

As análises químicas dos bioadsorventes foram realizadas no laboratório de fertilizantes e resíduos sólidos do IPAT. Os parâmetros analisados, bem como os métodos analíticos utilizados, estão discriminados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros analisados e métodos analíticos.

Parâmetro	Métodos analíticos
Nitrogênio total (N) (%)	Titulométrico – liga de Raney
Fósforo total (P ₂ O ₅) (%)	Gravimétrico – Quimociac
Potássio solúvel em água (K ₂ O) (%)	Espectrof. Absorção Atômica – Chama
Carbono orgânico (CO) (%)	Titulométrico – Oxi. K ₂ Cr ₂ O ₇
Matéria orgânica (MO) (%)	Cálculo –(CO) *1,8
Ácidos húmicos (%)	
Ácidos fúlvicos (%)	Titulométrico – Oxi. K ₂ Cr ₂ O ₇
pH em água	Condutométrico

Fonte: Da autora, 2015.

3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para obter os espectros dos adsorventes os ensaios de FTIR foram realizados na região do infravermelho, em pastilhas de KBr, em um

equipamento Shimadzu (IR Prestige-21), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , em intervalos de 2 cm^{-1} .

As análises foram realizadas com as amostras in natura, após o ensaio de adsorção e do óleo puro.

O equipamento encontra-se no Laboratório de Caracterização de Materiais, no Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) do IPARQUE.

3.1.4 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio de análises termogravimétricas (TG), onde são medidas as perdas de massa da amostra em função da elevação da temperatura. As Análises foram realizadas no equipamento STA449F3 (*Leading Thermal Analysis*), com temperatura inicial de 20 °C e aquecimento com taxa de 10°C/min até 800°C, sob fluxo de ar sintético.

3.1.5 Área superficial - BET

Antes de se realizar o ensaio de superfície as amostras de adsorventes devem ter a completa remoção de água para se garantir que as medidas de área superficial obtidas durante a análise possam ser adquiridas com precisão.

A obtenção da medida da área superficial dos adsorventes foi baseada na análise das isotermas de adsorção/dessorção na temperatura de nitrogênio líquido obtidas pelo método BET. O equipamento utilizado para obter a isoterma de adsorção/dessorção, que relaciona o volume de N_2 adsorvido em equilíbrio com sua pressão parcial na fase gasosa, foi o Nova 1200e (Quantachrome).

As amostras de bioadsorventes foram preparadas na estação de degaseificação (Degas) a temperatura de 100°C sob vácuo, durante um período de 3 horas. Logo após o degas, a amostra foi colocada na estação de adsorção/dessorção, onde foi submetida ao processo adsorção de nitrogênio usando a técnica de BET, na qual a célula onde se encontra a amostra fica imersa em nitrogênio líquido para manter uma temperatura constante e recebe pacotes de pressão controlada de N_2 até a formação de uma monocamada. As análises foram realizadas no laboratório Valora do IPARQUE.

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Preparação da solução sintética oleosa

O óleo contaminante selecionado foi o óleo lubrificante tipo SAE 20W-50, com protetor sintético (Petrobras, Brasil) que está comercialmente disponível para uso em motores Flex (gasolina, GNV e álcool). Segundo Silva (2013) este óleo é constituído por uma base de óleo lubrificante parafínico (uma mistura complexa de hidrocarbonetos) e aditivos de melhoria de desempenho.

Para preparação da solução sintética oleosa o óleo contaminante foi pesado em um vidro de relógio em uma balança analítica e transferido para o recipiente com água deionizada. O vidro de relógio foi lavado com auxílio de um picete contendo água aquecida para finalizar a retirada do óleo residual contido no vidro de relógio.

O óleo na água foi submetido à agitação por um homogeneizador (RZR 1, Heidolph) a uma velocidade de agitação de 2000rpm, por 30 minutos (Figura 7).

Figura 7 - Preparação do efluente sintético oleoso por agitação.



Fonte: Da autora, 2015.

Ao finalizar a agitação, a solução foi acondicionada em frasco âmbar até a realização do ensaio de óleos e graxas, que foi realizado após o término do tratamento de adsorção ou flotação.

A concentração inicial escolhida foi de 50mg/L (± 2), pois, segundo HU et al. (2002) os métodos tradicionais não são eficientes para separar o óleo da água, principalmente quando as gotas de óleo estão finamente dispersas e em baixas concentrações.

Esta concentração inicial da solução sintética também foi utilizada por Silva (2013). Segundo a autora, esta concentração é bem superior ao valor médio das encontradas em efluente oleoso de uma indústria termelétrica, por exemplo.

3.2.2 Determinação da concentração de óleo na água

A concentração do óleo foi determinada por meio de método gravimétrico, conforme as normas USAPE (2012) e USEPA (1998). Os

métodos gravimétricos medem qualquer substância que possa ser extraível por um solvente, não removida durante a evaporação do solvente e que possa ser pesada (WAEKENS, 2010). O ensaio consiste basicamente em:

- a) Coletar no mínimo 500mL de amostra;
- b) Transferir a amostra para um funil de separação de fases (Figura 8);
- c) Adicionar 25mL de solvente (éter de petróleo) no funil e agitar vigorosamente por 1min para realizar a extração do óleo da amostra (repetir os itens b e c por três vezes);

Figura 8 - Funil de separação de fases da análise de determinação da concentração de óleos e graxas.



Fonte: Da autora, 2015.

A fase oleosa extraída, presente no solvente, e separada do funil foi disposta em um balão de fundo chato e colocada sobre uma chapa de aquecimento para evaporação do éter, ficando só o resíduo oleoso.

Após isso, o balão foi levado para a estufa por duas horas a uma temperatura de 105°C para retirar a umidade. Ao retirar da estufa o balão foi colocado num dessecador para resfriar, evitando reter umidade. Ao resfriar, o balão foi pesado. Esse procedimento foi repetido até obter peso constante do balão.

O teor de óleos e graxas corresponde ao peso do resíduo remanescente após a evaporação do solvente, e foi calculado pela equação 12:

$$TOG = (P_f - P_i) \times 1000 / V \quad (12)$$

Em que:

P_f = peso final do balão (g).

P_i = peso inicial do balão vazio (g).

V = volume da amostra, em litros.

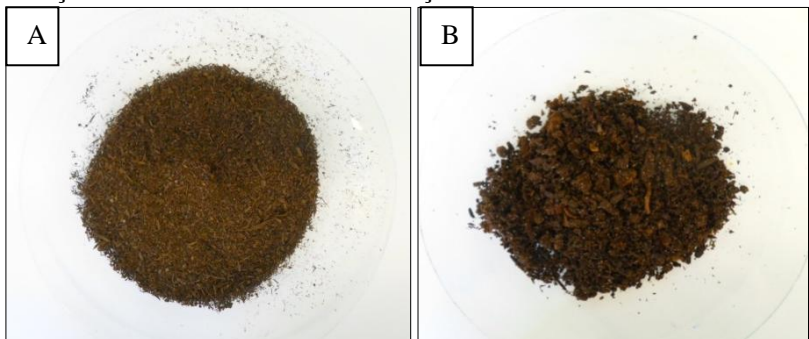
3.3 ADSORÇÃO

3.3.1 Adsorventes

Os adsorventes utilizados foram obtidos com uma empresa do setor agrícola que produz de fertilizantes utilizando dejetos de aves e de suínos. Os materiais produzidos a partir desses dejetos foram utilizados como adsorventes. O adsorvente proveniente dos dejetos de aves e de dejetos de suínos (Figura 9) foram chamados de RA e RS, respectivamente. Estes dejetos são ricos em matéria orgânica e consequentemente em ácidos húmicos e fúlvicos que possuem em sua constituição a presença de moléculas com caráter apolar, e, portanto, possuem afinidade com o óleo.

Os adsorventes foram utilizados *in natura*, sem um tratamento preliminar e classificação granulométrica, considerando esta primeira etapa como de caráter exploratório.

Figura 9 - Bioadsorvente proveniente de dejetos de aves (A); Bioadsorvente proveniente de dejetos de suínos (B) utilizados para remoção do óleo nos ensaios de adsorção.



Fonte: Da autora, 2015.

3.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi desenvolvida em processo de batelada sob agitação de 800 rpm e a temperatura ambiente, utilizando 1g de cada adsorvente para 500 mL de efluente oleoso sintético (pH = 6,5) para cada tempo determinado (1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min).

Cada béquer corresponde a um ponto da cinética (BONI, 2012), ou seja, foram suspensas as agitações dos frascos em tempos diferenciados de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min, e determinado a concentração do óleo em cada tempo, possibilitando verificar a variação da concentração do óleo no decorrer do tempo.

A eficiência de remoção do óleo da água foi calculada pela equação 13 (BONI, 2012):

$$E = \frac{(C_o - C_f) \cdot 100\%}{C_o} \quad (13)$$

Onde C_o representa a concentração inicial (mg/L) e C_f a concentração final (mg/L) após adsorção.

