

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Matheus de Medeiros Rodrigues



**RECICLABILIDADE DE CARVÃO ATIVADO
CONTENDO COMPLEXO DE COBRE (II) VISANDO
O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO**

RIO DE JANEIRO
2025

Matheus de Medeiros Rodrigues

RECICLABILIDADE DE CARVÃO ATIVADO CONTENDO COMPLEXO DE COBRE
(II) VISANDO O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Fabiana Valéria da Fonseca
Felipe Pereira da Silva

Rio de Janeiro
2025

CIP - Catalogação na Publicação

R696r Rodrgies, Matheus de Medeiros
Reciclagem de carvão ativado contendo complexo de cobre (II) visando o tratamento de água de produção. / Matheus de Medeiros Rodrgies. -- Rio de Janeiro, 2025.
61 f.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca.
Coorientador: Felipe Pereira da Silva.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Química Industrial, 2025.

1. Indústria do petróleo. 2. Emulsões óleo em água. 3. Adsorção. 4. Regeneração ácida. 5. Regeneração alcalina. I. Fonseca, Fabiana Valéria da , orient. II. Silva, Felipe Pereira da , coorient. III. Título.

Matheus de Medeiros Rodrigues

RECICLABILIDA DE CARVÃO ATIVADO CONTENDO COMPLEXO DE COBRE (II)
VISANDO O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.

Aprovado em 18 de julho de 2025

Documento assinado digitalmente
gov.br FABIANA VALÉRIA DA FONSECA
Data: 18/07/2025 14:01:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
gov.br FELIPE PEREIRA DA SILVA
Data: 18/07/2025 13:58:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Felipe Pereira da Silva, M.Sc., EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
gov.br LADIMIR JOSE DE CARVALHO
Data: 18/07/2025 15:47:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ladimir José de Carvalho, D.Sc., EQ/UFRJ

Documento assinado digitalmente
gov.br MARLON DE SOUZA GAMA
Data: 18/07/2025 22:04:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Marlon de Souza Gama, D.Sc., EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2025

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente ao meu pai e à minha mãe, que sempre me deram suporte e me guiaram pelo caminho certo, com amor e consideração.

Agradeço ao meu coorientador, Felipe, e à minha orientadora, Fabiana, que me proporcionaram esta oportunidade e sempre disponibilizaram tempo, disposição e recursos para tornar este projeto possível.

Agradeço a todos do LabTARE por me acolherem durante o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço aos meus amigos e familiares, com os quais sei que sempre posso contar.

RESUMO

RODRIGUES, Matheus de Medeiros; **Reciclagem de carvão ativado contendo complexo de cobre (II) visando o tratamento de água de produção.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A intensificação da produção de petróleo tem gerado grandes volumes de água produzida, um efluente altamente contaminado com compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os métodos de tratamento, a adsorção com carvão ativado (CA) se destaca por sua alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos. Este trabalho avaliou o desempenho adsorptivo de um carvão ativado modificado com um complexo de cobre (CA/CuL). Foram realizados ensaios de adsorção, dessorção e reciclagem do material, além de análises de caracterização por FT-IR e MEV/EDS. Os resultados mostraram que o CA/CuL alcançou remoção de até 79,38% de óleos e graxas (O&G), com possibilidade de reutilização em pelo menos dois ciclos. As duas rotas de dessorção avaliadas —ácida e alcalina — promoveram o aumento da capacidade adsorptiva do material, atribuído à exposição de novos sítios ativos. No entanto, a dessorção com NaOH 0,01 M mostrou-se possivelmente menos agressiva, preservando melhor a integridade estrutural do material. O CA modificado demonstrou potencial para aplicação em sistemas de tratamento, destacando-se como uma alternativa viável e sustentável para o reaproveitamento de efluentes da indústria do petróleo.

Palavras-chave: água produzida; adsorção; carvão ativado.

ABSTRACT

RODRIGUES, Matheus de Medeiros; **Reciclagem de carvão ativado contendo complexo de cobre (II) visando o tratamento de água de produção.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The intensification of oil production has led to the generation of large volumes of produced water, an effluent highly contaminated with organic and inorganic compounds. Among treatment methods, adsorption using activated carbon (AC) stands out for its high efficiency in removing organic pollutants. This study evaluated the adsorptive performance of a copper-complex-modified activated carbon (AC/CuL). Adsorption, desorption, and recyclability tests were carried out, in addition to material characterization via FT-IR and SEM/EDS analyses. The results showed that AC/CuL achieved up to 79.38% removal of oil and grease (O&G), with the potential for reuse in at least two cycles. Both desorption routes — acidic and alkaline — improved the material's adsorptive capacity by exposing new active sites. However, desorption using 0.01 M NaOH was potentially less aggressive, better preserving the structural integrity of the material. The modified AC demonstrated potential for use in treatment systems, standing out as a viable and sustainable alternative for the reuse of effluents in the oil industry.

Keywords: produced water; adsorption; activated carbon;

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Participação da OPEP nas reservas mundiais de petróleo bruto, 2023.....p. 15
- Figura 2 - Produção global de petróleo bruto e condensado em 2023 por países selecionados.....p. 16
- Figura 3 - Produção brasileira de petróleo e gás natural, 1978 – 2022.....p. 17
- Figura 4 - a) Evolução das publicações ao longo dos anos sobre processos de adsorção; b) Os 10 países com maior número de artigos publicados.....p. 26
- Figura 5 - a) Evolução das publicações ao longo dos anos sobre processos de adsorção em carbono ativado; b) Os 10 países com maior número de artigos publicados.....p. 28
- Figura 6 - Sistema utilizado no preparo das emulsões.....p. 31
- Figura 7 - Esquema da obtenção do CA/CuL.....p. 32
- Figura 8 - Remoção de O&G do efluente em função da massa de CA/CuL.....p. 35
- Figura 9 - Dessorção (%) de O&G do efluente em função da massa de diferentes concentrações de NaOH (vermelho) e HCl (azul).....p. 37
- Figura 10 - Adsorção pós dessorções com a) NaOH 0,01 M, b) NaOH 1 M, c) HCl 0,01 M e d) HCl 1 M.....p. 38
- Figura 11 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com NaOH 0,01 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.....p. 40
- Figura 12 - Comparação entre espectros de FT-IR para o CA/CuL dessorvido com NaOH (a) e HCl (b).....p. 42
- Figura 13 - Análises de MEV/EDS para o CA/CuL dessorvido com NaOH 0,01 M (a, b), NaOH 1,0 M (c, d), HCl 0,01 M (e, f), HCl 1 M (g, h).....p. 43
- Figura 14 - Reciclagem de adsorção pós dessorções com a) NaOH 0,01 M, b) NaOH 1 M, c) HCl 0,01 M e d) HCl 1 M.....p. 45
- Figura a.1 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com NaOH 1,0 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.....p. 53
- Figura a.2 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com HCl 0,01 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.....p. 54

Figura a.3 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com HCl 1,0 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.....p. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplo de valores equivalentes compostos de íons comuns em água de formação de petróleo.	p. 19
Tabela 2 - Comparação entre os modelos das isotermas de adsorção empregados.....	p. 24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

O&G Óleos e graxas

OPEP Organização dos Países Exportadores de Petróleo

AP Água produzida

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CA Carvão ativado comercial

CuL Complexo de cobre (II)

CA/CuL Carvão ativado contendo complexo de cobre (II)

LISTA DE SÍMBOLOS

q_e	Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg/g)
C_e	Concentração do soluto na solução no equilíbrio (mg/L)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
K_L	Constante da isoterma de Langmuir (L/mg)
Kf	Constante relacionada à capacidade de adsorção do material
$1/n$	Fator que indica a intensidade da adsorção
C_i	Concentração inicial de óleos e graxas (mg/L)
C_f	Concentração final após a adsorção (mg/L)
C_d	Concentração de O&G dessorvido (mg/L)
C_a	Concentração de O&G inicialmente adsorvido (mg/L)
B, b, K_T	Constantes de Temkin em relação ao calor de sorção
α_T	Constante isotérmica de Temkin
T	Temperatura
R	Constante universal dos gases
K_H	Constante de Henry (g/L).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.....	13
3.2 ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	17
3.3 LEGISLAÇÃO.....	19
3.4 ADSORÇÃO.....	21
3.4.1 Fundamentos.....	21
3.4.2 Isotermas de adsorção.....	22
3.4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	22
3.4.2.2 Isoterma de Freundlich.....	23
3.4.2.3 Outras isotermas.....	23
3.4.3 Adsorção com carvão ativado aplicada ao tratamento de água produzida.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 REAGENTES E INSUMOS.....	30
4.2 PREPARO DA EMULSÃO.....	30
4.3 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO CONTENDO COMPLEXO DE COBRE (II). .	31
4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO.....	32
4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO.....	35
5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	39
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS DESSORÇÃO.....	41
5.4 RECICLABILIDADE DE ADSORÇÃO.....	44
6 CONCLUSÃO.....	47
7 PERSPECTIVAS.....	48
8 REFERÊNCIAS.....	49
APÊNDICE A – OUTRAS ISOTERMAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por recursos energéticos tem intensificado as atividades de exploração e produção de petróleo, resultando em um aumento significativo na geração de efluentes industriais, entre os quais se destaca a água gerada durante a extração de petróleo conhecida como água produzida (AP). Essa água, originada durante a separação do petróleo em óleo cru, é composta por uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo hidrocarbonetos, metais pesados, sais dissolvidos e aditivos químicos utilizados nos processos de perfuração e produção (Abdelhamid *et al.*, 2024). Devido à sua composição, a água produzida representa um desafio ambiental considerável, exigindo tratamento adequado antes de seu descarte em corpos hídricos, reúso e, principalmente, na reinjeção do poço (Abdelhamid *et al.*, 2024).

O tratamento de efluentes provenientes da indústria do petróleo enfrenta uma série de dificuldades técnicas e econômicas. A presença de poluentes, com características físico-químicas distintas, dificulta a remoção eficiente de todos os componentes em um único processo. Além disso, muitos dos tratamentos convencionais demandam altos custos operacionais, consumo energético elevado ou geram resíduos secundários que também precisam ser tratados. Essa complexidade exige o desenvolvimento de soluções tecnológicas avançadas e integradas, capazes de lidar com as especificidades dos efluentes dessa indústria (Zhao *et al.*, 2024).

Os impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado da água produzida são significativos. A introdução de hidrocarbonetos, metais pesados e outros poluentes em corpos hídricos pode afetar negativamente a qualidade da água, comprometer ecossistemas aquáticos e colocar em risco a saúde de organismos vivos, incluindo seres humanos. Além disso, a contaminação do solo e lençóis freáticos pode ocorrer por infiltração ou vazamentos, ampliando os danos ambientais a longo prazo. Esses efeitos reforçam a importância de estratégias eficazes de tratamento e gestão de efluentes para reduzir os riscos associados às atividades petrolíferas (Sharma *et al.*, 2024).

Entre as diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes, processos adsorptivos destacam-se como uma alternativa eficiente, de fácil operação e economicamente viável. Essa técnica utiliza o fenômeno físico-químico de adsorção para reter contaminantes na superfície de um material sólido (adsorvente), sendo amplamente empregada na remoção de compostos orgânicos, metais pesados e outros poluentes presentes em águas residuais. A

escolha do adsorvente adequado é fundamental para a eficácia do processo, e materiais com alta área superficial e seletividade têm sido cada vez mais explorados para aplicação em sistemas de tratamento ambiental (Rashid *et al.*, 2021).

Nesse contexto, o carvão ativado tem se destacado como um dos materiais mais eficientes na remoção de contaminantes orgânicos presentes na água produzida, devido à sua elevada área superficial, estrutura porosa e capacidade de adsorção. Seu uso em sistemas de tratamento visa atender aos padrões ambientais estabelecidos por legislações nacionais e internacionais, promovendo a sustentabilidade das operações petrolíferas e a mitigação de impactos ao meio ambiente (Yousef; Qiblawey; El-Naas, 2020).

Além do carvão ativado comercial, existe a possibilidade de modificar carvões ativados, tornando-os capazes de desempenhar múltiplas funções ou atender a objetivos específicos. A exploração de possíveis modificações em sua estrutura pode conferir ao material um novo potencial de aplicação no tratamento de efluentes. Nesse sentido, torna-se relevante investigar como o processo de adsorção com carvão ativado é afetado após sua modificação.

Neste trabalho, será utilizado um carvão ativado modificado com complexo de cobre (II), com o objetivo de promover a adsorção de óleos e graxas (O&G), que estão presentes na composição do principal efluente gerado durante a extração de petróleo. Serão avaliados o potencial adsorptivo do material modificado, dessorção por rotas alcalina e ácida e sua reciclagem de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação da capacidade adsorptiva, da dessorção e reciclagem de um carvão ativado (CA) com complexo de cobre (II) (CuL) na remoção de óleos e graxas (O&G) de um efluente oleoso sintético, modelo para uma água produzida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência do carvão ativado modificado na adsorção de O&G em um efluente líquido oleoso;
- Avaliar rotas de dessorção para o carvão ativado impregnado com CuL;
- Avaliar a capacidade adsorptiva do carvão ativado modificado dessorrido;
- Avaliar a morfologia do carvão ativado modificado após dessorção;
- Avaliar a reciclagem do carvão ativado modificado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS

O petróleo e o gás natural figuram entre os principais pilares do setor energético global, exercendo grande influência sobre a economia mundial ao serem amplamente utilizados como fontes primárias de energia. A cadeia produtiva desses recursos — que inclui extração, processamento, transporte e distribuição — é marcada por elevada complexidade técnica, altos custos operacionais e a necessidade de tecnologias avançadas que garantam eficiência, segurança e precisão em todas as etapas (Burclaff, 2021).

O uso do petróleo e do gás natural remonta a milhares de anos, com registros de aplicação em lâmpadas e como material de construção. Os primeiros poços de petróleo conhecidos foram perfurados na China, no ano de 347 d.C. Em 1847, o químico James Young observou uma infiltração natural de petróleo em uma mina de carvão na cidade de Riddings (Ali, 2019). A partir dessa infiltração, Young conseguiu destilar dois tipos de óleo: um leve, apropriado para iluminação, e outro mais espesso, adequado para lubrificação. Esse feito marca o início da história moderna da indústria do petróleo e gás (Ali, 2019).

