



SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA PRODUZIDA

Juliana Dumard Carracena Candido

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz
Silvio Edegar Weschenfelder

Rio de Janeiro
Março de 2025

SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA REMOÇÃO DOS
COMPOSTOS ORGÂNICOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA PRODUZIDA

Juliana Dumard Carracena Candido

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Silvio Edegar Weschenfelder

Aprovada por: Prof^ª. Helen Conceição Ferraz

Dr. Silvio Edegar Weschenfelder

Prof. Adriano da Silva

Prof. André Camargo de Azevedo

Prof. Márcio Nele de Souza

Prof. João Victor Nicolini

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2025

Candido, Juliana Dumard Carracena

Síntese de materiais nanoestruturados para remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na água produzida / Juliana Dumard Carracena Candido. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2025.

XXII, 224 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Silvio Edegar Weschenfelder

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 196-224.

1. Água produzida. 2. Nanoadsorventes. 3. Ácidos naftênicos. I. Ferraz, Helen Conceição *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho a minha vovó Melinha, Maria Amélia
(*in memoriam*). Obrigada pelo exemplo de força, coragem,
persistência e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, Ledenir e Solange, pelo apoio e incentivo que me deram durante todo o percurso para que eu chegasse até aqui. Se estou aqui hoje é por causa de todo o esforço e renúncias que fizeram para que meus irmãos e eu tivéssemos as melhores oportunidades.

Agradeço aos meus irmãos, Marcelo e Mariana, pelo exemplo de dedicação e perseverança. Ver vocês lutando pelos sonhos de vocês me dá força para lutar pelos meus também.

Agradeço à minha sobrinha e afilhada Laura, por trazer calma e me fazer esquecer todas as preocupações sempre que me abraça. Obrigada por entender que a Dinda fica um tempo longe, mas sempre volta para te ver.

Agradeço à Theresa por ter acompanhado de perto todos os momentos do meu doutorado, desde a inscrição, até as disciplinas, experimentos e escrita. Seu suporte e apoio foi essencial.

Agradeço aos meus demais familiares, por sempre me apoiarem e incentivarem a continuar estudando e trabalhando com pesquisa, mesmo sem entender muito bem o que eu faço.

Agradeço aos meus orientadores Helen e Silvio, pela confiança e oportunidade. Sou muito grata pelo enorme aprendizado que pude ter com vocês. Obrigada pelo suporte, atenção e sensibilidade durante a orientação e desenvolvimento desta tese. Obrigada, também, por serem grandes exemplos a serem seguidos.

Agradeço aos meus alunos de iniciação científica, João Victor e Caio, por todo o suporte com os experimentos e pela amizade que fizemos. Estendo esse agradecimento também ao Igor, que auxiliou com experimentos, ideias e muito incentivo. Parte desse trabalho também é de vocês.

Agradeço ao Marcel, Tayna, Schiliene e Dandarha pelo compartilhamento de conhecimento e experiências, principalmente com relação à síntese de nanopartículas.

Agradeço ao professor Adriano e à Luciana, da UFSC, pela troca de experiências sobre água produzida.

Agradeço a todos os colegas do LABEFIT pela contribuição para que esse trabalho fosse realizado, tanto em conversas e sugestões acadêmicas quanto nos momentos de descontração que compartilhamos. Agradeço, também, aos colegas dos demais laboratórios do PEQ, em especial o ATOMS, ENGEPOL, LABPOL, NUCAT e PAM.

Agradeço aos meus amigos, que sempre se fizeram presentes e me apoiaram, mesmo às vezes à distância: Amanda, David, Eliana, Gabriel B., Gabriel M., Gerson, Guilherme, Handerson, Hugo, Louise e Talita. Em especial à Amanda, Eliana e Talita, obrigada por dividirem comigo o laboratório e os desafios do doutorado.

Agradeço à toda a equipe do CENPES por me receber, compartilhar conhecimento e auxiliar durante as análises de FTIR. Agradeço também ao Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras, ao Laboratório de Apoio Instrumental (IMA/UFRJ), ao Laboratório de Nanocaracterização (IMA/UFRJ) e ao Centro de Equipamentos de Alta Tecnologia do Inmetro para Uso Multiusuário, pelas análises e caracterizações realizadas.