A quantidade de óleo adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) pelo sólido durante o equilíbrio foi determinada a partir da Equação 14 (BONI, 2012):

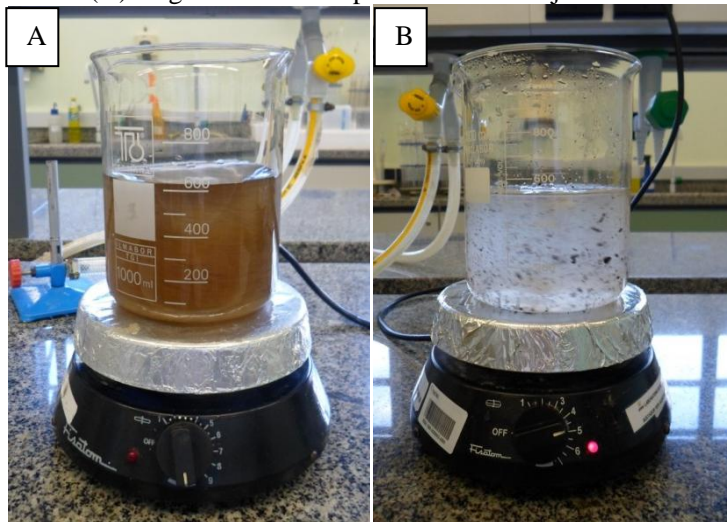
$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (14)$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_o e C_{eq} representam as concentrações iniciais e no equilíbrio (em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V o volume da dispersão (em L), m a massa em gramas do adsorvente adicionado junto à fase aquosa (BONI, 2012).

3.3.3 Ensaios de adsorção

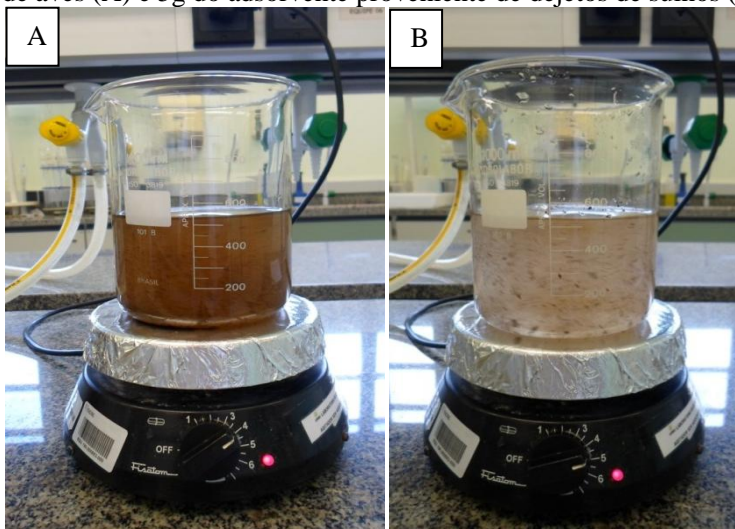
Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada após determinado o tempo de equilíbrio no ensaio cinético. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, empregando 1 e 5g dos adsorventes RA e RS em 500 mL da emulsão oleosa sintética, pH 6,5 (Figuras 10 e 11).

Figura 10 - Adsorção com 1g de adsorvente proveniente de dejetos de aves (A) e 1g do adsorvente proveniente de dejetos de suínos (B).



Fonte: Da autora, 2015.

Figura 11 - Adsorção com 5g de adsorvente proveniente de dejetos de aves (A) e 5g do adsorvente proveniente de dejetos de suínos (B).



Fonte: Da autora, 2015.

Os ensaios de adsorção tiveram agitação entre velocidades de 800rpm a 1000rpm, por 20min, a temperatura ambiente. A velocidade de agitação variou, pois com uma quantidade maior de amostra (5g) precisava-se de força maior para manter a mistura em agitação.

O pH da solução após adição dos adsorventes foi medido com um phmetro digital.

Finalizando a adsorção, a amostra foi filtrada, com auxílio de uma bomba a vácuo (Figura 12), a fim de reter o adsorvente, pois a presença do adsorvente na análise de óleos e graxas poderia interferir na análise, e principalmente poderia causar uma dessorção do óleo do adsorvente ocasionada pela ação do solvente orgânico.

Figura 12 - Conjunto utilizado para reter os adsorventes após adsorção para remoção do óleo da água.



Fonte: Da autora, 2015.

Após filtrada, a amostra tratada foi acondicionada em frasco âmbar e levada imediatamente para análise de determinação da concentração de óleos e graxas. O material retido foi guardado para ensaios de caracterização e de toxicidade aguda.

3.4 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

3.4.1 Preparação do biossurfactante e do surfactante

O biossurfactante utilizado foi conseguido por meio de um acordo de cooperação já existente entre o Laboratório de Gestão Integrada de Ambientes Costeiros da UNESC e o Grupo de Pesquisas e Laboratório

de Desenvolvimento de Biossurfactantes, vinculado ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP).

A preparação do surfactante e a do biossurfactante (embora não se conheça sua estrutura) seguiu a mesma metodologia de Barros (2011), obedecendo a seguinte sequência:

- I. 1,00 g do biossurfactante sólido foi pesado em um béquer de 150,0 mL, onde eram adicionados aproximadamente 30,0 mL de água destilada.
- II. Corrigia-se o pH da solução para pH= 11,5 com solução de hidróxido de sódio 10 % p/v, sob agitação intensa com agitador magnético.
OBS: Durante a elevação do pH, o biossurfactante foi sendo solubilizado e desmanchado com auxílio de uma espátula e um bastão;
- III. Após a saponificação do surfactante e da solubilização do biossurfactante, a solução foi diluída com água destilada para 90,0 ml, novamente corrigindo-se o pH com o hidróxido de sódio 10% p/v até pH = 11,5.
- IV. A solução foi transferida para um balão de 100,0 ml, completando-se o volume com água destilada usada para lavar o béquer.

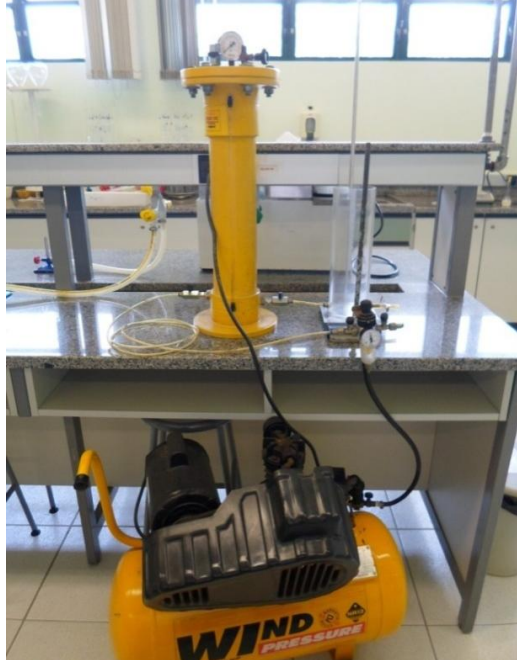
3.4.2 Ensaios de Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

Foram realizados ensaios de FAD utilizando dois tipos de coletores, um biossurfactante de origem natural e um surfactante, de origem sintética e comercialmente disponível. Neste caso, o surfactante selecionado foi o oleato de sódio. Foram realizados também ensaios de FAD sem coletor, a fim de verificar o quanto o coletor pode aumentar a eficiência do tratamento.

A CMC do biossurfactante testado é de 1,6%. Tanto o biossurfactante como o surfactante foram testados em 3 quantidades distintas (25, 50 e 75mL), a fim de verificar qual o melhor volume para remoção de óleo.

A operação foi realizada em batelada em uma unidade de flotação composta por uma célula de flotação em acrílico com capacidade de 1 L e um vaso saturador desenvolvido pela empresa Aquoflot, com capacidade de 3,5 litros (Figura 13).

Figura 13 - Unidade de flotação utilizada para realizar os ensaios de tratamento de água oleosa.

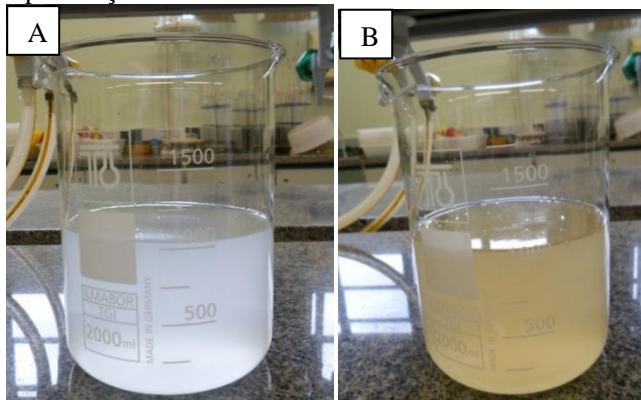


Fonte: Da autora, 2015.

Inicialmente o vaso saturador foi preenchido com água deionizada. Em seguida foi injetado ar atmosférico ao vaso a uma pressão de $4,5 \text{ kgf/cm}^2$, até a saturação completa da água, o que leva 30 minutos.

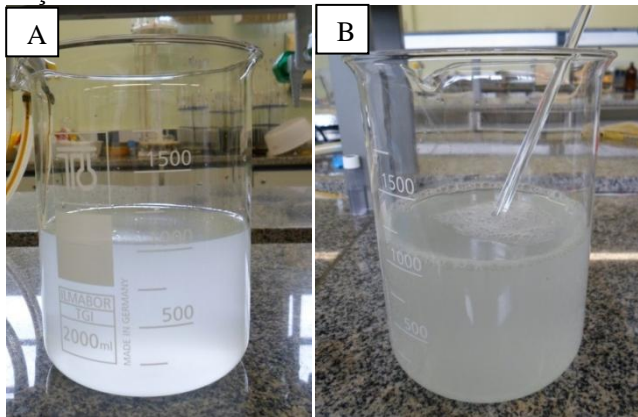
A amostra foi medida com um balão volumétrico de 1,0 L e transferida para um béquer de 2,0 L, para adição do biossurfactante ou surfactante, conforme visualizado na Figura 14 e 15, respectivamente:

Figura 14 – (A) Solução sintética oleosa. (B) Solução após adição do biossurfactante como coletor.