A partir do final do século XVIII e ao longo do século XIX, começaram a se consolidar as grandes companhias petrolíferas que, ainda hoje, exercem forte domínio sobre o mercado global de energia (Ali, 2019). O avanço nas técnicas de extração e refino, somado ao crescimento da demanda gerado pela industrialização e pelos progressos tecnológicos, transformou o petróleo e o gás natural em recursos de importância estratégica. Nesse contexto, países como Estados Unidos e Rússia assumiram protagonismo na indústria, seguidos, em diferentes momentos históricos, por outras nações com grande potencial produtivo, como Canadá, México, Irã, Trinidad e Tobago, Arábia Saudita e Venezuela, ao longo dos séculos XIX e XX (BURCLAFF, [s.d.]).

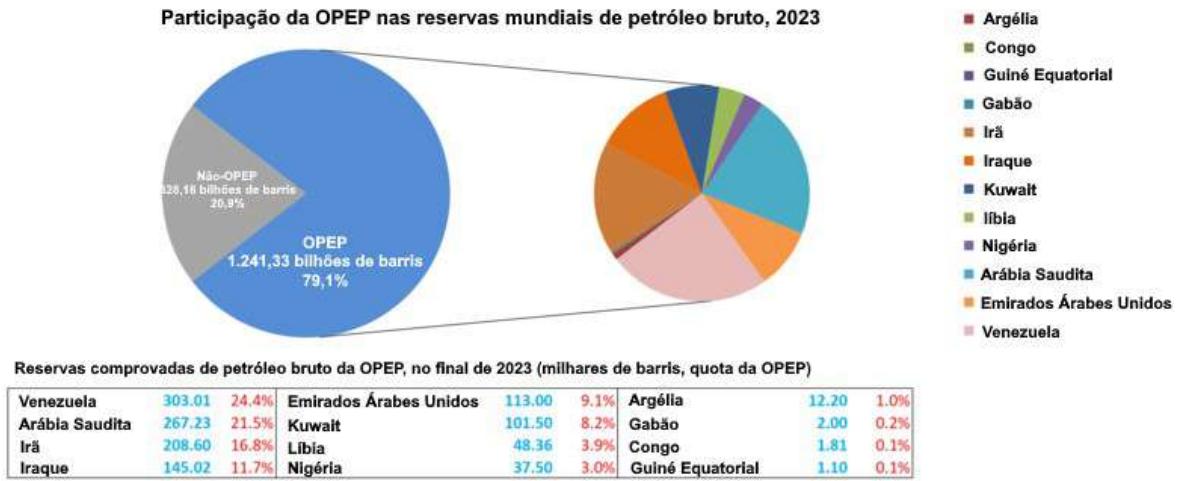
A partir da década de 1950, o controle sobre a produção e os preços do petróleo começa a passar das grandes corporações petrolíferas e países consumidores para as nações produtoras (“History of Oil - A Timeline of the Modern Oil Industry”, [s.d.]). Governos no Oriente Médio e na América do Sul, passaram a ver as companhias petrolíferas integradas como representantes dos interesses estrangeiros. Por motivos geopolíticos e econômicos, os líderes desses países começaram a reivindicar soberania sobre os recursos naturais em seus territórios, buscando controlar tanto a produção quanto a riqueza gerada pela indústria do petróleo (“History of Oil - A Timeline of the Modern Oil Industry”, [s.d.]).

Em 1997, a empresa Mitchell Energy realizou a primeira aplicação bem-sucedida do fraturamento hidráulico (*slickwater fracking*). O fraturamento hidráulico, ou *fracking*, é um processo que consiste na injeção de água, aditivos químicos e areia em poços, com o objetivo de fraturar formações rochosas — como o xisto — e permitir a liberação de hidrocarbonetos. Essa técnica reduziu significativamente o custo de produção, resultando em um grande aumento na extração de petróleo e gás na América do Norte (“History of Oil - A Timeline of the Modern Oil Industry”, [s.d.]). Ao longo da década seguinte, a tecnologia foi aprimorada, especialmente com a incorporação da perfuração horizontal. A combinação dessas inovações, aliada à desaceleração econômica global no mesmo período, provocou uma redução drástica nos preços do gás natural nos Estados Unidos — de mais de US\$ 13,00 por mmBtu em 2008 para menos de US\$ 2,00 em 2012 (“History of Oil - A Timeline of the Modern Oil Industry”, [s.d.]).

Uma das formas de mensurar o potencial petrolífero de uma região é por meio das reservas de petróleo registradas. Essas reservas referem-se à estimativa da quantidade de petróleo bruto existente em áreas economicamente exploráveis, com viabilidade técnica e financeira para extração. Por outro lado, reservatórios localizados em profundidades inacessíveis ou que não apresentam viabilidade econômica não são contabilizados como parte das reservas ativas de um país (Chen, 2019).

De acordo com estimativas recentes, 79,1% das reservas comprovadas de petróleo bruto no mundo, correspondentes a aproximadamente 1.241,33 bilhões de barris, estão localizadas em países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). A maior parte dessas reservas encontra-se no Oriente Médio, representando 67,3% do total das reservas da OPEP (OPEP, 2024). A Figura 1 apresenta a distribuição das reservas provadas de petróleo no ano de 2023, para os países membros da OPEP e não-membros.

Figura 1 – Participação da OPEP nas reservas mundiais de petróleo bruto, 2023

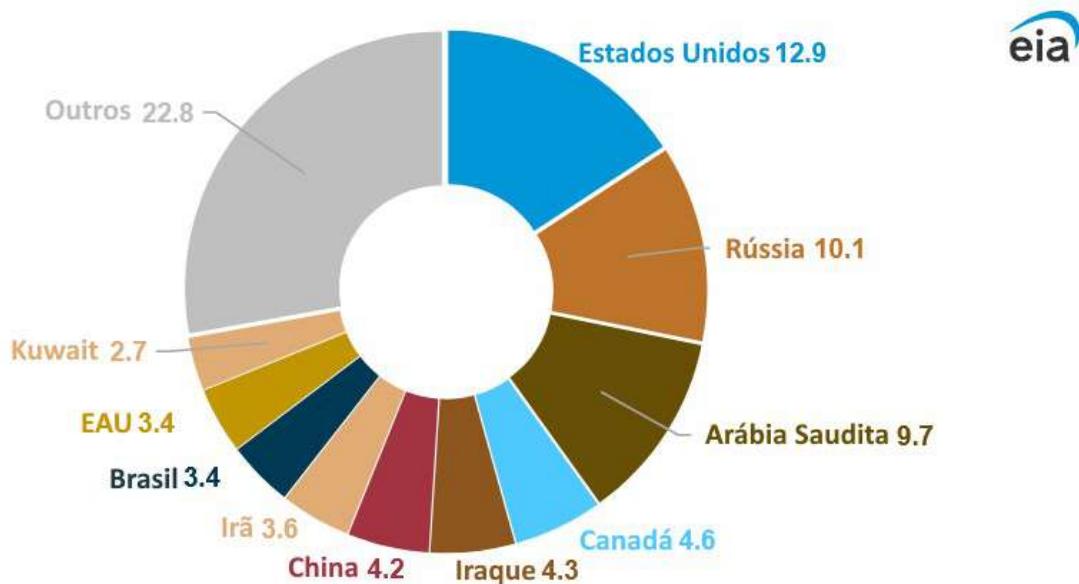


Fonte: adaptado de OPEC, 2024 .

Conforme é possível observar na Figura 1, no ano de 2023, os Estados Unidos, a Rússia e a Arábia Saudita foram responsáveis por aproximadamente 40% da produção global de petróleo, o equivalente a 32,8 milhões de barris por dia. A posição de maior produtor entre eles variou ao longo das últimas cinco décadas. Para efeito de comparação, os três países seguintes em volume de produção — Canadá, Iraque e China — produziram, juntos, 13,1 milhões de barris por dia em 2023, volume apenas ligeiramente superior ao registrado individualmente pelos Estados Unidos (Kreil, 2024).

A Figura 2 apresenta os dados de produção de petróleo bruto e condensado por país em 2023, evidenciando a distribuição geográfica da atividade petrolífera mundial.

Figura 2 – Produção global de petróleo bruto e condensado em 2023 por países selecionados.



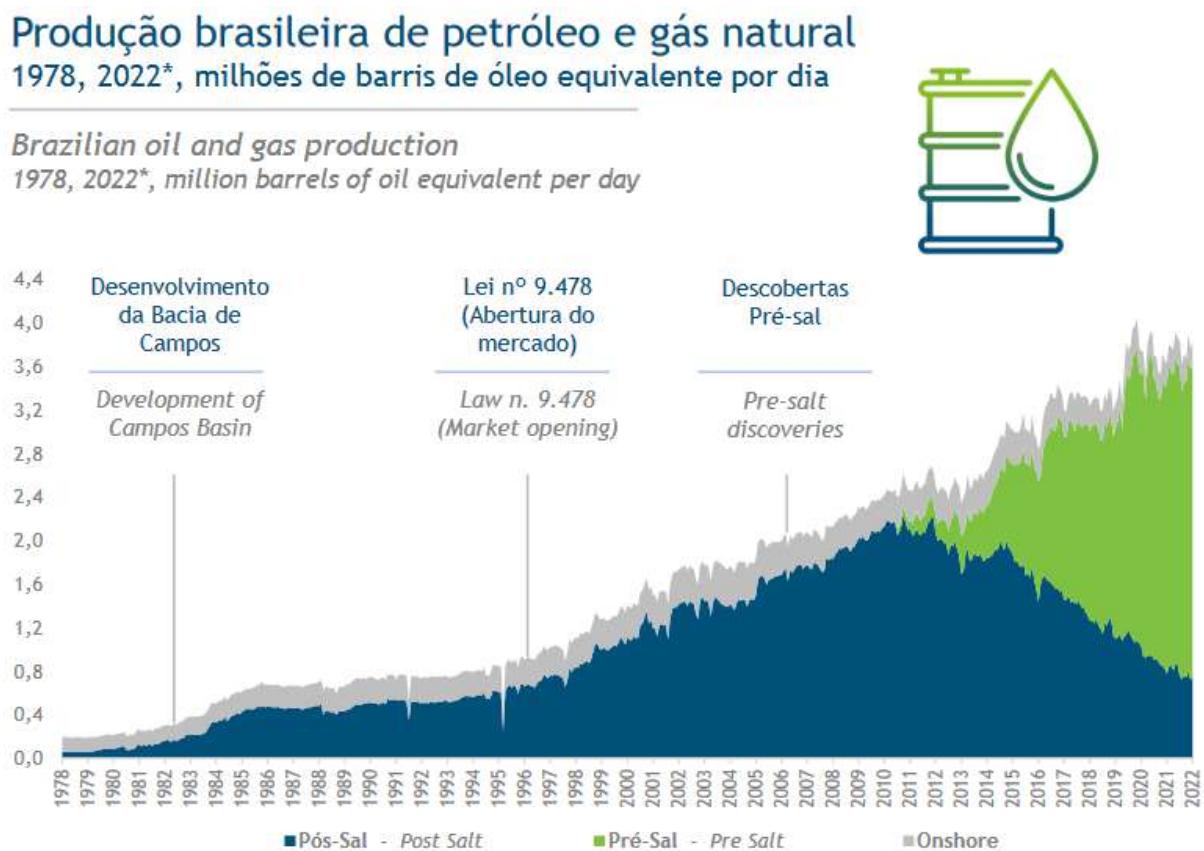
Fonte: adaptado de Kreil, 2024.

No Brasil, a indústria de petróleo e gás desempenha um papel estratégico, não apenas por sua relevância energética, mas também pelos benefícios socioeconômicos que proporciona, como a atração de investimentos, a geração de empregos e o aumento da arrecadação pública. O setor representa cerca de 10% do Produto Interno Bruto (PIB) industrial do país e continuará contribuindo para o crescimento econômico, impulsionado por investimentos previstos na ordem de US\$ 180 bilhões em atividades de exploração e produção, no período de 2022 a 2031 (“PANORAMA GERAL DO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS: UMA AGENDA PARA O FUTURO”, [s.d.]).

Segundo o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2023, publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Brasil ocupou a nona posição mundial em produção de petróleo, após registrar um crescimento de 3,9% no volume produzido. Esse desempenho resultou em uma média de 3,1 milhões de barris por dia, o que corresponde a 3,3% da produção mundial (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2023, 2023). É relevante destacar que, nos dados da BP (*Energy Institute*), considera-se também a produção de líquidos de gás natural (LGN) no cálculo total da produção petrolífera (“PANORAMA GERAL DO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS: UMA AGENDA PARA O FUTURO”, [s.d.]).

A Figura 3 apresenta a evolução da produção brasileira de petróleo e gás natural entre 1978 e 2022, evidenciando o crescimento do setor ao longo das últimas décadas.

Figura 3 – Produção brasileira de petróleo e gás natural, 1978 – 2022.



Fonte: IBP, 2022.

3.2 ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

As reservas de petróleo são compostas, normalmente, por água, óleo, gás, além de impurezas e contaminantes. Água de produção, ou água produzida (AP), é toda a água resultante do processo de extração de petróleo, composta pela água de formação e, na maioria das vezes, pela água de injeção, utilizada como método de recuperação secundário. À medida que os campos petrolíferos do mundo amadurecem, há um aumento no volume de AP, uma vez que esta é o principal resíduo associado ao setor de petróleo e gás (Silva, 2020).

A água presente nos reservatórios é conhecida como água de formação, a qual geralmente contém diversos compostos orgânicos dispersos ou dissolvidos, entre eles óleos e graxas (O&G). Além disso, as águas de formação, geralmente, contêm elevados teores de sólidos dissolvidos, principalmente cloreto de sódio (NaCl) (Akstinat, 2019).

A injeção de água é uma técnica de recuperação secundária de petróleo, que consiste em suplementar a energia do reservatório por meio da introdução de água em poços injetores. Ao longo do processo de produção, a pressão do reservatório tende a diminuir, o que reduz a quantidade de petróleo recuperável até que a produção se torna inviável. A injeção de água visa restaurar a pressão do reservatório e aumentar significativamente seu potencial de exploração (Cintra; Iana, 2025).

É comum que a água injetada seja água do mar previamente tratada, livre de sólidos não dissolvidos, quimicamente estável e isenta de contaminantes (Cintra; Iana, 2025). Ao final do processo, a água injetada compõe a AP, juntamente com a água originalmente presente no reservatório. Dessa forma, é fundamental que o fluido utilizado na injeção seja devidamente caracterizado e tratado, a fim de evitar problemas durante e após a extração.