Agradeço aos professores do PEQ e demais professores que contribuíram com a minha formação. Em especial às professoras Helen e Vera, agradeço a confiança e a oportunidade de ser monitora das disciplinas de Fenômenos Interfaciais e de Síntese de Nanoestruturas por vários períodos.

Agradeço, também a todos os funcionários do PEQ. Em especial aos funcionários do Prédio Anexo do CT, pela companhia e conversas durante o almoço e intervalos.

Agradeço ao Programa de Engenharia Química, à COPPE e à UFRJ pela oportunidade de aprendizado.

Por fim, agradeço à CAPES e à FAPERJ pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA PRODUZIDA

Juliana Dumard Carracena Candido

Março/2025

Orientadores: Helen Conceição Ferraz

Silvio Edegar Weschenfelder

Programa: Engenharia Química

O tratamento da água produzida, obtida em grandes volumes durante a produção de óleo e gás, é considerado um dos desafios atuais da indústria petrolífera. O tratamento convencional, que se baseia principalmente em hidrociclones e flotadores, tem como foco a remoção de óleo disperso, mas apresenta baixa eficiência na remoção de compostos orgânicos dissolvidos. Este trabalho tem como objetivo a síntese de nanoadsorventes que possam ser aplicados no tratamento de polimento da água produzida, especificamente na remoção de ácidos naftênicos. Foram sintetizadas nanopartículas de sílica, pelo método de Stöber modificado, e nanopartículas magnéticas, pelo método de coprecipitação. Essas nanopartículas tiveram suas propriedades superficiais modificadas com objetivo de aumentar sua interação com os ácidos naftênicos e se mostraram adequadas para a aplicação como adsorventes. Os nanoadsorventes foram testados com relação ao desempenho de adsorção por meio de experimentos em batelada. O nanoadsorvente de sílica $mSiO_2$ apresentou desempenho superior aos demais, com uma capacidade de adsorção de ácido benzoico de 21,9 mg/g em pH 3 e o pH foi considerado um fator determinante da eficiência do processo. Nessas condições, foi verificado que a adsorção ocorre por meio de interações hidrofóbicas. Também foi testado um sistema mais próximo do real, com uma mistura comercial de ácidos naftênicos em pH 8, onde a nanopartícula $mSiO_2$ apresentou uma eficiência de adsorção da mistura superior à do ácido benzoico nas mesmas condições. É esperado que em condições reais essa eficiência seja ainda maior, indicando o potencial de aplicação desse nanoadsorvente no tratamento da água produzida.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MATERIALS FOR THE REMOVAL OF
WATER SOLUBLE ORGANICS IN OILFIELD PRODUCED WATER