Fonte: Da autora, 2015.

Figura 15 – (A) Solução sintética oleosa. (B) Solução após adição do surfactante como coletor.

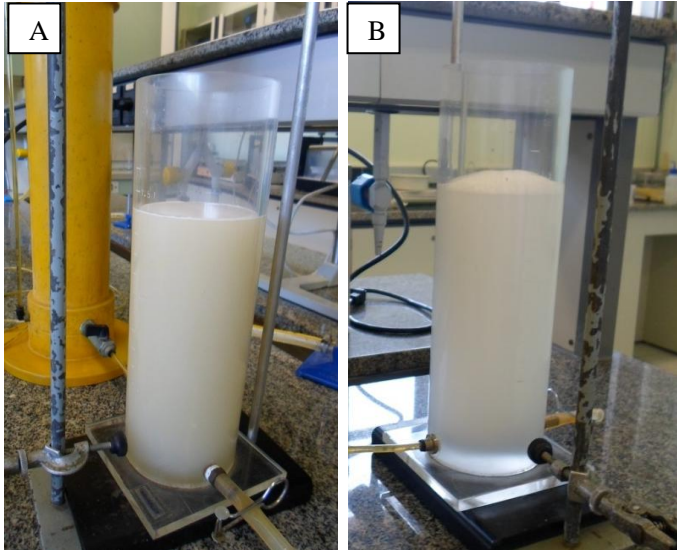


Fonte: Da autora, 2015.

Após adição do biossurfactante ou do surfactante a amostra foi agitada com um bastão por 5min e em seguida foi transferida para a célula de flotação.

Por fim, a válvula de agulha foi aberta para a passagem da água saturada de ar e a formação das microbolhas na célula de flotação. A Figura 16A e 16B ilustra o processo de flotação utilizando como coletor o biossurfactante e o surfactante, respectivamente.

Figura 16 - Formação das microbolhas na célula de flotação: (A) utilizando biossurfactante. (B) utilizando oleato de sódio.

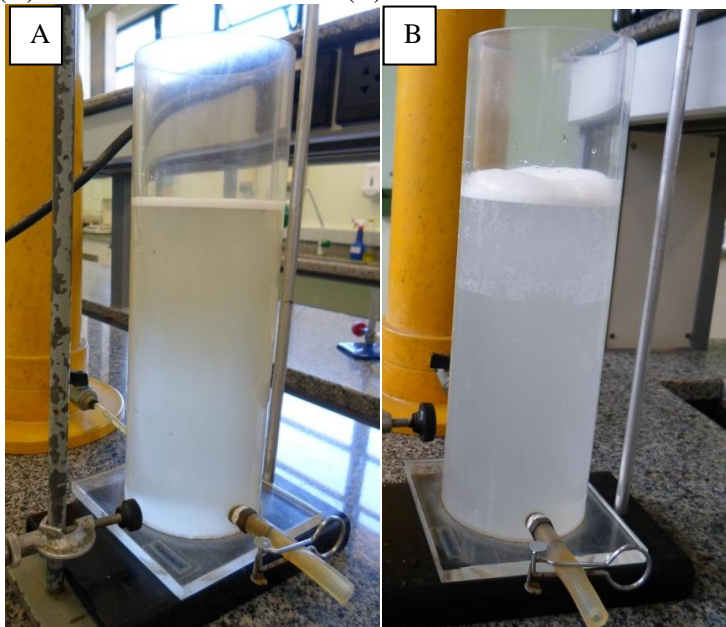


Fonte: Da autora, 2015.

Em todos os ensaios foram utilizadas a mesma pressão de saturação e 40% de taxa de reciclo.

Após abertura da válvula e adição da água de reciclo, esperou-se 5min para finalizar a flotação e retirar o efluente tratado (Figura 17).

Figura 17 – Flotado na parte superior da célula de flotação: (A) utilizando biossurfactante. (B) utilizando oleato de sódio.



Fonte: Da autora, 2015.

Os ensaios foram realizados em triplicata e foram feitas as médias dos valores obtidos.

Os resultados de eficiência do processo (EF) e eficiência real (R) foram calculados pelas equações 9 e 11, respectivamente, que estão descritas no item 2.8.2.

3.5 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

3.5.1 Ecotoxicidade aguda da água tratada

Foram realizados ensaios de ecotoxicidade aguda da água tratada que apresentou melhor porcentagem de remoção de óleo após ensaios de tratamento por FAD, bem como melhores resultados dos ensaios de adsorção.

Para a realização do ensaio de toxicidade aguda foi utilizado o microcrustáceo *Daphnia magna*. O ensaio consiste em verificar o efeito

deletério causado pela amostra na mobilidade dos organismos testes, em um período de 48h de exposição.

Os ensaios foram realizados no laboratório de ecotoxicologia do IPAT.

3.5.2 Ecotoxicidade aguda do adsorvente

Foi realizado ensaios de ecotoxicidade aguda nas amostras de adsorvente após adsorção que apresentaram maior porcentagem de remoção de óleo.

O método consiste na exposição de 10 adultos da espécie de minhoca *Eisenia fetida* por 14 dias nas amostras em estudo (Figura 18) (ABNT NBR 15537/2007). Ao final do ensaio, se não houver diferença estatisticamente significativa na mortalidade em relação ao controle, o resultado deve ser expresso como “não tóxico”. Se houver diferença significativa, o resultado deve ser expresso como “tóxico”.

Figura 18 - Recipientes com os organismos testes (*Eisenia fetida*) em contato com as amostras de bioadsorventes.



Fonte: Da autora, 2015.

Para avaliar se o resultado apresentou diferença estatisticamente significativa na mortalidade em relação ao controle foi aplicado o teste t de hipóteses.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para verificar se houve diferenças significativas nos tratamentos de adsorção e nos tratamentos de flotação foi utilizado o teste t-Student para uma ou duas amostras ao nível de significância de 0,05.

Essa mesma análise estatística foi aplicada para verificar se os resultados do ensaio de ecotoxicidade aguda dos adsorventes diferiram significativamente com relação ao grupo controle.

Para comparações estatísticas entre três ou mais amostras, como no caso da FAD utilizando biossurfactante, foi utilizado o teste de Krusk-wallis com o teste Dunn post-hoc.

Todos os cálculos foram realizados pelo software BioEstat 5.0 (AYRES et al., 2007).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No decorrer do capítulo serão reportados os resultados obtidos a partir da caracterização dos adsorventes. Serão apresentados também os resultados obtidos pelo estudo da redução do teor de óleos e graxas no efluente sintético utilizando um biossurfactante ou surfactante associado a FAD e materiais alternativos para o processo de adsorção.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Análise granulométrica

Conforme a tabela 4 verifica-se que 93,3% proveniente de dejetos de aves (RA) passou pela peneira de abertura de 1 mm e 64,6% da amostra proveniente de dejetos de suínos (RS) passou pela mesma peneira, significando que no geral a amostra RA possui granulometria menor que a RS, o que também pode ser constatado na porcentagem passante nas demais peneiras.

Estes resultados corroboram com a análise de BET, pois quanto menor o tamanho da partícula maior é a área superficial.

Tabela 4 - Faixa granulométrica dos adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção.

Abertura (mm)	Retido RA (%)	Passante RA (%)	Retido RS (%)	Passante RS (%)
1	6,7	93,3	35,4	64,6
0,5	28,6	64,7	21,3	43,3
0,25	31,8	32,9	15,6	27,6
0,15	18,3	14,6	14,8	12,9
prato	14,6	0,0	12,9	0,0
Total	100		100	

Da autora, 2015.

4.1.2 Análises químicas

A Tabela 5 descreve os resultados obtidos nas análises químicas para os adsorventes RA e RS.

Tabela 5 - Resultados das análises químicas dos bioadsorventes provenientes de dejetos de aves (RA) e dejetos de suínos (RS).

Parâmetro	Resultados		Métodos analíticos
	RA	RS	
Nitrogênio total (N) (%)	1,14	1,38	Titulométrico – liga de Raney
Fósforo total (P ₂ O ₅) (%)	5,96	5,84	Gravimétrico – Quimociac
Potássio solúvel em água (K ₂ O) (%)	2,81	2,32	Espectrofotometria de Absorção Atômica – Chama
Carbono orgânico (CO) (%)	15,40	19,15	Titulométrico – Oxi. K ₂ Cr ₂ O ₇
Matéria orgânica (MO) (%)	27,72	35,10	Cálculo –(CO) *1,8
Ácidos húmicos (%)	1,31	1,96	Titulométrico –
Ácidos fúlvicos (%)	1,96	1,97	Oxi. K ₂ Cr ₂ O ₇

Fonte: Da autora, 2015.