O conhecimento básico da física e química das águas subterrâneas é essencial para engenheiros de petróleo, uma vez que muitos desafios na exploração e produção estão relacionados às características dessas águas e à interação com o petróleo (Leil; Mezweghy; Haman, 2022). Os cátions dissolvidos mais comuns encontrados nas águas de campos petrolíferos (águas de formação) são os íons sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}); ocasionalmente, potássio (K^+), bário (Ba^{2+}), lítio (Li^+), ferrosos (Fe^{2+}) e estrôncio (Sr^{2+}) também estão presentes. Os ânions predominantes incluem cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), enquanto carbonato (CO_3^{2-}), nitrato (NO_3^-), brometo (Br^-), iodeto (I^-), borato (BO_3^{3-}) e sulfeto (S^{2-}) aparecem frequentemente em menores concentrações (Leil; Mezweghy; Haman, 2022). Na Tabela 1, podemos observar valores típicos de íons comuns em águas de formação de petróleo. Valores equivalentes (ou massa equivalente) de uma substância é uma quantidade teórica que representa a capacidade daquela substância de reagir ou substituir outra em uma reação química. É obtido pela massa molar dividida pela carga do íon.

Tabela 1 – Exemplo de valores equivalentes compostos de íons comuns em água de formaçāo de petróleo.

No.	Íon positivo	Valores equivalentes compostos.	No.	Íon Negativo	Valores equivalentes compostos.
1	Ba^{2+}	68,7	1	CO_3^{2-}	30,0
2	Ca^{2+}	20,0	2	HCO_3^-	61,0
3	H^+	1,0	3	Cl^-	35,3
4	Fe^{3+}	27,9	4	OH^-	17,0
5	Fe^{2+}	18,6	5	O^{2-}	8,0
6	Mg^{2+}	12,2	6	SO_4^{2-}	48,0
7	Na^+	23,0	7	S^{2-}	16,0
8	Sr^{2+}	43,8	8	SO_3^{2-}	40,0

Fonte: adaptado de Leil; Mezweghy; Haman, 2022.

3.3 LEGISLAÇÃO

Água produzida gera um grande volume de efluente altamente salino, frequentemente contaminado com compostos tóxicos, metais e elementos radioativos de ocorrência natural. Os principais impactos são a poluição química, a toxicidade nos ecossistemas aquáticos e terrestres, a perda de biodiversidade e os riscos à saúde pública (Lusweti *et al.*, 2022). A gestão eficaz exige tratamento na fonte, reúso responsável, injeção adequada e regulação robusta para proteger o meio ambiente e a população (Lusweti *et al.*, 2022). Logo existem leis que restringem o descarte desta água em corpos marinhos sem a devida adequação. No Brasil, o órgão que estabelece as normas para o descarte da AP é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Segundo o CONAMA, um nível mínimo de tratamento é necessário para que resíduos potencialmente poluidores possam ser despejados em corpos receptores. O principal instrumento normativo federal a respeito de lançamento de efluentes atualmente em vigor é a Resolução CONAMA nº 430/2011. Esta Resolução estabelece os parâmetros necessários para que um efluente esteja apto a ser despejado assim como a quantidade máxima de determinado

poluente que o corpo hídrico pode receber (BRASIL, 2011). Segundo a Resolução, para que possa ser devidamente descartado em um corpo receptor, o efluente deve apresentar pH em torno de 5 a 9, temperatura inferior a 40°C, até 1 mL/L de materiais sedimentáveis, óleos minerais até 20 mg/L, óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L, ausência de materiais flutuantes e remoção mínima de 60% da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (BRASIL, 2011).

Para as condições de despejo da AP especificamente, foi estabelecida em 2007 a Resolução CONAMA nº 393. O descarte de água produzida por plataformas de petróleo deve seguir rigorosos critérios ambientais, conforme estabelecido pela legislação vigente. A concentração de O&G presente nessa água não pode exceder a média aritmética simples mensal de 29 mg/L, sendo permitido um valor máximo diário de até 42 mg/L. A determinação dessa concentração deve ser realizada por meio do método gravimétrico, conforme especificado no art. 5º da Resolução aplicável (BRASIL, 2007).

Para as plataformas localizadas a menos de doze milhas náuticas da costa, o descarte de AP e suas condições deverão ser previamente autorizados pelo órgão ambiental competente. Essa autorização será baseada na análise de um estudo de dispersão elaborado pelo empreendedor, sendo que, preferencialmente, deverá ser adotada a política de vazão zero para essas unidades. Adicionalmente, é estritamente proibido o descarte de AP em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação, bem como a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis, visando a proteção de ecossistemas vulneráveis (BRASIL, 2007).

As operadoras das plataformas são obrigadas a realizar monitoramentos semestrais da água produzida destinada ao descarte, com o objetivo de avaliar a presença e concentração de diversos parâmetros. Entre os compostos inorgânicos monitorados estão: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio e zinco. Também é obrigatória a análise de radioisótopos, especificamente rádio-226 e rádio-228.

Quanto aos compostos orgânicos, devem ser verificados os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), fenóis, além da avaliação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) por meio de perfil cromatográfico. Outro parâmetro importante é a toxicidade crônica da água produzida, que deve ser avaliada por método ecotoxicológico padronizado com o uso de organismos marinhos. Por fim, o monitoramento deve incluir também parâmetros complementares, como carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total (BRASIL, 2007).

Embora o descarte em corpos receptores ainda seja a forma mais comum de destinação da AP, o reúso surge como uma alternativa ambientalmente mais sustentável (Sousa, 2018). Dentre as possibilidades de reúso, a mais recomendada é a reinjeção da AP tratada nos próprios poços de produção, prática que contribui para a manutenção da pressão do reservatório e a recuperação secundária de petróleo (Sousa, 2018).

No entanto, para que a reinjeção seja viável, é necessário que a água produzida atenda a parâmetros de qualidade rigorosos, especialmente quanto ao teor de óleo e graxas, que deve ser inferior a 5 mg/L, e quanto aos sólidos dissolvidos totais, que devem estar abaixo de 10 mg/L (Purnima *et al.*, 2023). Esses limites visam evitar a obstrução dos poros da formação rochosa, o que comprometeria a eficiência da reinjeção e a integridade do reservatório. Assim, o tratamento da água produzida para reúso exige um nível de rigor técnico ainda mais elevado do que aquele aplicado para fins de descarte (Guimarães *et al.*, 2023).

Quando devidamente tratada, a água produzida não apenas pode ser reutilizada na própria indústria de óleo e gás, mas também em diversas outras aplicações, como irrigação agrícola, abeberamento de animais, recarga de aquíferos e usos industriais variados, contribuindo para a economia circular e para a redução da pressão sobre fontes hídricas convencionais (Guimarães *et al.*, 2023).

3.4 ADSORÇÃO

3.4.1 Fundamentos

“Adsorção” é um termo que foi primeiramente usado pelo físico alemão Heinrich Kayser para descrever um fenômeno físico-químico que consiste na migração e acúmulo de íons ou moléculas de um líquido ou gás para a interface de um material (Helmi, 2024). A operação unitária de separação por adsorção visa tirar vantagem da tendência que certos componentes têm de se aderir a uma superfície sólida. Para esta operação unitária, o sólido é chamado de adsorvente e o soluto, que é separado da fase líquida, é chamado de adsorvato. Este mecanismo é bastante usado no tratamento de efluentes por sua alta capacidade de reduzir o teor de soluto em uma solução.

Geralmente, a capacidade de adsorção de um adsorvente aumenta conforme sua porosidade. Os adsorventes comerciais tendem a ter uma área de superfície porosa alta, podendo ir de 100 até 1200 m²/g (Gabelman, 2017). Outro fator importante para a adsorção é

a interação do adsorvato com o adsorvente que pode ser influenciada pelo tamanho e forma das partículas do soluto, temperatura, entre outros. A adsorção pode ocorrer com ou sem a formação de ligações químicas. Na adsorção física, a interação adsorvente-adsorvato é realizada por forças do tipo van der Waals ou interações hidrofóbicas com energias de ligação que variam de 10 a 70 kJ/mol, energia suficiente para que a adsorção ocorra, porém não o suficiente para impedir a regeneração por remoção de moléculas adsorvidas (Gabelman, 2017).

3.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos que descrevem a relação entre a quantidade de uma substância adsorvida por um sólido e sua concentração no meio (ou pressão, no caso de gases). Elas são amplamente utilizadas para caracterizar materiais adsorventes, avaliar sua capacidade de remoção de contaminantes e compreender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção (Majt *et al.*, 2021).

No contexto do tratamento de águas, especialmente para remoção de poluentes como corantes, metais pesados e compostos orgânicos, o carvão ativado é amplamente utilizado devido à sua elevada área superficial e porosidade. As isotermas de adsorção permitem entender como esses contaminantes se comportam em contato com o adsorvente e qual a eficiência do processo em diferentes condições.

A escolha do modelo de isoterma adequada permite inferir se a superfície do adsorvente é homogênea ou heterogênea, se há formação de camadas múltiplas ou apenas uma monocamada, e qual o tipo de interação predominante (física ou química). Dentre os modelos mais utilizados destacam-se as isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Proposta por Langmuir (1918), essa isoterma assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e energeticamente equivalentes na superfície do adsorvente, formando uma monocamada. Considera ainda que não há interações entre as moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir (equação 1.1) relaciona a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), a capacidade de adsorção máxima ($q_{\text{máx}}$), a constante de Langmuir (K_L), a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e).

$$q_e = (q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad 1.1$$

Este modelo é frequentemente aplicado para representar a adsorção de contaminantes por adsorventes como o carvão ativado, quando se observa uma tendência à saturação da superfície, indicando uma capacidade limitada de adsorção (Majt *et al.*, 2021). É importante salientar que a isoterma de Langmuir foi idealizada pensando na adsorção de gás em superfícies sólidas. Entretanto, essa equação é amplamente utilizada em sistemas envolvendo fase líquida.

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico desenvolvido em 1906, adequado para superfícies heterogêneas e processos de adsorção *multilayer*. O modelo de Freundlich (equação 1.2) relaciona q_e , constante de Freundlich (K_F), C_e e intensidade de adsorção ($1/n$).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad 1.2$$

Este modelo é especialmente útil para representar a adsorção em adsorventes como o carvão ativado, cuja superfície apresenta uma distribuição heterogênea de poros e sítios ativos (Majt *et al.*, 2021).

3.4.2.3 Outras isotermas

Além dos modelos já mencionados, destaca-se também o modelo de Temkin, ainda que menos conhecido, por sua relevância nos estudos de processos adsorptivos. Esse modelo considera um mecanismo de adsorção em multicamadas, desconsidera as extremidades de concentração muito altas ou muito baixas e, diferente dos modelos clássicos como Langmuir e Freundlich, a isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção (entalpia de adsorção) diminui linearmente com o aumento da cobertura da superfície, devido às interações entre moléculas adsorvidas. (Majt *et al.*, 2021). Também pode-se mencionar o modelo de Henry, o modelo mais simples e básico de adsorção, aplicável para baixas quantidades de adsorvato (Majt *et al.*, 2021).

Modelo de Tenkin

$$q_e = (R \cdot T/b) \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad 1.3$$

Modelo de Henry

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad 1.4$$

Materiais adsorventes apresentam diversas propriedades que influenciam sua capacidade adsorptiva. Dentre elas, destaca-se a heterogeneidade superficial, que está relacionada à variação das propriedades químicas e físicas dos sítios ativos de adsorção. Outro fator relevante é o número de camadas formadas durante o processo, o qual contribui para a compreensão do modo como as moléculas do adsorvato se ligam à superfície do adsorvente (Foo; Hameed, 2010). Tais características podem ser investigadas por meio de diferentes modelos de isotermas de adsorção.

A Tabela 2 apresenta um resumo comparativo das principais características entre os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Henry.

Tabela 2 – Comparaçāo entre os modelos das isotermas.

MODELO	TIPO DE SUPERFÍCIE	CAMADA	INTERAÇĀOES CONSIDERADAS?	TIPO DE MODELO
LANGMUIR	Homogēnea	Monocamada	Não	Teórico
FREUNDLICH	Heterogēnea	Multicamadas	Implícitas	Empírico
TEMKIN	Moderadamente heterogēnea	Multicamadas	Sim (energia decrescente)	Semiempírico
HENRY	Homogēnea/ideal	Monocamada	Não	Linear/Ideal

Fonte: adaptado de Foo; Hameed, 2010 e Majd *et al.*, 2021.

3.4.3 Adsorção com carvão ativado aplicada ao tratamento de água produzida

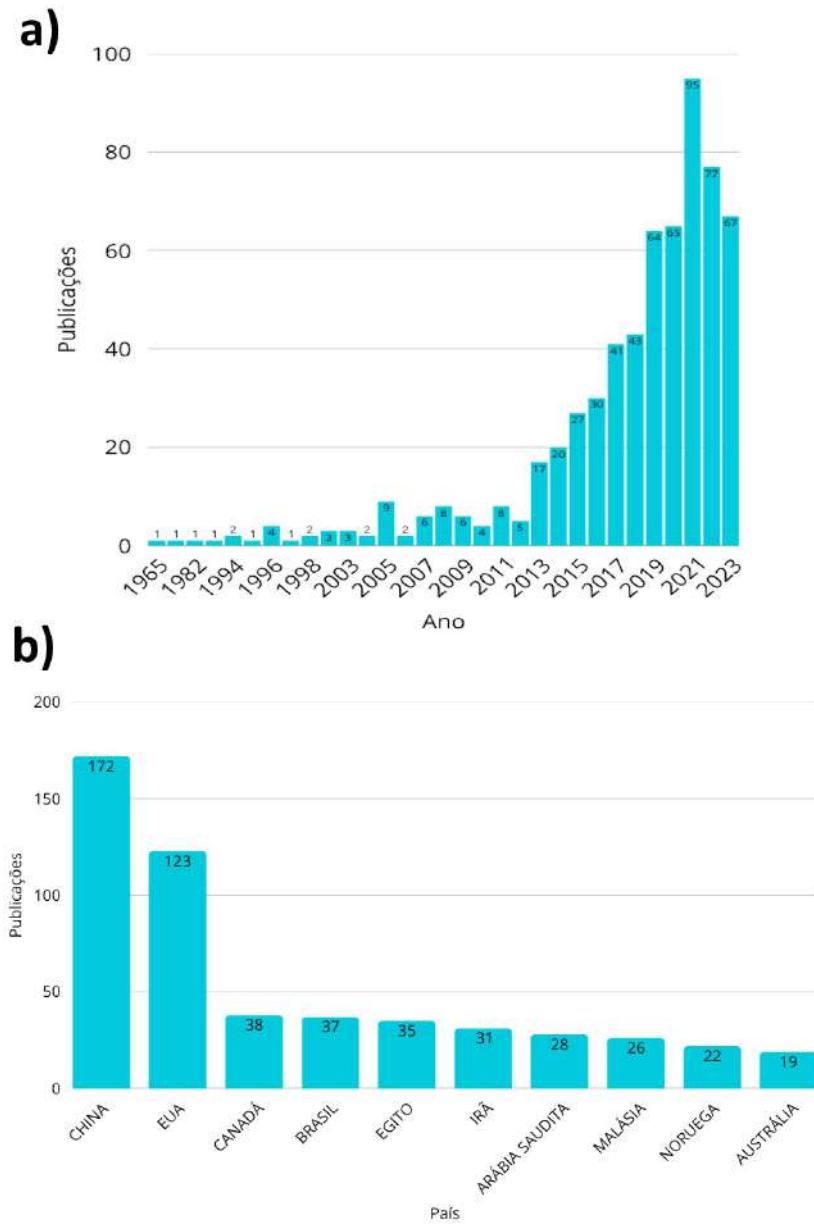
De forma a verificar tendências gerais de pesquisas sobre adsorção aplicada ao tratamento de água produzida, foi realizada uma busca na base de dados *Web of Science*. A pesquisa foi focada em artigos relevantes, abrangendo publicações desde o ano mais antigo disponível até o ano de 2023.

Na primeira etapa da busca, foram empregados operadores booleanos (OR e/ou AND) em conjunto com algumas palavras-chave da seguinte maneira: (“oily effluent” OR “refinery effluent” OR “oilfield water” OR “produced water”) AND (“adsorption” OR “activated carbon” OR “activated charcoal”), para obter resultados relacionados à temática de água de produção e vinculados ao processo de adsorção em carvão ativado.

Na segunda etapa, foi realizada uma busca mais específica, modificando a parte da busca vinculada ao processo de adsorção em carvão ativado da seguinte maneira: “*adsorption*” AND (“*activated carbon*” OR “*activated charcoal*”), com o objetivo de refinar os resultados exclusivamente para estudos que envolvem adsorção em carvão ativado. As buscas foram realizadas no mês de dezembro de 2024.

O objetivo da análise realizada por meio da base de dados foi identificar o panorama das publicações sobre tratamento de AP ao longo dos anos, bem como sua relevância em contextos relacionados ao escopo deste trabalho. A partir da primeira busca, foram identificados 616 artigos. Esses dados foram analisados quanto à distribuição temporal das publicações e à contribuição por país, cujos resultados encontram-se representados graficamente na Figura 4.

Figura 4 - a) Evolução das publicações ao longo dos anos sobre o tratamento de AP; b) Os 10 países com maior número de artigos publicados.



A análise do gráfico de progressão temporal revela um crescimento constante no número de publicações, principalmente a partir do ano de 2013. Tal tendência pode ser associada ao aumento do volume de produção de petróleo e, consequentemente, ao crescimento da quantidade de água produzida (ANP, 2024). Esse cenário impulsiona a busca por novas tecnologias de tratamento, visando tanto o descarte quanto a reutilização desse efluente.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no ano de 2014 houve um aumento significativo nas reservas de petróleo do Brasil, impulsionado pela descoberta de novos campos em águas profundas (*offshore*) (ANP, 2024).

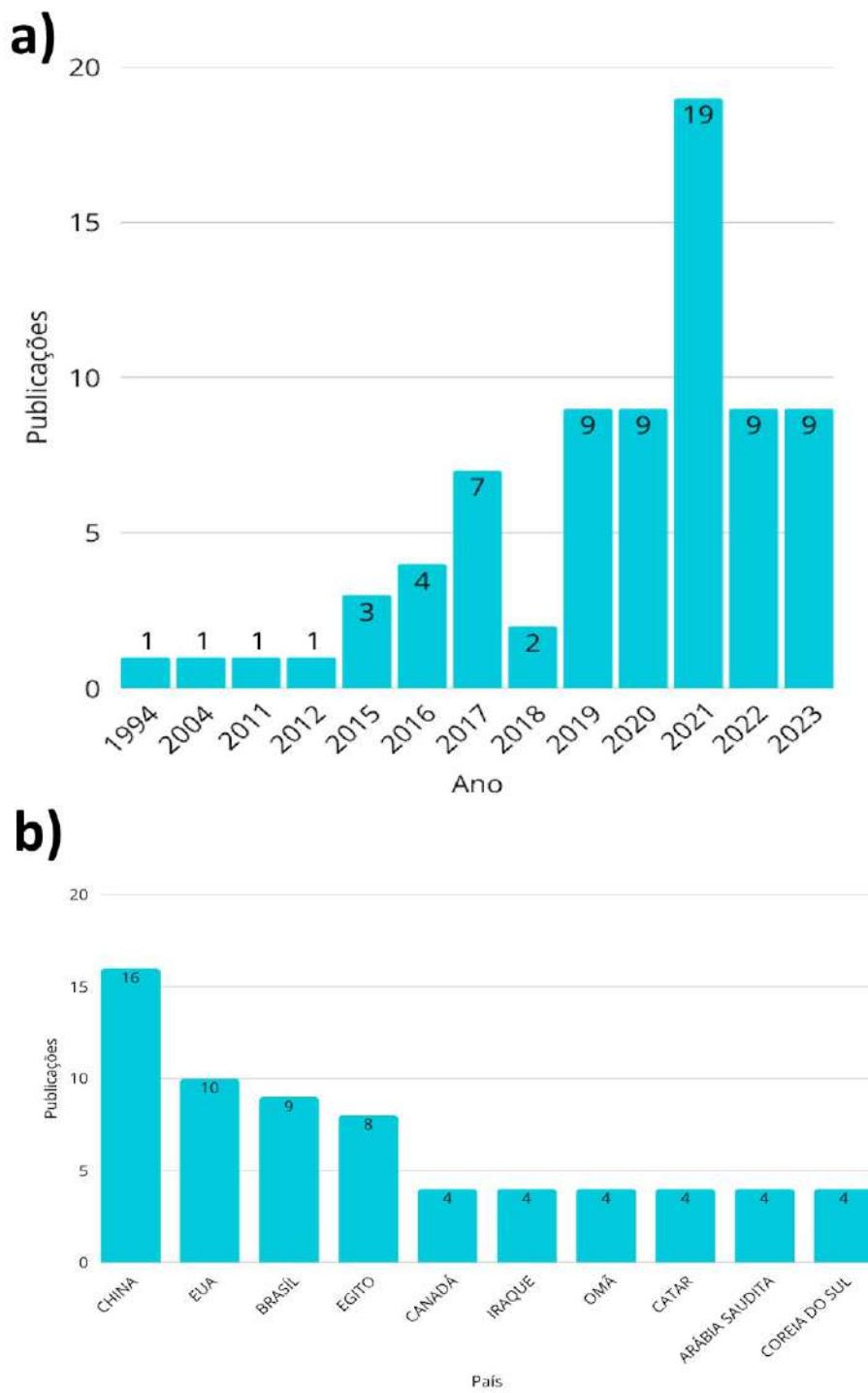
O artigo mais antigo identificado na busca foi publicado em 1º de janeiro de 1965 por Wallman *et al.* (1965). No referido estudo, foi investigada a composição esperada de subsistemas de desumidificação e sistemas de lavagem de água utilizando multifiltros contendo carvão ativado, resina de troca iônica e outros elementos filtrantes. Os multifiltros foram projetados, testados e apresentaram elevada eficiência de recuperação: 99,5% para o sistema de desumidificação e 99,0% para a água de lavagem, ambos atendendo aos critérios de qualidade de água exigidos.

No que se refere à contribuição por países, a China destaca-se como o principal agente de produção científica, conforme apresentado na Figura 4(b), com 27,9% do total de artigos. Esse resultado pode ser parcialmente explicado pela rigidez das normas ambientais chinesas em relação aos limites de descarga de efluentes, mais severas do que aquelas adotadas por muitos outros países (Chen *et al.*, 2021; Abdel-Shafy *et al.*, 2020).

Na sequência, os Estados Unidos aparecem como o segundo maior contribuinte, sendo atualmente o país com a maior produção de petróleo no mundo (U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2024). O Canadá e o Brasil ocupam, respectivamente, a terceira e a quarta posição, com participação bastante próxima. Ressalta-se que, de acordo com os dados levantados, o Brasil é o único representante da América do Sul entre os dez países com maior contribuição científica sobre o tema.

Na segunda busca realizada, voltada especificamente para estudos sobre adsorção em carvão ativado, foram identificados 75 artigos. Estes também foram submetidos à mesma metodologia de análise da primeira busca, resultando nos gráficos apresentados na Figura 5.

Figura 5 - a) Evolução das publicações ao longo dos anos sobre tratamento de AP por adsorção em carvão ativado; b) Os 10 países com maior número de artigos publicados.



Os novos gráficos obtidos apresentam tendências semelhantes às observadas anteriormente, com destaque para o Brasil, que, nesta análise, figura como o terceiro país com maior relevância científica na área, posicionando-se à frente do Egito e do Canadá.

O artigo mais recente identificado na segunda etapa da pesquisa, relacionado ao tema de tratamento de AP por meio de CA, foi publicado por Dawery *et al.* (2023). O estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso de carvão ativado produzido a partir de lodo de esgoto, utilizando ativação química com soluções 1 M de NaOH, KOH e ZnCl₂, para o tratamento de água produzida. Os resultados indicaram que o material obtido apresentou eficiência de remoção de até 99,5% mostrando o quanto eficaz a adsorção por carvão ativado pode ser como forma de tratamento de efluentes.

Neste projeto, foi realizada uma avaliação da eficiência de adsorção de óleo e graxa (O&G) por carvão ativado modificado. Embora a água produzida (AP) contenha, além de O&G, outros componentes como aditivos químicos e sais, este estudo teve como foco exclusivo a remoção de O&G. Por esse motivo, a emulsão sintetizada foi composta unicamente por uma solução contendo água e óleo. Adicionalmente, foram empregados métodos de caracterização para analisar a superfície do adsorvente, uma vez que é nessa região que ocorrem os fenômenos de adsorção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E INSUMOS

O salicililsaldeído ($C_7H_6O_2$, $\geq 98,00\%$) e a etanolamina (C_2H_7NO , $\geq 99,00\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Rio de Janeiro, Brasil). O metanol (MeOH, CH_3OH , $\geq 99,80\%$) e o acetato de cobre (II) monohidratado ($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, $\geq 98,00\%$) foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). O carvão ativado utilizado foi do tipo em pó, de origem vegetal (Carbomafra C-117), fornecido pela Indústrias Químicas Carbomafra (Curitiba, Brasil). O hidróxido de sódio (NaOH) foi adquirido da Isofar (Rio de Janeiro, Brasil), e o ácido clorídrico (HCl) foi adquirido da Biograde (São Paulo) (SILVA *et al.*, 2025). O n-hexano (99%) foi adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda. (São Paulo, Brasil). Óleo proveniente de uma unidade de produção de petróleo *offshore* brasileira ($28^\circ API$).

Todos os reagentes foram utilizados sem etapas prévias de purificação, e todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

4.2 PREPARO DA EMULSÃO

A emulsão foi preparada conforme reportado por Guimarães *et al.* (2023), com modificações. Adicionou-se água deionizada em um bêquer, o qual foi aquecido em uma placa de aquecimento até atingir a temperatura de $60^\circ C$. Em seguida, algumas gotas de um óleo, proveniente de uma unidade de produção de petróleo *offshore* brasileira ($28^\circ API$), foram adicionadas à água aquecida. Utilizou-se, então, um homogeneizador Turrax IKA T25 Ultra-Turrax, disponível no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LABTARE), da UFRJ, para a agitação contínua da mistura de água e óleo a 15.000 rpm, realizada por aproximadamente 20 a 30 minutos.

Após a obtenção da emulsão óleo em água (o/a), uma alíquota de 100 mL foi analisada quanto ao seu teor de O&G. A análise foi conduzida utilizando-se n-hexano (99%) para a extração do óleo, seguida de leitura em espectrofotômetro UV (300 nm) (Silva *et al.*, 2025). As emulsões utilizadas apresentavam teor de O&G de 100 mg/L. A Figura 6 ilustra a preparação da emulsão utilizando o equipamento Turrax.

Figura 6 – Sistema utilizado no preparo das emulsões.

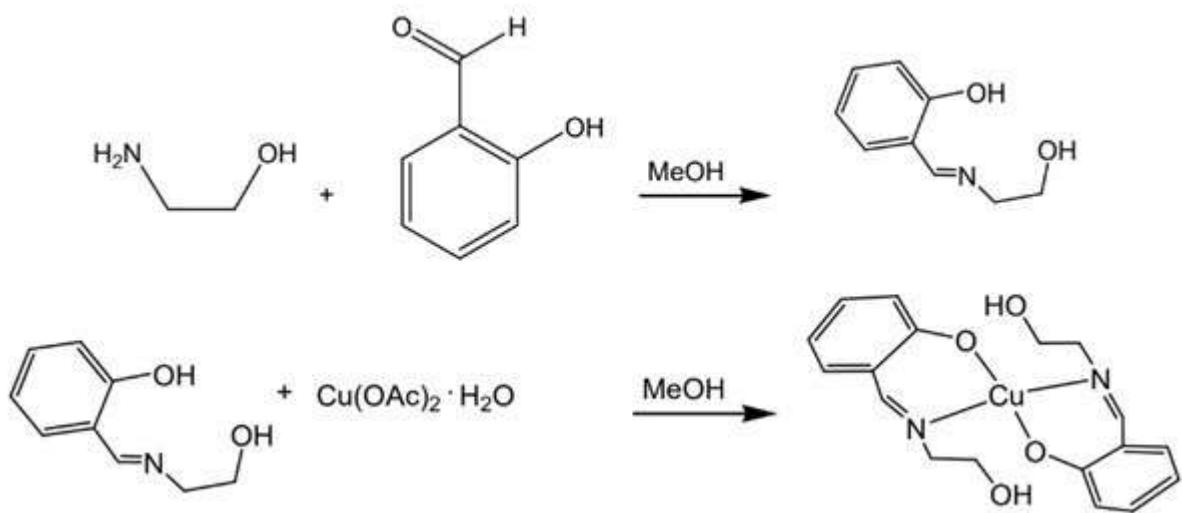


4.3 OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO CONTENDO COMPLEXO DE COBRE (II)

Diferentemente do carvão ativado comercial (CA), comumente utilizado no tratamento de águas contaminadas em processos de adsorção, este trabalho emprega um CA modificado. Essa modificação consiste em um CA impregnado com um complexo de cobre (II) (CuL) à superfície do carvão ativado.