Com a análise química pode-se perceber que as amostras são bastante semelhantes quanto aos teores de nitrogênio total, fósforo e potássio, diferenciando-se nos teores de matéria orgânica (carbono orgânico). Contudo, a pesar do percentual de matéria orgânica apresentar uma variação elevada, os percentuais dos ácidos húmicos e fúlvicos também foram semelhantes.

4.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

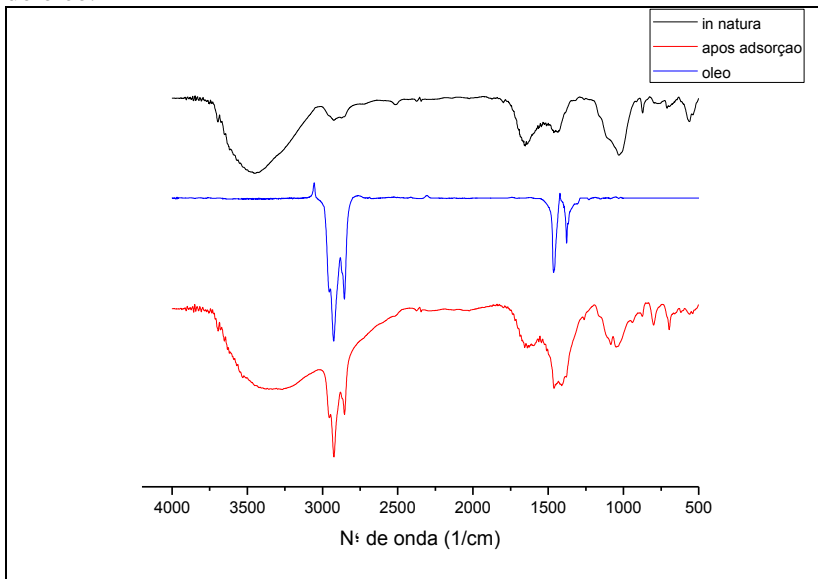
A espectroscopia de infravermelho é um método que possibilita obter informações sobre a natureza e a reatividade dos grupos funcionais presentes no material analisado, avaliar os efeitos provocados por modificações químicas, estabelecer a presença ou ausência de impurezas, assim como caracterizar as interações entre os grupos funcionais presente no material de análise com outras substâncias (STEVENSON, 1994). As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) têm sido usadas nos estudos das SH (STEVENSON, 1994) para identificar grupos funcionais, como os de ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas e grupos hidroxilas (PAIM et al., 1990 apud OLENDZKI, 2006).

A análise por espectroscopia de infravermelho é útil no estudo do processo de adsorção, pois é uma análise qualitativa que permite identificar os diferentes grupos químicos presentes no material e assim,

entender o mecanismo de remoção e a semelhança com o analito em questão.

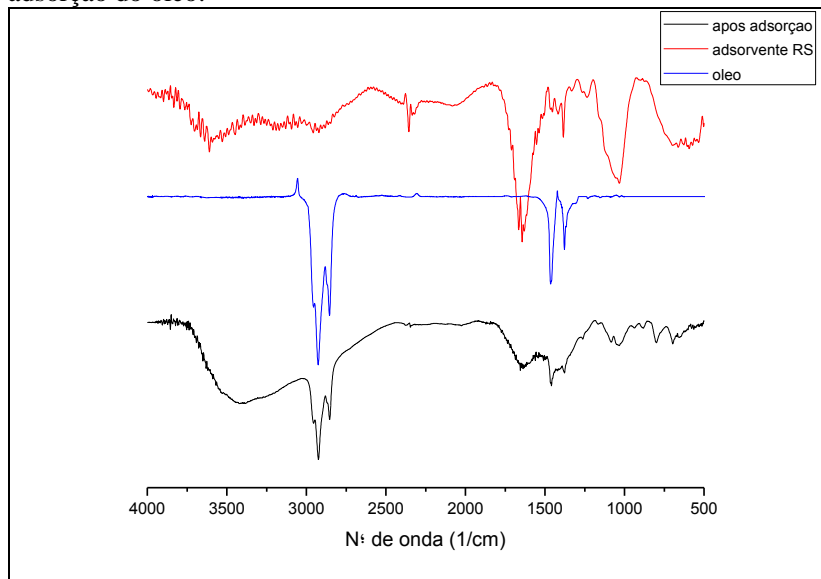
As Figuras 19 e 20 apresentam os espectros dos bioadsorventes RA e RS *in natura*, respectivamente, dos bioadsorventes após processo de adsorção e espectro do óleo puro.

Figura 19 – Espectros obtidos por FTIR: bioadsorvente *in natura* proveniente de dejetos de aves, óleo puro e bioadsorvente após adsorção do óleo.



Fonte: Da autora, 2015.

Figura 20 – Espectros obtidos por FTIR: bioadsorvente *in natura* proveniente de desejos de suínos, óleo puro e bioadsorvente após adsorção do óleo.



Fonte: Da autora, 2015.

A partir da observação dos espectros das figuras 19 e 20 pode-se verificar que, no geral, os espectros das duas amostras apresentaram as seguintes bandas:

- Na região de $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, a banda larga pode ser atribuída ao estiramento da ligação O-H, por ponte de hidrogênio, atribuída à umidade das amostras (STEVENSON, 1974 apud LAMIM et al., 1996), ou estiramento de ligações O-H de alcoóis e/ou fenóis e/ou N-H (CARVALHO, 2011). As arranhaduras nessa banda na amostra RS podem ter sido devido a interferências no equipamento no momento da análise.
- Duas bandas em torno de $1660-1630$, devido ao estiramento axial de C=O de amidas, C=O de quinonas e/ou C=O ligados ao hidrogênio de cetonas conjugadas (STEVENSON, 1994). Essa banda aparece mais intensamente na amostra RS (que possui maior porcentagem de nitrogênio, conforme análise química).

- Uma banda intensa entre $1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento C-O de estruturas de polissacarídeos (STEVENSON, 1994). As vibrações de deformação de materiais inorgânicos também podem estar presentes na região de $825\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ relacionando-se com os grupos Si-O-Al e Si-O-Fe (OLENDZKI, 2006).

Os resultados do FTIR reforçam o que Fernandes (2007) encontrou em amostras com ácidos húmicos e fúlvicos, ou seja, os principais grupos encontrados são hidroxilas alcoólicas e fenólicas (OH), grupos amino, quinonas e carbonilas (CO).

Com relação ao espectro do óleo, pode-se observar um espectro limpo, apenas com a manifestação das bandas características do óleo. A banda em torno de $2900\text{ - }2800\text{ cm}^{-1}$ é devido ao estiramento assimétrico de C-H de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (LAMIM et al., 1996; FERNANDES, 2007; CARVALHO, 2011). A banda em torno de 1450 cm^{-1} também é atribuída à deformação de C-H alifático ou aromático (GIRARDELLO, 2011).

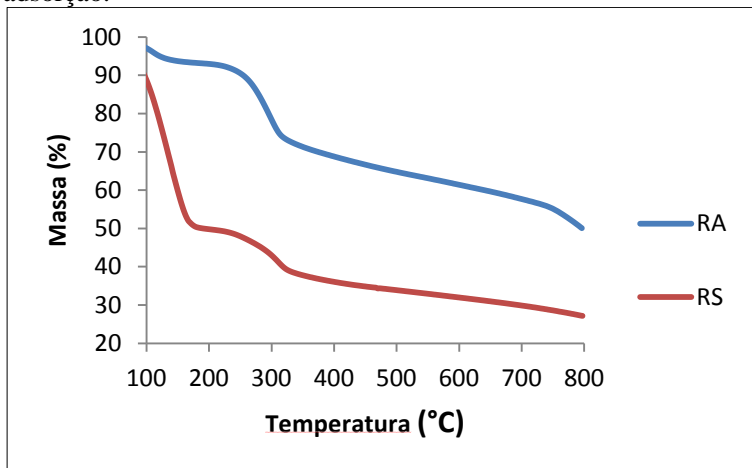
Comparando os espectros dos adsorventes antes e após a adsorção, pode-se verificar que os picos do espectro do óleo ($2900\text{ - }2800\text{ cm}^{-1}$ e 1450 cm^{-1}) apareceram no espectro dos dois adsorventes após a adsorção.

Também foi verificada a diminuição da intensidade das bandas em torno de $1660\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ e $1170\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ na amostra RS.

4.1.4 Análise termogravimétrica

A Figura 21 apresenta os termogramas obtidos nas análises termogravimétricas para as amostras RA e RS. De maneira geral, o processo de degradação térmica ocorre basicamente em três regiões distintas, correspondentes às perdas de massa, no intervalo de temperatura estudado ($20\text{--}800^\circ\text{C}$).

Figura 21 - Termogramas dos bioadsorventes provenientes de dejetos de aves (RA) e dejetos de suínos (RS) utilizados nos ensaios de adsorção.



Fonte: Da autora, 2015.

Nas duas amostras, a primeira perda de massa progressiva até cerca de 130 °C é proveniente principalmente as reações de desidratação, com uma perda mais acentuada para a amostra RS.

A perda de massa verificada entre 130 °C e aproximadamente 350 °C indica a presença do material orgânico volátil na amostra, ocorrendo a eliminação e decomposição de compostos alifáticos e de grupos funcionais (descarboxilação) (SCHNITZER, 1964 apud FERNANDES, 2007).

O terceiro evento de perda constante de massa (e que está situada entre 380 e 800°C) tem sido atribuído principalmente à perda de estruturas aromáticas. No entanto, nessa mesma região (até 600°C aproximadamente) pode também ocorrer à degradação de estruturas alifáticas de cadeias maiores e nitrogenadas (GIOVANELA et al., 2010).

A perda total de massa para a amostra proveniente de dejetos de aves (RA) foi de 40,18%, e para a proveniente de dejetos de suínos (RS) foi de 72,82%. As porcentagens de perda de massa representam a quantidade de matéria orgânica presente na amostra.

Além de proporcionar a visualização da perda de massa com o aumento da temperatura, este ensaio serviu principalmente como base

para estabelecer uma temperatura máxima de secagem das amostras no ensaio da área superficial (BET), de maneira que a temperatura determinada eliminasse apenas a umidade da amostra e não massa proveniente da eliminação de voláteis e queima do material.

4.1.5 Área superficial - BET

Em partículas sólidas a área superficial do sólido tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer; Emmett; Teller (1938) e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, adsorvido fisicamente na superfície da amostra, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece como resultado a área superficial.

Os resultados da área superficial, fornecidos automaticamente pelo sistema, foi de 6,814 m²/g e 1,489 m²/g para os adsorventes RA e RS, respectivamente.

Por meio da análise das áreas superficiais, fica claro que a amostra proveniente de dejetos de aves (RA) possui uma área superficial maior que da amostra proveniente de dejetos de suínos (RS).

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Baseando-se em diversos trabalhos (ROSA, 2002; SILVA, 2007; NUNES, 2009; SANTANA, 2009; SILVA, 2013) as misturas óleo/água foram preparadas em laboratório por meio de agitação mecânica. A vantagem do uso de amostras sintéticas facilita na identificação dos fatores que influenciam os resultados, diferentemente em amostras de águas naturais (BARROS, 2011). Algumas pesquisas (PATRÍCIO, 2006; SILVA, 2007) que estudaram a remoção de óleo de água de produção constataram que uma solução sintética oleosa é muito mais estável que uma emulsão não sintética, não perdendo suas características iniciais, e ainda diminui bastante alguns interferentes, como por exemplo, aditivos utilizados no processo, facilitando o estudo de remoção do óleo da água.

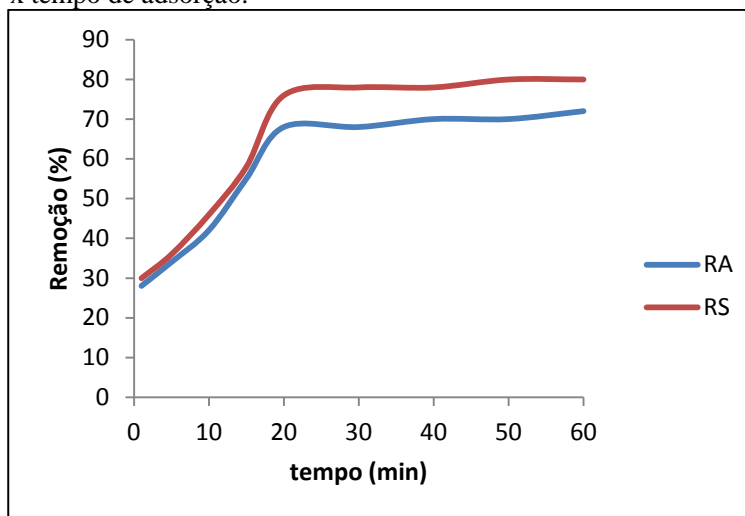
4.2.1 Cinética de adsorção

Por meio do ensaio cinético pode-se determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, o qual ocorre quando não há mais

variação da quantidade de óleo adsorvido pela biomassa com o decorrer do tempo. O tempo de equilíbrio é um parâmetro relevante a ser obtido, pois determina a velocidade de adsorção, fator importante a ser analisado em um processo de tratamento de efluentes aquosos, em um derramamento ou vazamento acidental.

A cinética de adsorção obtida utilizando 1g dos adsorventes RA e RS para uma água oleosa com concentração inicial de $50 (\pm 2)$ mg/L pode ser visualizada no gráfico da Figura 22.

Figura 22 - Cinética de adsorção: porcentagem de remoção de óleo x tempo de adsorção.



Fonte: Da autora, 2015.

Observa-se no gráfico acima, que ambos os adsorventes apresentam uma mesma tendência e valores similares no decorrer do experimento. Percebe-se que houve uma adsorção um pouco mais rápida nos minutos iniciais do processo, tornando-se mais lenta próxima ao tempo de equilíbrio, o qual ocorre por volta de 20min de contato, haja vista que, após esse tempo, não há alteração significativa na concentração de óleo residual.

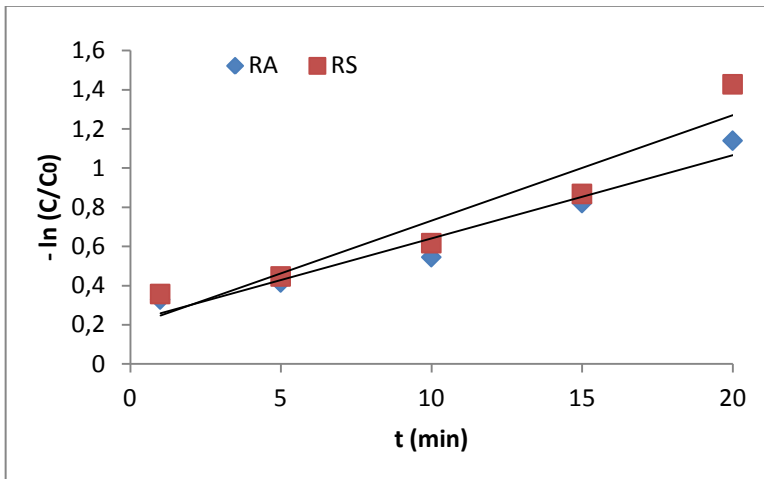
As amostras apresentaram uma porcentagem de remoção nos primeiros 20min de 68% e 77% para as amostras RA e RS, respectivamente, tornando-se a remoção praticamente estável após o tempo de equilíbrio.

A diminuição da taxa de adsorção com o tempo é um comportamento normal, considerando que, o número de sítios disponíveis nos tempos iniciais é maior, favorecendo a adsorção, e diminuem com o decorrer do tempo. É apresentado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente (DENG et al., 2011; BONI, 2012), que também pode ter ocorrido nas amostras em questão.

Os resultados do ensaio cinético de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem.

O modelo cinético de 1ª ordem foi encontrado plotando-se $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (Figura 23).

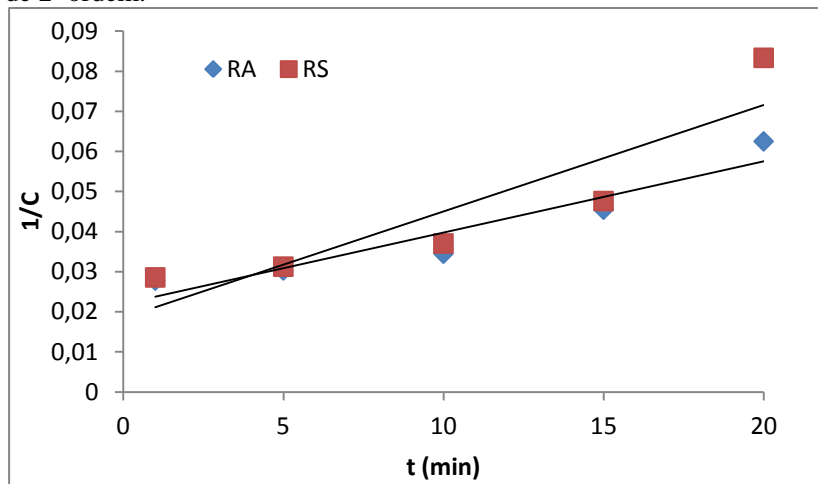
Figura 23 - Ajuste cinético dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem.



Fonte: Da autora, 2015.

Já o modelo cinético de 2ª ordem foi encontrado plotando-se $1/C$ versus tempo (Figura 24).

Figura 24 - Ajuste cinético dos dados experimentais segundo o modelo de 2ª ordem.



Fonte: Da autora, 2015.

Estes resultados foram obtidos no intervalo de tempo de zero até vinte minutos por não ocorrer variação significativa da concentração de óleo após este período de tempo.

As constantes de velocidade k_1 e k_2 foram encontradas a partir da inclinação e intersecção do gráfico plotado, assim como o coeficiente de correlação (r^2) (tabela 6).

Tabela 6 - Valores de k_1 , k_2 e r^2 para as amostras de RA e RS para o ajuste das cinéticas de adsorção aos modelos de 1ª e 2ª ordem.

Bioadsorvente	1ª ordem	
	K_1	r^2
RA	0,0425	0,9526
RS	0,0538	0,9076
	2ª ordem	
	K_2	r^2
RA	0,0018	0,9023
RS	0,0027	0,8185

Fonte: Da autora, 2015.

Os resultados mostram que o modelo cinético de 1ª ordem, com um valor do coeficiente de correlação (r^2) maior para ambas as

amostras, quando comparado ao modelo de 2ª ordem, se ajusta melhor aos dados experimentais.

Este modelo cinético sugere que a velocidade da reação química é proporcional à concentração de óleo na solução.