Tanto a etapa de síntese do complexo de cobre e sua impregnação ao CA seguem a metodologia descrita por Silva *et al.* (2025). Inicialmente, CuL foi obtido a partir da adição de uma solução metanólica de Cu(OAc)₂.H₂O a um ligante (L) sintetizado anteriormente a partir da reação equimolar de salicilaldeído com etanolamina em metanol sob agitação magnética por 120 min. Cu(OAc)₂.H₂O reage com o L com estequiometria de reação 1:2. O resultado foi a formação de uma solução verde-escura, que foi mantida em agitação por mais 120 min após sua obtenção. Após filtrar a solução, foi obtido o complexo [Bis-N-(2-hidroxietil)licilaldiminato] cobre(II), na forma de cristais de verde-oliva com um rendimento de 90% (Silva *et al.*, 2025). A Figura 7 mostra um esquema da síntese do CuL.

Figura 7 – Esquema da síntese do CuL.



Fonte: Silva (2021).

O CA é impregnado em um bêquer de 1000 mL, contendo um volume útil de 400 mL, e mantido sob agitação mecânica a 60 °C. A massa de CuL adicionada ao bêquer é igual à do CA, mantendo-se uma proporção CA:CuL de 1:1. Após aproximadamente 10 h de impregnação, são adicionados 100 mL de uma solução de NaOH a 5 mol/L ao material. Em seguida, o CA/CuL é filtrado, lavado com água deionizada até atingir pH neutro e seco por 24 horas a 60 °C.

4.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Com o objetivo de avaliar a eficiência de adsorção do CA/CuL, foram realizados experimentos em escala de bancada para testar a capacidade da superfície do material em adsorver O&G presente na emulsão sintética previamente descrita.

Os experimentos tiveram início com a adição de uma massa de CA/CuL em um Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionaram-se 200 mL da emulsão contendo 100 mg/L de teor de O&G. A mistura foi colocada em uma mesa agitadora e mantida sob agitação constante por 2 h, à frequência de 200 rpm, em temperatura ambiente, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção, conforme relatado por Silva *et al.* (2025).

Após o período de agitação, os O&G foram extraídos com n-hexano (99%) para posterior análise do O&G. O CA/CuL recuperado foi armazenado para futura caracterização. Esse procedimento foi realizado em triplicata e repetido diversas vezes, variando-se a massa

de adsorvente (0,01, 0,02, 0,04, 0,06 g), a fim de avaliar experimentalmente a influência da quantidade de material na eficiência de adsorção.

A eficiência de adsorção foi calculada com base na comparação entre a concentração O&G inicial ($O\&G_i$) e de O&G final ($O\&G_f$), de acordo com a seguinte equação (1.3).

$$\text{Adsorção (\%)} = ((O\&G_i - O\&G_f)/O\&G_i) \times 100 \quad 1.5$$

Para o estudo da dessorção do material, foram consideradas duas rotas, com base no trabalho de Manojkumar *et al.* (2024): uma rota alcalina, utilizando NaOH 0,01 M (pH ~11,5) e NaOH 1,0 M (pH ~13,5), e uma rota ácida, com HCl 0,01 M (pH ~1,7) e HCl 1,0 M (pH ~0,2), ambas empregadas como eluentes.

Os experimentos de dessorção consistiram na eluição do material previamente impregnado com O&G, seguida da análise da superfície do CA/CuL após o processo, com o intuito de verificar a viabilidade de seu reúso em novos ciclos de adsorção. A eficiência de dessorção foi determinada conforme a equação 1.4, que relaciona a concentração de O&G após dessorção ($O\&G_d$) e a concentração de O&G antes da dessorção ($O\&G_a$).

$$\text{Dessorção (\%)} = (O\&G_d/O\&G_a) \times 100 \quad 1.6$$

O material regenerado por cada rota de dessorção foi reutilizado em ciclos subsequentes de adsorção, sob as mesmas condições experimentais anteriores. O objetivo foi analisar como a dessorção influencia a capacidade adsorptiva do CA/CuL ao longo do tempo. Os cálculos de eficiência foram os mesmos utilizados nos testes iniciais de adsorção.

4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A escolha das técnicas utilizadas neste trabalho baseou-se nos estudos realizados por Silva *et al.* (2025). Para a análise dos grupos funcionais presentes na superfície do CA, do CuL e do CA/CuL, foi empregada a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu IRSpirit FT-IR (Kyoto, Japão).

A caracterização morfológica e elementar da superfície dos materiais, após o processo de adsorção, foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia

por Dispersão de Energia de Raios X (MEV/EDS). Para essa análise, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura FEI TESCAN VEGA 3 (Brno, República Tcheca), equipado com detector EDS. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, a fim de permitir a varredura adequada da superfície (Silva *et al.*, 2025).

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Neste trabalho, os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos lineares de isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin e Henry, com o objetivo de realizar uma comparação entre os mecanismos de adsorção envolvidos em cada sistema estudado. As equações linearizadas para os modelos foram obtidas do trabalho de Silva *et al.* (2025), e estão representadas a seguir para Langmuir, Freundlich, Temkin e Henry, respectivamente. Apesar de muitas vezes a linearização gerar ruídos aos dados, a prática é bem estabelecida na área.

$$1/q_e = 1/q_{max} + 1/(q_{max} \cdot K_L \cdot C_e) \quad 1.7$$

$$\log(q_e) = \log(K_f) + (1/n \cdot \log(C_e)) \quad 1.8$$

$$q_e = (R \cdot T)/b \cdot \ln(\alpha_T \cdot C_e) \rightarrow q_e = (B \cdot \ln(K_T)) + (B \cdot \ln(C_e)) \quad 1.9$$

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad 2.0$$

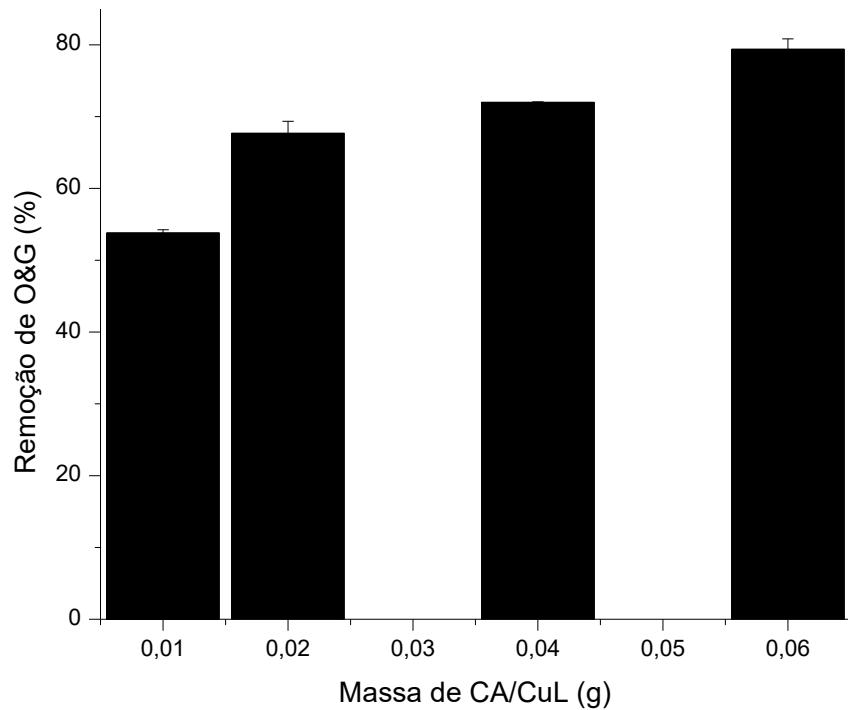
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ENSAIOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Conforme mencionado anteriormente, foram conduzidos experimentos de adsorção utilizando o CA/CuL para a remoção de O&G de efluente oleoso sintético, com o objetivo de avaliar seu potencial como tecnologia para o tratamento de águas de produção.

As condições experimentais adotadas — como temperatura, tempo de contato e pH — foram definidas com base nos estudos realizados por Silva *et al.* (2025) e Guimarães *et al.* (2023), os quais descrevem processos adsorptivos empregando CA e o CA/CuL. O processo de remoção foi conduzido em pH aproximado de 6,0, com concentração de O&G de $100 \pm 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, volume de efluente de 200 mL, temperatura de 25 °C e taxa de agitação de 200 rpm. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Remoção de O&G do efluente em função da massa de CA/CuL.



Os resultados experimentais demonstraram que houve um aumento na remoção de O&G presentes no efluente proporcional ao incremento da massa de CA/CuL utilizada, assim como esperado pela teoria. A maior eficiência de adsorção foi observada com a aplicação de 0,06 g de CA/CuL, resultando em uma remoção de $79,38 \pm 1,46\%$. As demais massas

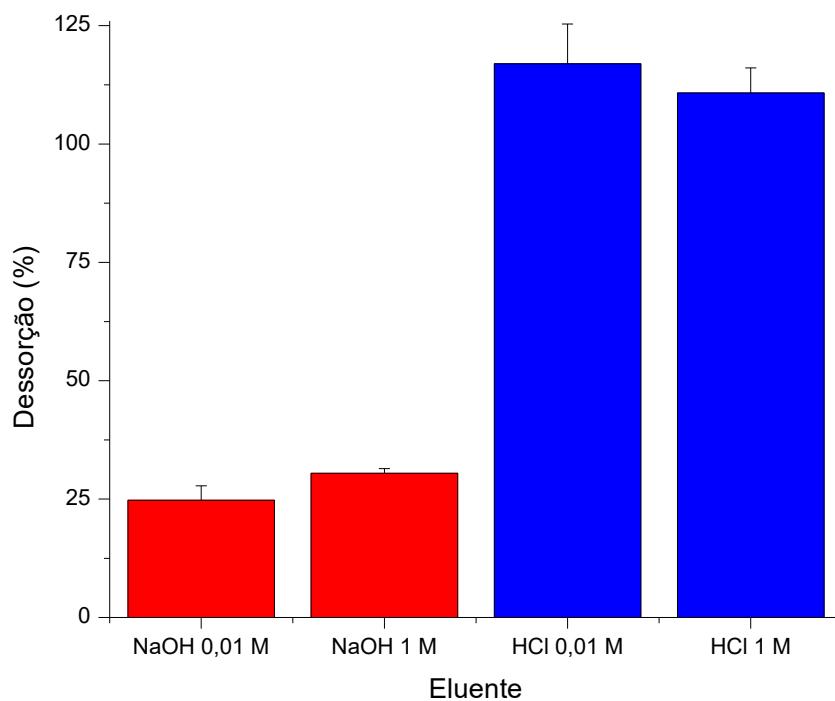
apresentaram valores decrescentes de adsorção: 0,04 g obteve cerca de 73%, 0,02 g atingiu 68% e, por fim, 0,01 g apresentou o menor desempenho, com remoção próxima de 54%.

Em comparação, os estudos realizados por Guimarães *et al.* (2023) reportaram remoção de O&G superiores a 95% utilizando CA comercial sob as mesmas condições experimentais aplicadas neste trabalho. A menor eficiência observada para o CA/CuL era esperada, uma vez que a presença do CuL pode causar bloqueio parcial dos sítios ativos na superfície do CA, reduzindo assim sua capacidade adsorptiva. Esse comportamento também foi descrito por outros autores, como demonstrado na literatura (Duan *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019).

Entretanto, é importante destacar que a perda de eficiência na etapa de adsorção pode ser compensada por uma etapa subsequente de degradação oxidativa, especialmente na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Segundo Silva *et al.* (2025), é possível atingir remoção total de compostos orgânicos e O&G utilizando 0,04 g de CA/CuL em conjunto com $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Por outro lado, a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) utilizando apenas CA convencional foi inferior a 50%.

A dessorção foi estudada utilizando rotas alcalinas e ácidas, com duas concentrações de cada eluente. Os experimentos de dessorção foram realizados sob as seguintes condições operacionais: concentração de O&G de $100 \pm 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dosagem de CA/CuL de 0,08 g em 400 mL de efluente, temperatura de 25 °C e taxa de agitação de 200 rpm. Os resultados obtidos para a dessorção estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Dessorção (%) de O&G do efluente em função da massa de diferentes concentrações de NaOH (vermelho) e HCl (azul).