Ainda, pode-se verificar que a velocidade de adsorção do adsorvente RS ($k = 0,0538 \text{ min}^{-1}$) é maior que a velocidade de adsorção do RA ($k = 0,0425 \text{ min}^{-1}$).

Considerando o equilíbrio do processo de adsorção, ou seja, a partir do momento que não houve alteração significativa na concentração do adsorbato na solução, que ocorreu a partir dos 20 min, foi calculado a quantidade de óleo adsorvida (mg.g^{-1}) pelo sólido a partir da Equação 14, em que o adsorvente RS apresenta uma capacidade de adsorção de $19,5 \text{ mg.g}^{-1}$ contra $17,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para o adsorvente RA.

4.2.2 Ensaios de adsorção

A partir da definição do tempo de equilíbrio em 20 minutos, foram realizados ensaios de adsorção, em triplicata, utilizando 1 e 5g de adsorvente. A tabela 7 apresenta a média dos resultados obtidos nos ensaios.

Tabela 7 - Resultado da porcentagem de remoção

Adsorvente	Quantidade de amostra (g)	Remoção (%) ($\pm \sigma$)
RA	1	68 (± 2)
	5	74 (± 2)
RS	1	78 (± 2)
	5	90 (± 2)

Fonte: Da autora, 2015.

Observando a Tabela 7 é possível constatar que o aumento da massa proporciona maior eficiência de adsorção para ambas as amostras. Analisando estatisticamente por meio do teste t-Student para uma mesma amostra, se a aplicação de 5g é mais eficiente que a aplicação de 1g, o resultado mostrou tanto para a amostra RA ($t = 44,429$; $p < 0,01$) quanto para a amostra RS ($t = 28,251$; $p < 0,01$), que existe diferença significativa entre as quantidades aplicadas, ou seja, 5g é mais eficiente que 1g para as duas amostras.

Analisando ainda a tabela 7, pode-se concluir que o adsorvente RS apresentou melhor resultado de remoção de óleo do efluente quando comparado com o adsorvente RA, tanto para 1g quanto para 5g.

Aplicando o teste t-Student para duas amostras diferentes para comparar a aplicação de 1g das amostras RA e RS o teste mostrou que houve diferença entre as amostras ($t = -6,1237$; $p = 0,0036$). Da mesma forma comparando as amostras quando aplicado 5g também existe diferença significativa entre as mesmas ($t = -8,4853$; $p = 0,0011$). Portanto, pode ser afirmado que 1 e 5g da amostra RS são mais eficientes que 1 e 5g da amostra RA.

Alguns aspectos que podem ter contribuído para os resultados da adsorção foi a cor e o pH conferidos na solução pelos adsorventes, bem como a concentração de substâncias húmicas e fúlvicas presentes nos adsorventes.

Referindo-se ao pH da solução, com a adição do adsorvente RA na emulsão (pH =6,5), a mesma passou a ter um pH por volta de 10. Já a amostra RS elevou o pH da emulsão para 7,5. Sendo as amostras bastante semelhantes, pode-se dizer que com pH 7,5 o resultado foi melhor. Isto pode estar ocorrendo devido ao fato de que em um pH elevado as moléculas orgânicas estejam dissociadas e ionizadas negativamente, dificultando assim a adsorção. Contudo, ressalta-se que se deve investigar mais profundamente a interferência do pH na adsorção pelos adsorventes estudados.

Observou-se que os adsorventes apresentam uma porção hidrofílica, o que sugere que ao serem adicionados na água, após alguns segundos de agitação, os mesmos conferiram coloração na solução, indicando que a parte hidrofílica do adsorvente se dissolveu. Segundo Vasques (2008), a solubilidade dificulta a atração para a superfície do adsorvente. Esta explanação é apoiada pelos resultados obtidos, onde as soluções que apresentaram cor mais acentuada (1g e 5g de adsorvente RA) tiveram menor eficiência na remoção do óleo comparada à solução com coloração mais clara (1g e 5g de adsorvente RS).

O teor de carbono e matéria orgânica nos adsorventes provavelmente foram os que mais contribuíram para os resultados da adsorção, principalmente devido às substâncias húmicas e fúlvicas presentes. Isso porque, segundo Stevenson (1994), as SH podem interagir com poluentes orgânicos e inorgânicos por meio de adsorção na superfície e reações de troca catiônica.

Tanto os ácidos húmicos como os fúlvicos podem ter participado da adsorção, sendo que a amostra com maior concentração destas substâncias foi a que mostrou adsorção maior. Contudo, devido a estrutura dos AH ser relativamente mais rica em C do que a dos AF, a molécula possui um caráter hidrofóbico (SCHNITZER, 1971), tendo uma contribuição maior na adsorção do óleo, o que corrobora com o

resultado encontrado, ou seja, a amostra com teor maior de ácidos húmicos foi a que apresentou melhor resultado. Esse comportamento está relacionado ao grau de afinidade entre moléculas semelhantes (polar/polar, apolar/apolar) presentes nos resíduos e na emulsão.

Entretanto, conforme outros estudos também mencionam, o conhecimento detalhado da reatividade destas substâncias é ainda incipiente devido à complexidade do material e ao fato de suas características físico-químicas serem aparentemente dependentes do ambiente onde estas substâncias são formadas (SCHNITZER et al., 1984; FERNANDES, 2007).

Correlacionando o resultado da adsorção com a análise de BET, o adsorvente que apresentou melhor resultado de adsorção não coincidiu com o adsorvente que possui maior área superficial. Portanto, não foi a área superficial que determinou o maior percentual de adsorção, e sim as forças de interações entre o adsorbato e adsorvente.

4.3 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Os resultados dos ensaios de flotação por ar dissolvido utilizando um biossurfactante e um surfactante como coletores estão expostos nos itens que seguem.

4.3.1 Flotação por ar dissolvido utilizando biossurfactante

O biossurfactante foi testado em três diferentes volumes (25, 50 e 75 mL), a fim de verificar qual o mais adequado para remoção de óleo, pois a uma determinada concentração ocorre a formação de micelas, não havendo mais eficiência na remoção de óleo com aumento de tensoativo. Os resultados da Eficiência do Processo (%) sem considerar a taxa de reciclo, bem como da Eficiência Real (%), considerando a taxa de reciclo, estão discriminados na tabela 8:

Tabela 8 - Resultados da eficiência do processo e eficiência real obtidas nos ensaios de tratamento por flotação por ar dissolvido

Volume de biossurfactante (mL)	Eficiência do processo (%)	Eficiência de remoção real (%)
25	78	69
50	69	55
75	50	30

Fonte: Da autora, 2015.

A partir da análise dos resultados, conclui-se que com o aumento da concentração do biossurfactante não houve uma melhora da eficiência do tratamento. Provavelmente isso ocorreu, pois não houve mais diminuição da tensão superficial, que permanece constante mesmo com o acréscimo de mais tensoativo. Segundo Silva (2008), isto ocorre devido à saturação da interface.

Devido ao excesso de tensoativo na interface, ocorre o aparecimento de micelas (agregado de moléculas), cujo aparecimento se dá a partir de uma determinada concentração, conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC). Segundo Rubinstein (1997), quando a concentração de coletor ultrapassa a CMC, ocorre à diminuição da flotação, em que o agregado tenderá a permanecer parcialmente retido na solução fazendo com que a flotação não seja realizada na sua total plenitude.

Durante a formação das micelas, as “caudas” apolares dos monômeros do coletor “se ligam” ao óleo que também é apolar. Nesse momento é como se o coletor prendesse o contaminante na solução, dificultando a flotação.

Comparando o resultado com outro estudo, Silva (2013) que também utilizou um biossurfactante como coletor na FAD para remoção de óleo, encontrou bons resultados na eficiência do processo, alcançando uma eficiência de 98% com o uso do biossurfactante, entretanto, as condições experimentais diferem das empregadas nesta pesquisa.

A fim de comprovar se as diferenças nas eficiências de remoção são estatisticamente diferentes foi utilizado o teste de Krusk-wallis com o teste Dunn post-hoc. O resultado mostrou que há diferença significativa entre as amostras ($H = 7.200$, $p = 0,0273$) e que a diferença é encontrada entre as amostras de 25 e 75 ml.

4.3.2 Flotação por ar dissolvido utilizando surfactante

Durante a realização do ensaio de determinação da concentração do óleo, observou-se que no momento da agitação do funil para extração do óleo era gerada muita espuma, provavelmente decorrente do oleato de sódio, dificultando a obtenção de resultados nas condições experimentais propostas. A espuma gerada pelo oleato já tinha sido observada no momento da flotação, como pode ser visualizada na Figura 17B e 18B, na metodologia.

A média dos resultados dos ensaios utilizando 50 ml de oleato de sódio foi de 23% para a eficiência do processo, e de 9% para a eficiência real.

Portanto, fazendo uma comparação com o resultado obtido na FAD usando biossurfactante como coletor, conclui-se que a utilização de 50 ml de biossurfactante obteve uma eficiência de remoção real consideravelmente maior que a obtida com 50 ml de oleato de sódio.

4.3.3 Flotação por ar dissolvido sem coletor

Os ensaios de FAD sem a utilização de coletor teve como eficiência do processo 40% de remoção e para eficiência real 16% de remoção. Comparando estes resultados com os resultados obtidos utilizando 25 ml de biossurfactante, pois foi o que apresentou melhor resultado, pode-se concluir que a presença de biossurfactante como coletor aumenta a eficiência do processo e a eficiência real do tratamento.

Para verificar se as diferenças nas eficiências de remoção são estatisticamente diferentes foi utilizado o teste t-Student para duas amostras. O teste mostrou que há diferença significativa entre as amostras ($t = 13,3061$, $p = 0,0002$). Portanto, utilizar o biossurfactante aumenta a eficiência do tratamento.

4.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE AGUDA DA ÁGUA TRATADA

Foram realizados ensaios de ecotoxicidade aguda da água oleosa, utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*, após processo de tratamento pela FAD e adsorção com dois bioadsorventes a fim de constatar se o efluente tratado apresenta alguma ecotoxicidade.

A ecotoxicidade apresentada na água tratada após FAD utilizando 25 mL de biossurfactante como coletor foi de 8, contudo o valor máximo permitido é 2, conforme a portaria da FATMA nº 017/02.

Os ensaios de ecotoxicidade na água após processo de adsorção, tanto para a adsorção utilizando a amostra RA quanto para a amostra RS, foram de 256. Este resultado é muito elevado considerando que o limite permitido para ecotoxicidade é 2 (portaria da FATMA nº 017/02).

Acredita-se que os próprios adsorventes influenciaram no resultado, não sendo somente devido ao óleo residual na água tratada, pois a eficiência dos tratamentos por FAD e adsorção foi semelhante,

não sendo, então, somente o óleo residual que causou esta toxicidade aos organismos.

4.5 ECOTOXICIDADE AGUDA DOS ADSORVENTES

O resultado da ecotoxicidade da amostra controle não apresentou indivíduos mortos.

No teste com a amostra RA, apenas um indivíduo morreu. Aplicando o teste t-Student pode-se confirmar que a amostra RA não apresentou diferença estatisticamente significativa com relação ao controle ($T = 1$; $p = 0,3910$), então não apresenta toxicidade.

Já para a amostra RS isso se afirma, pois a amostra teste não diferiu na taxa de mortalidade em comparação ao grupo controle (nenhum indivíduo morto), portanto, não apresentando toxicidade.

Portanto, os resultados dos ensaios de toxicidade para os adsorventes mostraram que os mesmos não apresentaram toxicidade aguda, pois a mortalidade nas amostras RA e RS não apresentaram diferença estatisticamente significativa com relação ao controle.

Tendo em vista que os adsorventes não apresentaram ecotoxicidade após adsorção do óleo os mesmos podem ser dispostos no solo e utilizados para adubação devido às características do material ou para outras finalidades.

Contudo, ressalva-se que é preciso verificar a capacidade de dessorção do óleo dos materiais e estudar melhor as características dos adsorventes após o processo de adsorção, garantindo que não cause nem um risco de contaminação para o local de disposição. Estes aspectos não fizeram parte do escopo deste trabalho, porém, devido a sua importância devem ser objeto de estudo em continuidade a esta pesquisa.

Não foram realizados testes de ecotoxicidade no biossurfactante sólido devido a pouca quantidade disponível desse material.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo encontrar alternativas para o tratamento de águas oleosas e a recuperação ambiental de ambientes aquáticos contaminados por substâncias oleosas, por meio das técnicas de flotação por ar dissolvido (FAD) e da adsorção utilizando bioadsorventes alternativos.

Tratando-se da caracterização dos adsorventes por meio de FTIR, pode-se concluir que os espectros das amostras RA e RS são bastante semelhantes, como também já foi observada a sua semelhança por meio da análise química. E também, foi possível verificar, a partir da observação dos espectros das amostras antes e após adsorção, a presença das bandas do óleo nos dois bioadsorventes utilizados após o processo de adsorção, indicando que ocorreu a transferência de parte do óleo da fase líquida para a sólida, corroborando com os resultados da diminuição da concentração do óleo no efluente sintético por meio da adsorção.

Por meio da análise termogravimétrica, verificou-se que a perda de massa com a elevação da temperatura na amostra proveniente de dejetos de aves (RA) foi menor que para a proveniente de dejetos de suínos (RS), indicando a maior porcentagem de matéria orgânica para a amostra RS, o que afirma o resultado encontrado na análise química de concentração de matéria orgânica.

A análise da área superficial mostrou que o adsorvente RA possui uma maior área superficial. Portanto, não foi a área superficial que determinou o maior percentual de adsorção, e sim as forças de interações entre o adsorbato e o adsorvente.

Os ensaios de adsorção mostraram que o adsorvente RS apresentou melhor resultado de remoção de óleo da água quando comparado com o adsorvente RA. E também se pode concluir que um aumento da massa dos adsorventes aumenta a eficiência de adsorção para ambas as amostras.

A remoção de óleo pelos bioadsorventes foi satisfatória, contudo, é preciso investigar o resultado elevado da toxicidade na água tratada identificado utilizando o método de ecotoxicidade por *Daphnia magna*, possivelmente causado pelas características químicas dos adsorventes e diluição de compostos na água.

Os resultados obtidos no tratamento por FAD indicam que o processo de FAD pode ser eficaz com uso de biotensoativos para o tratamento de águas oleosas. A utilização do biossurfactante como coletor provocou um aumento significativo e satisfatório na remoção do

óleo comparado quando não foi utilizado coletor. Além da vantagem de aumentar a eficiência de separação da FAD, a utilização de biossurfactantes possibilita a ampliação de práticas sustentáveis, com possíveis aproveitamentos de resíduos como substrato para a produção do biossurfactante.

Acima de tudo, a aplicação de biossurfactantes, corresponde à tendência da ciência a biotecnologia e a economia ambiental, tornando-se num fator importante para o desenvolvimento da sustentabilidade e responsabilidade ambiental.

Acredita-se que o presente trabalho atingiu o seu objetivo geral e específico na perspectiva de ter contribuído para a resolução de um dos mais graves problemas ambientais da atualidade, que é a degradação de ambientes aquáticos contaminados por substâncias oleosas, entre os quais os desastres mais frequentes são derrames de petróleo.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os aspectos investigados e as lacunas identificadas nesta pesquisa, porém, que não fizeram parte do escopo original da mesma, sugere-se que para a sua continuidade e melhor conhecimento das técnicas de tratamento de águas contaminadas por substâncias oleosas, os seguintes aspectos deverão fazer parte de futuros trabalhos:

- i. Investigar a interferência do pH na técnica de adsorção;
- ii. Avaliar o potencial de aplicação, com maior teor de óleos e graxas, tanto para a técnica de adsorção como da flotação.
- iii. Estudar possíveis modificações da estrutura dos bioadsorventes para aumentar seu poder de retenção de óleo;
- iv. Avaliar os parâmetros termodinâmicos do processo;
- v. Realizar ensaios de dessorção;
- vi. Avaliar a utilização do biossurfactante em menores concentrações.

A possibilidade de biossurfactantes serem naturalmente degradados os torna propensos a substituir os surfactantes sintéticos em tratamento de efluentes industriais por flotação, dando melhores resultados acima de tudo do ponto de vista ambiental. No entanto, para o desenvolvimento futuro, há muitos fatores a serem pesquisados. O tipo de biossurfactante, sua concentração, parâmetros operacionais e a eficácia de operações contínuas deve ser investigada.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. v. 3. 7ed. Rio de Janeiro: LTC. 2002. 279p.

ALBUQUERQUE, C. F. et al. Evaluation of biosurfactants for removal of heavy metal ions from aqueous effluent using flotation techniques. **International Review of Chemical Engineering**, v. 4, p.1–6, 2012.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Produção de petróleo e gás natural registram recorde em setembro. **Empresa Brasil de Comunicação S/A**, 2014.

AYRES, M.; AYRES JÚNIOR, M.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. A. 2007. BIOESTAT: Aplicações estatísticas nas áreas das ciências biomédicas. Belém, PA.

BALL, D. W. **Físico-química**. v. 2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

BARROS, M. C. P.; PAULA, J. R.; REZENDE, M. O. O.; Caracterização físico-química do ácido húmico de solo de Cananéia e de sua interação com Fe (III), Cu (II) e Cd (II). **Química Nova**, v. 17, p. 376, 1994.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BARROS, E. C. **Estudo do método de extrações sucessivas aplicado a flotação por ar dissolvido para a remoção de metais tóxicos contidos na drenagem ácida de mina**. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2011.

BAZRAFSHAN, E.; MOSTAFAPOUR, F. K.; ZAZOULI, M. A. Methylene blue (cationic dye) adsorption into *Salvadora persica* stems ash. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, p. 1661, 2012

BENTO, D. M. **Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS.**

2005. 112 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geologia) - Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

BOGNOLO, G. Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons. **Colloids Surface**, v. 152, p. 41-52, 1999.

BONI, H. T. **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos.** 2012. 121 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 393 de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Diário Oficial da União** nº 152.

BRASIL. Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 2011.

BRASIL. **Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000.** Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

CAMARGO, J. R et al. “An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates” **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 27, p. 243-247, 2005.

CARVALHO, V. M. C. **Caracterização e avaliação da interação entre espécies metálicas e substâncias húmicas de turfa: uma alternativa para remediação de solos e águas superficiais na região**

do agreste sergipano. 2011, 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química.** 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CASTIGLIONI, G. L. **Modelagem e simulação da produção de biossurfactante e lipase por fermentação em estado sólido.** 2006. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2006.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.