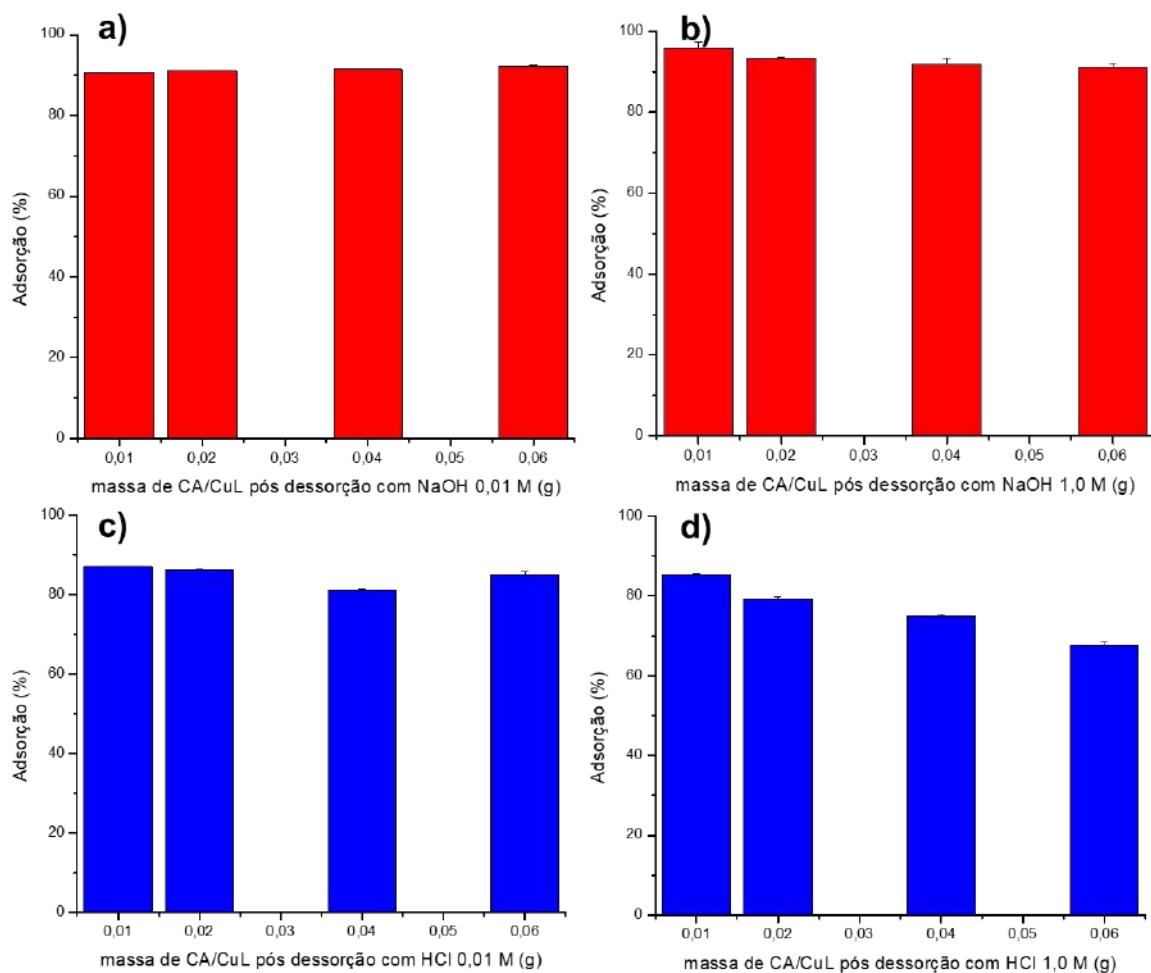


Conforme é possível observar na Figura 9, o ácido clorídrico (HCl) apresentou um potencial de dessorção significativamente maior do que o hidróxido de sódio (NaOH), chegando a ser aproximadamente quatro vezes superior. Entretanto, esse valor ultrapassou 100%, o que indica que, além da remoção do O&G, houve também a possível degradação da estrutura do CA/CuL, possivelmente por lixiviação do CuL (Fitzmorris *et al.*, 2006). Tal ocorrência não é desejável, pois o objetivo principal é a remoção exclusiva dos O&G, preservando a integridade do material original para que este possa ser reutilizado com eficiência semelhante à inicial. Embora se esperasse que o pH alcalino pudesse desestabilizar as interações superficiais entre o óleo e o CA/CuL, promovendo uma maior dessorção pelo NaOH, tal fenômeno não foi observado (Manojkumar *et al.*, 2024).

Ao comparar as diferentes concentrações em cada rota (Figura 9), observa-se que, para a rota alcalina, houve um aumento aproximado de 6% na dessorção ao utilizar uma concentração cem vezes maior de NaOH. Por outro lado, na rota ácida, foi constatada uma diminuição na dessorção, em magnitude semelhante ao aumento observado na rota alcalina, ao utilizar a maior concentração de HCl.

Para processos em larga escala, é desejável que o material adsorvente possa ser reutilizado em múltiplos ciclos sem apresentar perda significativa de desempenho. Com esse objetivo, foi avaliada a reciclagem da adsorção do material. Após a etapa de dessorção, o CA/CuL foi reutilizado como adsorvente nas mesmas condições empregadas no primeiro ensaio, com a finalidade de verificar como os diferentes métodos de dessorção influenciam seu desempenho adsorptivo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Adsorção pós dessorções com a) NaOH 0,01 M, b) NaOH 1 M, c) HCl 0,01 M e d) HCl 1 M.



De acordo com os resultados observados na Figura 10, houve um aumento na adsorção do carvão ativado modificado em quase todas as condições avaliadas para os dois dessorventes, sendo a única exceção a dessorção realizada com HCl 1 M na massa de 0,06 g de CA/CuL. Esse fenômeno pode indicar alterações estruturais no material que favoreceram a adsorção, como a exposição de novos sítios ativos ou a desobstrução de poros (Duan *et al.*,

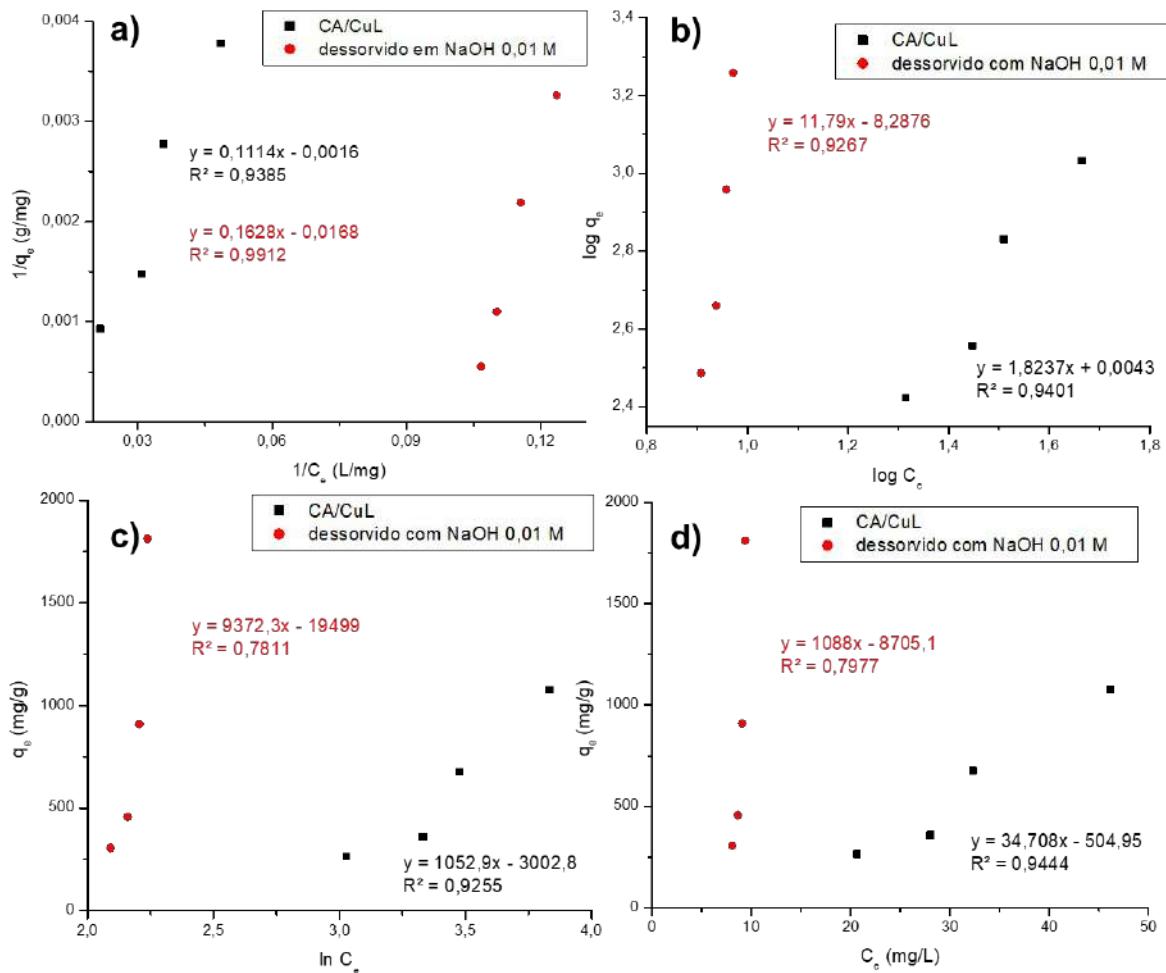
2020; Yang *et al.*, 2019). Tais modificações também sugerem a possibilidade de ocorrência de lixiviação do complexo de cobre (II) (Fitzmorris *et al.*, 2006).

Outro aspecto evidenciado na Figura 10 refere-se à perda de adsorção com a adição de CA/CuL ao sistema em várias situações para ambos os dessorventes, especificamente nas condições apresentadas nas Figuras 9b, 9c e 9d. Esse efeito pode ser explicado pela sobreposição dos sítios ativos ou pela aglomeração de partículas, fenômenos que limitam a difusão do poluente no adsorvente, tais como já visto em outros trabalhos (Duan *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019), configurando mais um indicativo de alterações estruturais no CA/CuL .

5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Na Figura 11 estão apresentados os dados experimentais ajustados aos modelos linearizados das isotermais de Langmuir, Freundlich, Temkin e Henry, obtidos sob as seguintes condições: concentração de O&G de $100 \pm 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, dosagens de CA/CuL entre 0,02 e 0,06 g em 200 mL de efluente, taxa de agitação de 200 rpm, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 120 minutos. Para os dados referentes à adsorção após o processo de dessorção, a Figura 11 apresenta apenas os resultados obtidos para o CA/CuL dessorvido com NaOH 0,01 M. As isotermais referentes às demais condições de dessorção apresentaram parâmetros negativos nos ajustes, o que não possui significado físico e é característico de sistemas em que a remoção diminui com o aumento da massa de CA/CuL. Por essa razão, tais resultados não serão discutidos neste trabalho. As isotermais correspondentes encontram-se apresentadas nas Figuras a.1, a.2 e a.3, no Apêndice A.

Figura 11 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com NaOH 0,01 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.



De acordo com os dados apresentados na Figura 11, a adsorção inicial do CA/CuL foi adequadamente ajustada por todos os modelos utilizados, uma vez que os valores de coeficiente de correlação (R^2) foram superiores a 0,9 e aproximadamente iguais. Por outro lado, a adsorção do CA/CuL que passou pelo processo de dessorção com NaOH 0,01 M foi bem ajustada apenas pelos modelos lineares de Langmuir ($R^2 = 0,9912$) e Freundlich ($R^2 = 0,9267$). Entretanto, o ajuste pelo modelo de Langmuir resultou em parâmetros negativos, o que não possui significado físico; por esse motivo, o modelo de Freundlich foi selecionado para realizar as comparações. Ressalta-se que o ajuste dos dados a mais de um modelo pode indicar a existência de diferentes tipos de sítios de adsorção, sugerindo que o mecanismo de adsorção seja complexo.

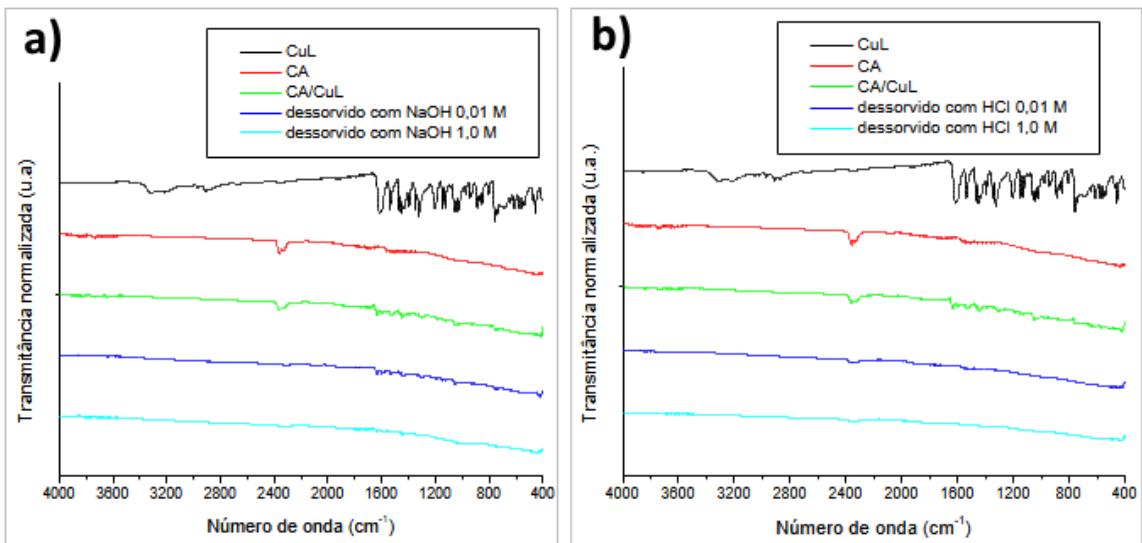
O modelo de Freundlich considera que a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea, ou seja, diferentes sítios de adsorção apresentam energias distintas de ligação com o adsorvato. Trata-se de um modelo útil para descrever a adsorção em materiais com superfícies complexas (Foo; Hameed, 2010). Nesse modelo, a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (K_f) representa a eficiência adsorptiva do material: quanto maior o valor de K_f , maior é a eficácia do adsorvente. Outra constante importante é n , relacionada à heterogeneidade da superfície e à intensidade da adsorção.

No presente estudo, a constante K_f obtida para o CA/CuL original foi de 1,01 (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$, indicando capacidade moderada de adsorção. Para o CA/CuL submetido à dessorção, o valor de K_f foi $5,16 \times 10^{-9}$ (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$, representando baixa afinidade entre adsorvato e adsorvente. Em relação à constante n , o material original apresentou valor de 0,5485, enquanto o material dessorvido obteve 0,0848. Valores de n inferiores a 1 sugerem que a superfície do adsorvente pode ser heterogênea ou que existem interações entre as moléculas adsorvidas, muitas vezes indicando adsorção química (Wu; Chung-Hsin, 2007; Jiang *et al.*, 2002).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE APÓS DESSORÇÃO

Para caracterizar o CA/CuL dessorvido pelas rotas ácida e alcalina, foram realizadas análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de dispersão de energia (MEV/EDS). Na Figura 12, apresentam-se os espectros de FT-IR para o material dessorvido com NaOH (Figura 12a) e para o material dessorvido com HCl (Figura 12b).

Figura 12 - Comparação entre espectros de FT-IR para o CA/CuL dessorvido com NaOH (a) e HCl (b).



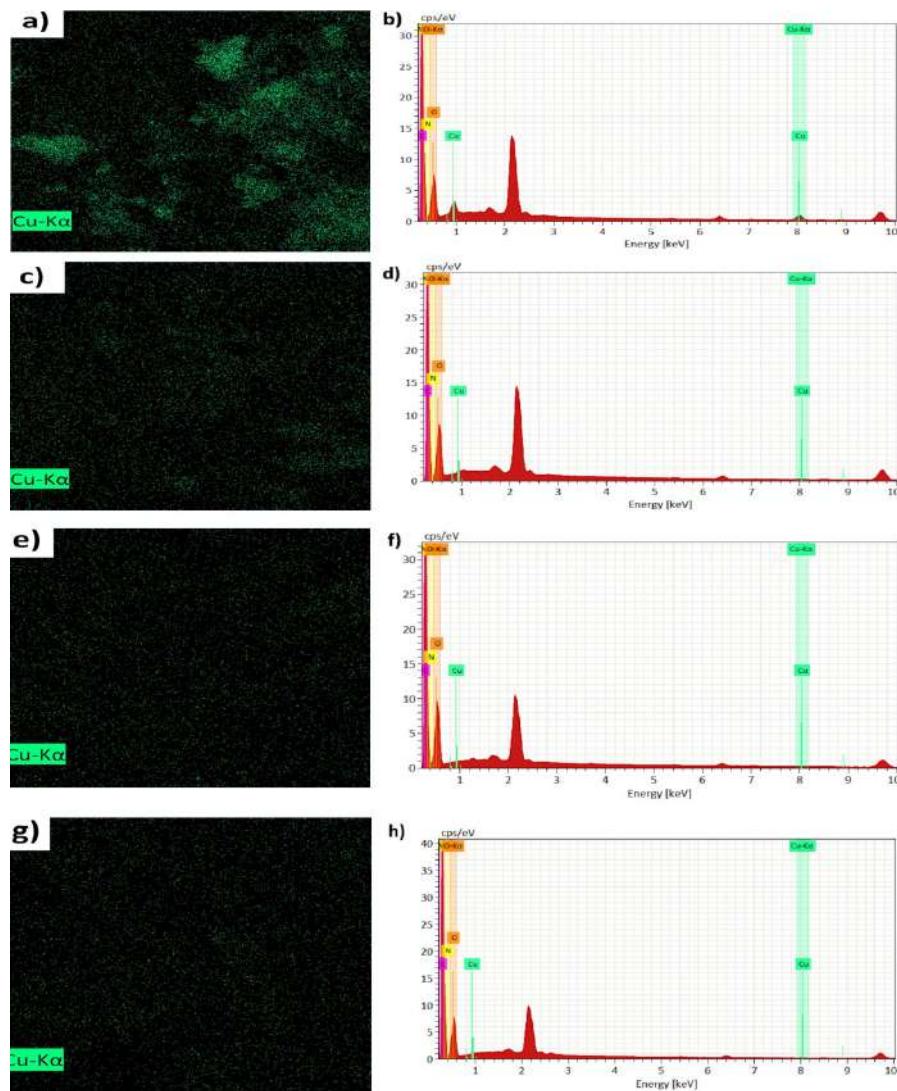
Na Figura 12a, é possível observar uma banda presente tanto no CA quanto no CA/CuL, localizada entre 2330 e 2360 cm⁻¹, que não está presente nos CA/CuL dessorvidos por NaOH. Essa banda pode estar relacionada ao CO₂ dessorvido, e seu desaparecimento sugere a ocorrência de alterações estruturais no material. Quando grupos adsorvidos são removidos ou desprotonados da superfície do material adsorvente, a superfície pode tornar-se mais disponível para a adsorção de novos compostos orgânicos, como O&G, uma vez que novos sítios ativos ficam expostos, adequados para adsorver compostos hidrofóbicos (Zeitler *et al.*, 2017). Assim, o desaparecimento dessa banda pode explicar o aumento da adsorção no material dessorvido por NaOH, conforme observado anteriormente na Figura 11.

Na Figura 11b, os espectros dos CA/CuL após dessorção com HCl nas concentrações de 0,01 M e 1,0 M apresentam maior similaridade com o espectro do CA do que com o do CA/CuL original. As bandas em torno de 1620 cm⁻¹, características do alongamento do grupo funcional imina (-C=N-), frequentemente presentes em complexos contendo ligantes do tipo base de Schiff, como o CuL, tornam-se menos evidentes. Esses dados indicam que ocorreu lixiviação do CuL após a dessorção com HCl, resultando na liberação de sítios ativos para adsorção (Fitzmorris *et al.*, 2006). Ressalta-se que as eficiências de adsorção observadas para os CA/CuL dessorvidos com ácido foram próximas aos valores obtidos para o carvão ativado comercial.

Amostras de CA/CuL dessorvido foram analisadas por MEV/EDS com o objetivo de identificar os componentes presentes na superfície do material. Entretanto, devido à pequena

massa de CA/CuL utilizada nos ensaios e às condições experimentais, o material dessorvido foi filtrado em uma membrana de filtro qualitativo, sendo esta utilizada como suporte nas análises. Dessa forma, os resultados discutidos referem-se apenas à presença do metal no material após a dessorção. A Figura 13 apresenta o mapeamento do cobre e os espectros obtidos por EDS para cada sistema analisado.

Figura 13- Análises de MEV/EDS para o CA/CuL dessorvido com NaOH 0,01 M (a, b), NaOH 1,0 M (c, d), HCl 0,01 M (e, f), HCl 1 M (g, h).



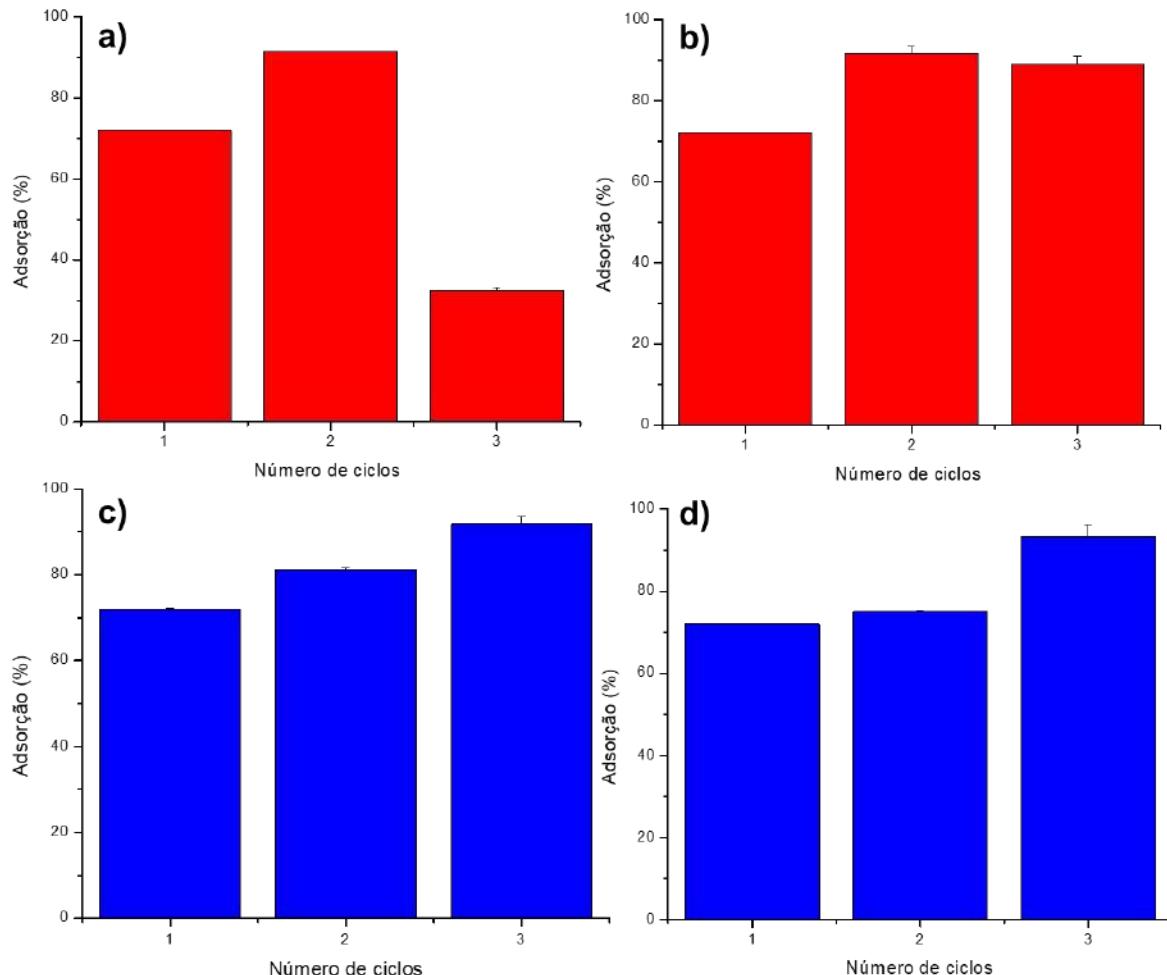
De acordo com as análises por MEV/EDS, o cobre (representado pelos pontos verdes) permaneceu presente em todos os materiais, mesmo após a dessorção. Contudo, é possível observar, pelas áreas mais esverdeadas nas imagens, que a concentração de cobre foi maior

nos sistemas submetidos à dessorção com NaOH 0,01 M (Figura 13a) e NaOH 1,0 M (Figura 13c). Esses dados corroboram a hipótese de que a dessorção por via ácida resulta na lixiviação do complexo de cobre (II) presente na amostra.

5.4 RECICLABILIDADE DE ADSORÇÃO

Para o tratamento de efluentes, os benefícios de um material que resiste a múltiplos ciclos são significativos, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico e operacional. Um adsorvente reciclável aumenta a durabilidade e a eficiência dos sistemas de tratamento, possibilita a implementação de um modelo de economia circular — com menor desperdício e reaproveitamento contínuo — e facilita a adequação das empresas às demandas ambientais (Baskar *et al.*, 2022). A reciclagem do CA/CuL foi avaliada por meio de três ciclos consecutivos de adsorção e dessorção, realizados sob as seguintes condições experimentais: dosagem de CA/CuL de 0,04 g em 200 mL de efluente, temperatura de 25 °C e taxa de agitação de 200 rpm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Recicabilidade de adsorção pós dessorções com a) NaOH 0,01 M, b) NaOH 1 M, c) HCl 0,01 M e d) HCl 1 M.



Fonte: elaboração própria.

Conforme observado na Figura 14, do primeiro para o segundo ciclo houve um aumento na adsorção em todos os sistemas analisados, sendo o maior aumento registrado no NaOH 0,01 M e o menor no HCl 1 M. Esse incremento pode ser explicado por modificações ocorridas na superfície do material em decorrência do contato com o eluente, tais como a ativação de sítios por protonação (HCl), hidrólise do material adsorvido ou introdução de grupos na superfície do adsorvente (NaOH) (Duan *et al.*, 2020; Zeitler *et al.*, 2017). Também é possível que tenha ocorrido lixiviação do complexo de cobre (II), o que promoveria a liberação de sítios ativos e, consequentemente, maior adsorção (Fitzmorris *et al.*, 2006).

Do segundo para o terceiro ciclo, houve perda de adsorção nos sistemas que utilizaram NaOH como eluente, sendo essa perda mais significativa no NaOH 0,01 M, onde a adsorção diminuiu de $91,43 \pm 0,03\%$ para $32,55 \pm 0,52\%$. Para os sistemas submetidos à dessorção com HCl, observou-se aumento na adsorção ao longo dos ciclos, chegando a remoções superiores a

90% após o terceiro ciclo. Tal fato fortalece a hipótese de lixiviação do complexo CuL na via ácida, resultando em um material modificado com composição similar ao CA comercial (Fitzmorris *et al.*, 2006).

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou a aplicabilidade do CA/CuL como adsorvente no tratamento de águas oleosas, com foco na remoção de óleo e graxa (O&G) e na viabilidade de reúso do material após ciclos de adsorção e dessorção. Os resultados obtidos demonstraram que o CA/CuL apresenta desempenho adsorptivo satisfatório, alcançando remoções de até $79,38 \pm 1,46\%$ com 0,06 g de material, embora inferior ao CA comercial, o que já era esperado em razão da modificação superficial promovida pelo CuL.

A etapa de dessorção revelou que o ácido clorídrico (HCl) promove maior remoção de O&G do que o hidróxido de sódio (NaOH), porém em concentrações elevadas pode causar degradação do CA/CuL e lixiviação do complexo de cobre (CuL), comprometendo a integridade do material. Por outro lado, a rota alcalina, especialmente com NaOH 0,01 M, mostrou-se menos agressiva e proporcionou melhorias na capacidade de adsorção do material reutilizado no segundo ciclo, possivelmente devido à ativação de novos sítios ativos.

As análises de isotermas indicaram que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para descrever o sistema após dessorção, sugerindo uma superfície heterogênea com múltiplos tipos de sítios adsorptivos. Os valores das constantes de Freundlich confirmaram a redução da afinidade entre adsorvato e adsorvente após os ciclos de uso, especialmente quando observada a perda de desempenho no terceiro ciclo de adsorção com NaOH 0,01 M.

As caracterizações por MEV/EDS confirmaram a presença de cobre no material após a dessorção e reforçaram as hipóteses levantadas a partir dos dados experimentais, indicando modificações estruturais no CA/CuL após os processos de dessorção, incluindo a possível lixiviação do complexo metálico, especialmente sob condições ácidas.

Por fim, os testes de reciclagem apontaram que o CA/CuL pode ser reaproveitado por, pelo menos, dois ciclos de adsorção com desempenho comparável ao inicial, desde que a dessorção seja conduzida de forma controlada, com atenção às condições químicas envolvidas. O material dessorvido com HCl, apesar da potencial lixiviação, apresentou comportamento semelhante ao CA comercial nos ciclos subsequentes, evidenciando sua possível reconfiguração estrutural.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo indicam que o CA/CuL possui potencial para aplicação em sistemas de tratamento de águas oleosas, mesmo que não seja utilizado em conjunto com estratégias complementares, como a degradação oxidativa. Além disso, sua reciclagem, mesmo que limitada a alguns ciclos, contribui para a construção de um processo mais sustentável e economicamente viável.

7 PERSPECTIVAS

Para trabalhos futuros, recomenda-se investigar a estabilidade do CuL em diferentes condições operacionais e explorar alternativas de regeneração menos agressivas que preservem o CuL na estrutura do CA após múltiplos ciclos. Também seria interessante estudar a cinética de adsorção em conjunto com as isotermas para um melhor entendimento de como o material adsorve óleos e graxas e utilizar o método de análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para confirmar algumas das presunções feitas sobre a morfologia da superfície do material.

8 REFERÊNCIAS

ABDELHAMID, C. et al. Produced Water Treatment Technologies: A Review. **Energies**, v. 18, n. 1, p. 63, 27 dez. 2024.

YOUSEF, R.; QIBLAWEY, H.; EL-NAAS, M. H. Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1657, 16 dez. 2020.

SILVA, Aline De Souza et al.. **Estudo de alternativas para reutilização de água produzida atendendo a demanda ambiental**. Anais III CONEPETRO... Campina Grande: Realize Editora, 2018. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/index.php/artigo/visualizar/44011>>. Acesso em: 04/07/2025 01:11

BURCLAFF, N. **Research Guides: Oil and Gas Industry: A Research Guide: Introduction**. Disponível em: <<https://guides.loc.gov/oil-and-gas-industry/introduction>>.