Limpeza de ambientes costeiros. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/vazamento-de-oleo/228-limpeza-de-ambientes-costeiros>> Acesso em: 22 nov. 2014.

CHEN, G. H.; HE, G. H. Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 83-89, 2003.

CHERIFI, H., FATIH, B; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 52, 2013.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

COUTINHO, W. **Emprego da flotação a ar dissolvido no tratamento de cursos d'água.** 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

CRUZ, J. F. da. **Avaliação da eficiência de surfactantes no processo de biodegradação de petróleo bruto em simulações de derrames no mar.** 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

DAMAS, A. et al. **As marés negras e os seus efeitos tóxicos na fauna marinha**. Universidade Técnica de Lisboa, Faculdade de Medicina Veterinária, 2000.

DEMORE, J. P. **Aspectos sedimentares do estuário da lagoa dos patos e sua interação com a poluição por petróleo: subsídios para um plano de contingência**. 2001. 52 f. Monografia (Graduação em oceanografia) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2001.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326-334, 2011.

ELLIS, M.M.; FISCHER, P.W. Clarifying oilfield and refinery waste waters by gas flotation, **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n 4, p. 426-430, 1973.

EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) 1999. Understanding oil spills and oil spill response. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oilspill/pdfbook.htm>>. Acesso em: 06 nov. 2014.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FRANCHI, J. G. **Aplicação da turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia**. 2000. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfas**. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FERREIRA, M. E.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Avaliação da dinâmica e equilíbrio de adsorção de azul de metileno em borra de café. **Anais do VII Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica – COBEQ/IC**. UFSCar, São Carlos, 2007.

FIGUEIREDO, L. H. M. **Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores**. 1999. 169f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1999.

FONSECA, L. P. **Estudo das variáveis operacionais do processo de separação de petróleo-água, utilizando flotação por ar dissolvido**. 2010. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

FORDEDAL, H. et al. A multivariate analysis of w/o emulsions in high external electric fields as studied by means of dielectric time domain spectroscopy, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 173, n. 2, p. 396-405, 1995.

GIRARDELLO, F. **Utilização de um adsorvente natural para remoção de pireno em meio aquoso**. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

GIOVANELA, M. et al. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, p. 111-119, 2010.

GUELFI, L. R.; SCHEER A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. 2007. 44f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HU, X.; BEKASSY-MOLNAR, E.; VATAI, G. Study of ultrafiltration behaviour of emulsified metalworking fluids. **Desalination**, v. 149, p. 191-197, 2002.

JORDÃO, C. P.; COSTA, E. D.; BRUNE, W.; GOULART, A. T.; Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo. **Química Nova**, v. 16, p. 517, 1993.

LANDGRAF, M. D.; SILVA, S. C.; REZENDE, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 155-164, 1998.

LAMIM, S. S. M. et al. Caracterização química e físico-química de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da adsorção competitiva por cádmio e chumbo. **Química nova**, v. 5, n. 19, p. 457-463, 1996.

LAMIM, S. S. M.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; BELLATO, C. R.; Caracterização química e física de vermicomposto e avaliação de sua capacidade em adsorver cobre e zinco. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 278-283, 1998.

LIU, R.; ZHOU, J. L.; WILDING, A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and esters in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1022, p. 179-189, 2004.

LOPES, C. F.; MILANELLI, J. C. C.; POFFO, I. R. F. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza – manual de orientação**. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2007. 120 p.

LUNA, J. M; RUFINO, R. D; SARUBBO, L. A. Aplicação de biossurfactante na remoção de contaminantes ambientais derivados do petróleo. IN: VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL – SBEA. Criciúma, 2012.

LUNA, C. L. **Avaliação de técnicas de separação fluido-sólido na produção de bioinseticidas a partir de *Bacillus sphaericus* e *Bacillus thuringiensis var. israelensis***. 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MACEDO, J. S.; JUNIOR, N. B. C.; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. F.; CARREÑO, N. L. V.; BARRETO, L. S. J. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 515-522, 2006.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, p. 81-88, 2004.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. 1989. 144 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

MENEZES, C. T. B. **Tratamento de efluentes ácidos de mina de carvão: remoção de complexos metálicos por sorção-precipitação-flotação por ar dissolvido**. São Paulo, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MENEZES, C. T. B.; FILHO, L. S. Tratamento de Efluentes Ácidos de Mina por Neutralização e Remoção de Metais. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, EPUSP. São Paulo, 2004, 20 p.

MENEZES, C. T. B.; BARROS, E. C.; RUFINO, R. D. ; LUNA, J. M; SARUBBO, L. A. Replacing Synthetic with Microbial Surfactants as Collectors in the Treatment of Aqueous Effluent Produced by Acid Mine Drainage, Using the Dissolved Air Flotation Technique. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 163, p. 540-546, 2010.

MIOTTO, N. **Hidrotalcita hidrofóbica e magnética aplicada no tratamento de efluentes oleosos**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MULLIGAN, C N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, v. 133, p.183-198, 2005.

NABI, N.; AIRMA, P.; MEIRELES, M. Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant. **Journal of Membrane Science**, v. 166, p. 177-188, 2000.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. 65f. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NITSCHK, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002.

NUNES, S. K. S. **Remoção Conjugada de Metais e Óleo de Água Produzida**. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

OLENDZKI, R. N. **Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado**: contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do sequestro de carbono no solo. 2006. 153 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

PAINMANAKULA, P.; SASTARAVETA, P.; LERSJINTANAKARNB, S.; KHAODHIARA, S. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by induced air flotation (IAF) process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 693-702, 2010.

PENG, J. F. et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 633-640, 2009.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. **Arabian Journal of Chemistry**. 2014, no prelo.

PATRICIO, A. A. R. **Estudo de parâmetros hidrodinâmicos de uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de águas produzidas de petróleo**. 2006. 30 f. Monografia (Graduação em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

PETRODI, G. I. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos**. 2007. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

PAVEI, P. T. **Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos**

contaminados pelas atividades de mineração de carvão. 2007. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2007.

RABELLO, E. G. **Estudo de Tratamento de Drenagem Ácida de Mina proveniente de um depósito de rejeitos da mineração de carvão.** Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2006.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70, 2010.

RUBINSTEIN, J. B. **Coluna Flotation: Processes, Designs and Practices.** Instituto de Preparacion de Combustibles Sólidos. Editorial Rocas y Minerales. Madrid, 1997.

ROSA, J. J. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – processo FF.** 2002. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

SANTANA, C. R. **Tratamento de água produzida através do processo de flotação utilizando a *moringa oleífera lam* como coagulante natural.** 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais.** Porto Alegre: Gênese, p. 69-90, 1999.

SANTOS, E. G et al. Desempenho de Biomassas na Adsorção de Hidrocarbonetos Leves em Efluentes Aquosos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007.

SANTOS, S. V. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas.** 2013, 99 f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2013.

SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v. 32, n. 1, p. 49-56, 2007.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SCHNITZER, M. Characterization of humic constituents by spectroscopy. **Journal Soil Biochemistry**, v.2, p. 60-95, 1971.

SCHNITZER, M.; BARR, M.; HARTENSTEIN, R. Kinetics and characteristics of humic acids from simple phenols. **Soil Biology Biochemistry**, v. 16, p. 371-376, 1984.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. 2002, 64 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2002.

SILVA, J. H. **Estudo da captura de óleo em uma coluna de flotação utilizada para tratamento de água produzida**. 2007. 63 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, F. C. P. R. **Estudo teórico-experimental da separação gravitacional de emulsões compostas por água do mar, derivados de petróleo e biossurfactante**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento em Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2013.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. London: Butterworths, 1975.

SHARMA, Y. C.; UPADHYAY, S. N. An economically viable removal of methylene blue by adsorption on activated carbon prepared from rice husk. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, p. 377-383, 2011.

SOUZA, E. C. VESSONI-PENNA, T. C., OLIVEIRA, R. P. de S. Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: An overview. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 89, p 88-94, 2014.

Especificações e normas técnicas para elaboração de Cartas de Sensibilidade Ambiental ao derramamento de óleo. Brasília, 2007.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Florianópolis, 1998. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

STEVENSON, F. J. **Cycles of soil.** Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York: John Wiley, 1985. 380p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, and reactions.** New York: John Willey and Sons, 1994.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2001.

USEPA. Method 5520 A, B, D, E, F. 22^a ed. Washington; APHA; 2012, p. 5-38.

USEPA. Method 9071B. n-hexane extractable material (hem) for sludge, sediment, and solid samples; Revisão 2; Abril de 1998.

VALENÇA, R. D. **Modelagem da transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal.** 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

VASCONCELOS, T. L; et al. Cartas de Sensibilidade Ambiental ao Derramamento de Óleo e sua Distribuição no Brasil. In: III SIMPÓSIO

BRASILEIRO DE CIÊNCIAS GEODÉSICAS E TECNOLOGIAS DA GEOINFORMAÇÃO. Recife (PE), 27 à 30 de Julho de 2010.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

ZACCONE, C.; SOLER-ROVIRA, P.; PLAZA, C.; COCOZZA, C.; MIANO, T. M. Variability in As, Ca, Cr, K, Mn, Sr, and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH, Na₄P₂O₇ and NaOH+ Na₄P₂O₇ solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 1678, p. 167-987, 2009.

ZHANG, M. Adsorption study of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 361-368, 2011.

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

WAEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**. 2010, 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.