ALI, U. **The history of the oil and gas industry from 347 AD to today**. Disponível em: <<https://www.offshore-technology.com/comment/history-oil-gas/?cf-view>>.

BURCLAFF, N. **Research Guides: Oil and Gas Industry: A Research Guide: History of the Industry**. Disponível em: <<https://guides.loc.gov/oil-and-gas-industry/history>>.

History of Oil - A Timeline of the Modern Oil Industry. Disponível em: <<https://ektinteractive.com/history-of-oil>>.

CHEN, J. **Oil Reserves**. Disponível em: <<https://www.investopedia.com/terms/o/oil-reserves.asp>>.

OPEC. **OPEC : OPEC Share of World Crude Oil Reserves**. Disponível em: <https://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm>.

KREIL, E. **United States Produces More Crude Oil than Any country, Ever - U.S. Energy Information Administration (EIA)**. Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=61545>>.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2023#Se%C3%A7%C3%A3o%201>>.

PANORAMA GERAL DO SETOR DE PETRÓLEO E GÁS: UMA AGENDA PARA O FUTURO. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2023/04/panorama-geral-do-setor-og-22-03-2023-web.pdf>>.

IBP. **O setor de O&G brasileiro** Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2022/09/ibp-the-brazilian-og-sector-en.pdf>>.

CINTRA, L. C.; SILVA, I. B. Tratamento de água para injeção em reservatório de petróleo: avaliação das tecnologias utilizadas. **Handle.net**, 2025.

AKSTINAT, M. Chemical and physicochemical properties of formation waters of the oil and gas industry. **Journal of Hydrology**, v. 578, p. 124011, nov. 2019.

LEIL, II. M. A. E.; MEZWEGHY, A. M. E.; HAMAN, E. A. CLASSIFICATION AND GEOLOGICAL ENVIRONMENT IDENTIFICATION OF PRODUCED WATER IN OILFIELDS. **International Science and Technology Journal**, v. 30, p. 20, jul. 2022.

LUSWETI, E. et al. Effects of oil exploration on surface water quality – a review. **Water Practice and Technology**, v. 17, n. 10, 27 ago. 2022.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **What countries are the top producers and consumers of oil? - FAQ - U.S. Energy Information Administration (EIA)**. Disponível em: <<https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=709&t=6>>.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 393**. Ministério do Meio Ambiente. Brasil. 2007

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 430**. Ministério do Meio Ambiente. Brasil. 2011.

MAJD, M. M. et al. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, v. 812, p. 151334, nov. 2021.

HELMI, M. Polymeric adsorbents for heavy metal removal. **Elsevier eBooks**, p. 259–296, 1 jan. 2024.

GABELMAN, A. **Adsorption Basics: Part 1**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/adsorption_basics_part_1.pdf>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 1 jan. 2010.

SILVA, F. P. DA et al. Enhanced Removal of Organic Compounds Assisted by Activated Carbon/Copper (II) Complex Composite. **Processes**, v. 13, n. 2, p. 447, 7 fev. 2025.

SILVA; A. CASELLATO; DA, V. Organic compounds removal aided by a copper(II) complex: kinetic investigation, mechanism evaluation, and catalyst reuse and stability. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 2, p. 1605–1618, 26 jun. 2023.

FERREIRA, A.D.d., COELHO, D.R.B., DOS SANTOS, R.V.G. et al. Fouling mitigation in produced water treatment by conjugation of advanced oxidation process and microfiltration. **Environ Sci Pollut Res** **28**, 12803–12816 (2021).

GUIMARÃES, B. S. Adsorção em carvão ativado e ozonização visando o tratamento de água de produção de petróleo. **Handle.net**, 2023.

- DUAN, Z. et al. Magnetic Fe₃O₄/activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol. **Carbon**, v. 167, p. 351–363, 15 jun. 2020.
- YANG, S. et al. Highly stable activated carbon composite material to selectively capture gas-phase elemental mercury from smelting flue gas: Copper polysulfide modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1235–1242, fev. 2019.
- WU, C.-H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1, p. 93–100, 1 jun. 2007.
- JIANG, J.-Q.; COOPER, C.; OUKI, S. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. **Chemosphere**, v. 47, n. 7, p. 711–716, maio 2002.
- MANOJKUMAR, U., KALIANNAN, D., BALASUBRAMANIAN, B. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using surgical mask derived SMAC-Fe₂O₃ composite; adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 40, p. 52827–52840, 19 ago. 2024.
- ZEITLER, T. R. et al. Molecular Dynamics Simulation of Resin Adsorption at Kaolinite Edge Sites: Effect of Surface Deprotonation on Interfacial Structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 41, p. 22787–22796, 5 out. 2017.
- BASKAR, A. V. et al. Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. **Science of The Total Environment**, v. 822, p. 153555, 20 maio 2022.
- FITZMORRIS, K. B. et al. Anion and Cation Leaching or Desorption from Activated Carbons from Municipal Sludge and Poultry Manure as Affected by pH. **Water Environment Research**, v. 78, n. 12, p. 2324–2329, 1 nov. 2006.
- SOUSA, A.C.F.d. **Análise econômica de tratamento de água produzida por ozonização e microfiltração com membranas poliméricas**. 2018. Projeto Final (Graduação em Engenharia Química) Rio de Janeiro: UFRJ/EQ.
- PURNIMA, M. et al. Onshore oilfield produced water treatment by hybrid microfiltration-biological process using kaolin based ceramic membrane and oleaginous *Rhodococcus opacus*. **Chemical Engineering Journal**, 2023.
- DAWERY, A. et al. Treatment of Produced Water Using Prepared Activated Carbon-Based Sewage Sludge. **Separations**, v. 10, n. 10, p. 519–519, 22 set. 2023.
- WALLMAN, H.; STEELE, J.A.; LUBITZ, J.A. MULTI-FILTER SYSTEM FOR WATER RECLAMATION. **AEROSPACE MEDICINE**, v. 36, n. 1, p. 35, 1 jan. 1965.
- RASHID, R. et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 8, p. 9050–9066, 23 jan. 2021.

ZHAO, Y. et al. Challenges of petroleum wastewater treatment and development trends of advanced treatment technologies: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113767, out. 2024.

SHARMA, K. et al. “Comprehensive Insights into the Impact of Oil Pollution on the Environment”. **Regional studies in marine science**, v. 74, p. 103516–103516, 1 abr. 2024.

SILVA, F. P. DA. Síntese, caracterização e investigação da atividade mimética de catalase e na degradação de corante reativo por um complexo de cobre (II). **Ufrj.br**, 2020.

APÊNDICE A – OUTRAS ISOTERMAS

Figura a.1 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com NaOH 1,0 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.

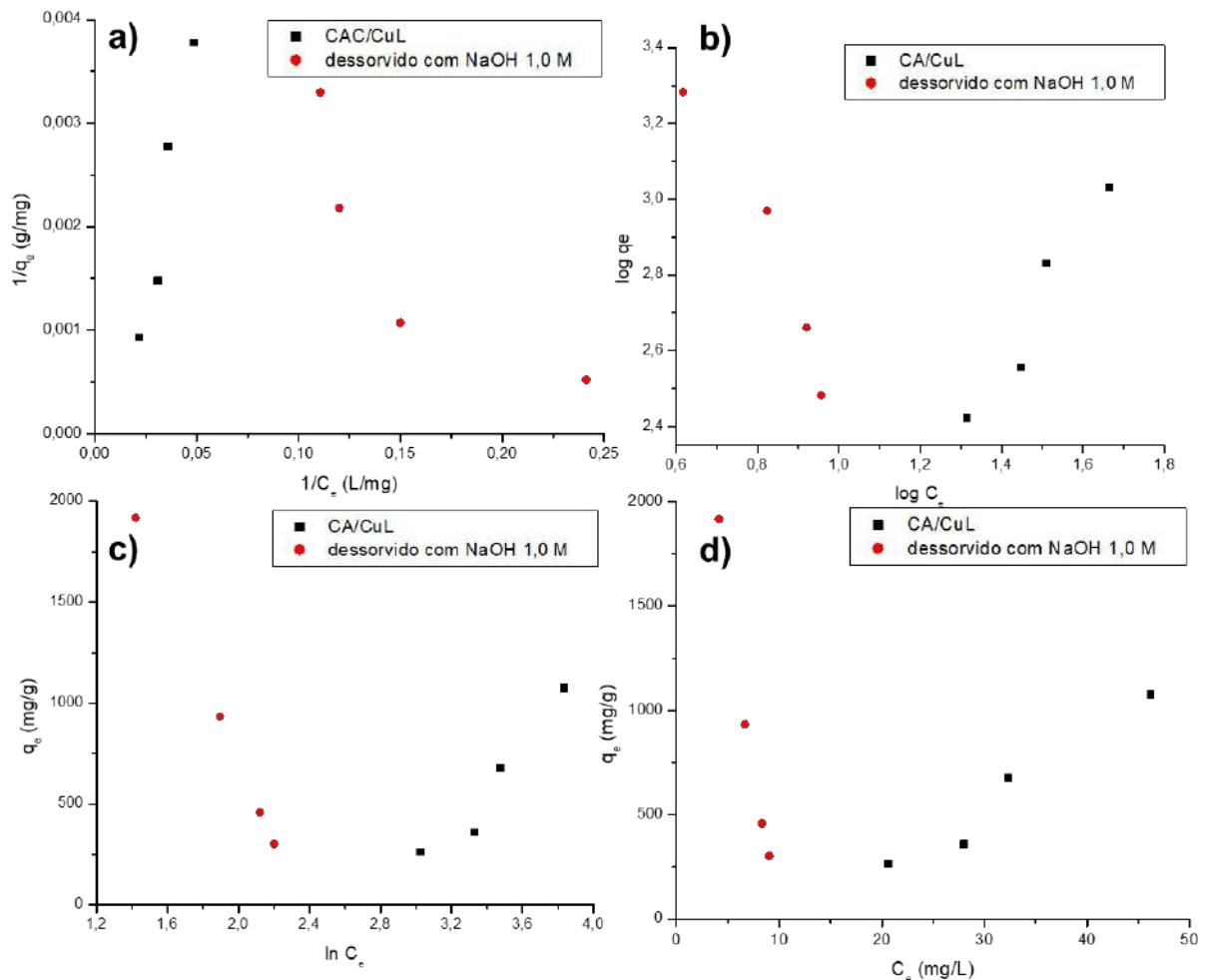


Figura a.2 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com HCl 0,01 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.

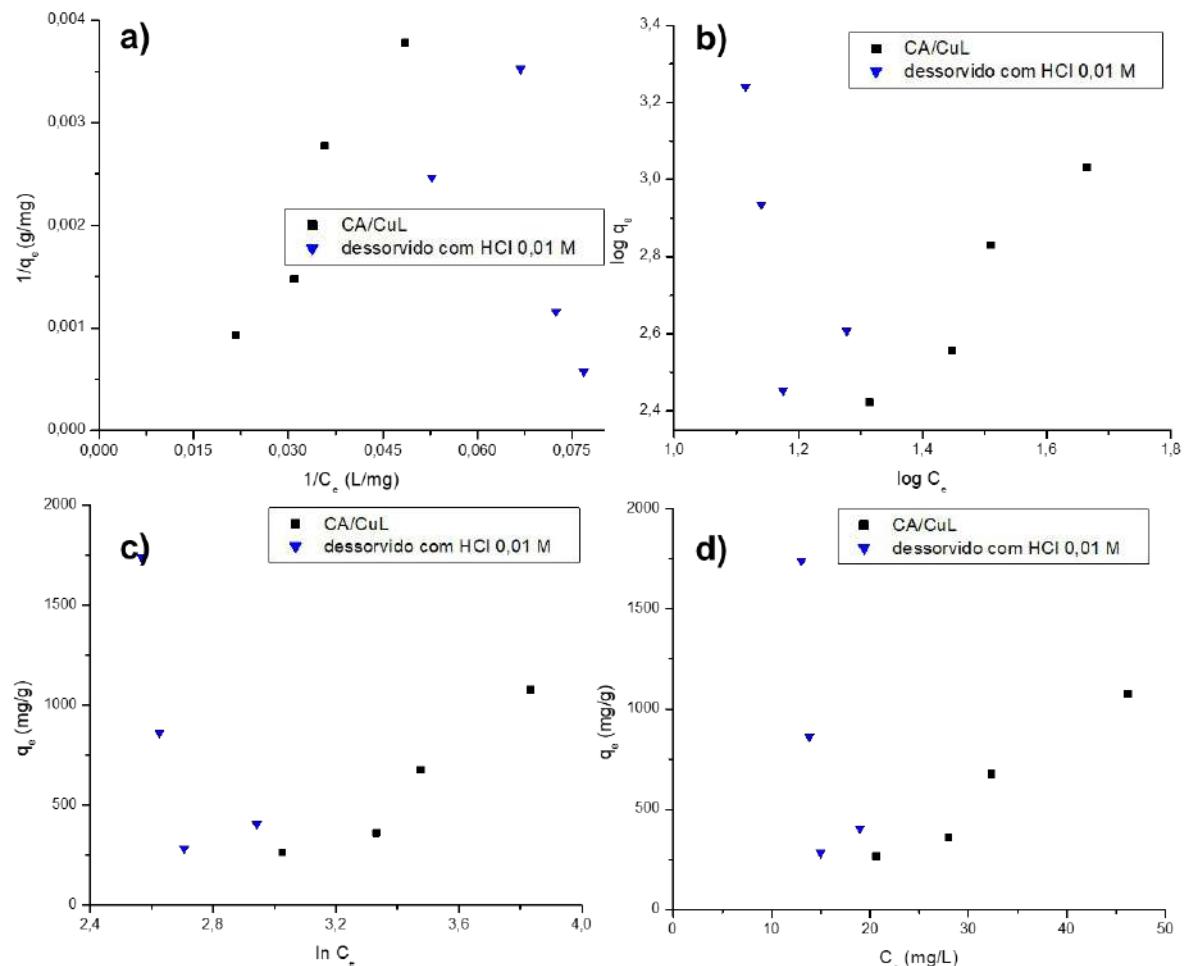


Figura a.3 - Ajuste dos resultados de adsorção de O&G em CA/CuL e CA/CuL dessorvido com HCl 1,0 M aos modelos a) linear de Langmuir, b) linear de Freundlich, c) linear de Temkin e d) Henry.