Juliana Dumard Carracena Candido

March/2025

Advisors: Helen Conceição Ferraz

Silvio Edegar Weschenfelder

Department: Chemical Engineering

The treatment of oilfield produced water, obtained in large volumes during oil and gas production, is considered one of the major challenges of the oil industry. Conventional treatment, which is mainly based on hydrocyclones and flotation devices, focuses on removing dispersed oil but has low efficiency in removing dissolved organics. This work aims to synthesize nanoadsorbents that can be applied in the polishing treatment of produced water, specifically to remove naphthenic acids. Silica nanoparticles were synthesized by the modified Stöber method and magnetic nanoparticles by the coprecipitation method. These nanoparticles had their surface properties modified to increase their interaction with naphthenic acids and were suitable for application as adsorbents. The nanoadsorbents were tested through batch adsorption experiments. The mSiO₂ silica nanoadsorbent presented higher performance than the others, with a benzoic acid adsorption capacity of 21.9 mg/g at pH 3, and pH was considered a determining factor in the efficiency of the process. Under these conditions, it was found that adsorption occurs through hydrophobic interactions. A system closer to the real one was also tested, with a commercial mixture of naphthenic acids at pH 8, where the mSiO₂ nanoparticle showed an adsorption efficiency of the mixture superior to that of benzoic acid under the same conditions. It is expected that in real conditions this efficiency will be even higher, indicating the potential application of this nanoadsorbent in the treatment of produced water.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização do tema.....	1
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivos específicos.....	5
1.3 Organização da tese.....	6
CAPÍTULO II: REVISÃO TEÓRICA E BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Água produzida	7
2.2 Características da água produzida	10
2.2.1 Compostos orgânicos na água produzida	14
2.3 Ácidos naftênicos	19
2.4 Impactos relativos ao descarte de água produzida e regulações ambientais	23
2.5 Tratamento da água produzida	28
2.5.1 Pré-tratamento	30
2.5.2 Tratamento primário	30
2.5.3 Tratamento secundário	31
2.5.4 Tratamento terciário	32
2.5.5 Tratamentos disponíveis para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos.....	34
2.5.6 Considerações finais sobre o tratamento da água produzida.....	41
CAPÍTULO III: PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES.	43
3.1 Revisão teórica e bibliográfica	43
3.1.1 Materiais nanoestruturados.....	43
3.1.2 Nanoadsorventes de sílica	47
3.1.3 Nanoadsorventes de magnetita	53

3.2	Materiais e métodos.....	64
3.2.1	Síntese dos nanoadsorventes	64
3.2.2	Caracterização dos nanoadsorventes	73
3.3	Resultados e discussão	78
3.3.1	Análise elementar (CHNS).....	78
3.3.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	81
3.3.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	85
3.3.4	Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	90
3.3.5	Potencial zeta.....	94
3.3.6	Área específica e porosidade (Método BET)	99
3.3.7	Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET).....	104
3.4	Conclusões.....	107
	CAPÍTULO IV: TESTES DE DESEMPENHO DE ADSORÇÃO	110
4.1	Revisão teórica e bibliográfica	110
4.1.1	Adsorção.....	110
4.1.2	Tratamento de água produzida por adsorção.....	132
4.2	Materiais e métodos.....	143
4.2.1	Metodologias de preparo e caracterização da água produzida sintética.....	143
4.2.2	Testes de desempenho de adsorção	148
4.3	Resultados e discussão	152
4.3.1	Curvas de calibração.....	152
4.3.2	Estudos exploratórios: seleção dos adsorventes e condições experimentais... ..	157
4.3.3	Avaliação da influência da temperatura e pH no processo de adsorção.....	160

4.3.4	Estudo cinético	164
4.3.5	Estudo termodinâmico	169
4.3.6	Desempenho de adsorção multicomponente	175
4.3.7	Mecanismo de adsorção	176
4.3.8	Avaliação da recuperação dos ácidos naftênicos após a adsorção	178
4.4	Conclusões.....	180
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES GERAIS.....		182
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	184
APÊNDICES.....		186
Apêndice A.	Preparo e caracterização da água produzida sintética contendo ácido ciclohexanoacético.....	186
Apêndice B.	Estudos exploratórios: Adsorção do ácido ciclohexanoacético.....	188
Apêndice C.	Produção científica relacionada ao trabalho	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		196

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Histórico e previsão diária média da produção de óleo e de água e da injeção de água nos poços da Bacia de Campos entre os anos de 1977 e 2052. Adaptado de KUNERT (2007).	9
Figura 2. Composição da água produzida.....	14
Figura 3. O conteúdo total de compostos orgânicos na água produzida (TOG), pode ser dividido em orgânicos dissolvidos e dispersos, ou em orgânicos dissolvidos + polares dispersos (WSO) e não-polares dispersos (TPH). Adaptado de WALSH, VANJO-CARNELL, <i>et al.</i> (2014).	15
Figura 4. Diagrama mostrando a distribuição dos compostos orgânicos na água produzida e sua contribuição para o TOG. Adaptado de WALSH (2018).....	18
Figura 5. Estrutura representativa de alguns ácidos naftênicos com fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, para $Z = 0, -2, -4$ e -6 , onde R representa uma cadeia alquílica e m é o número de unidades $-CH_2-$. Adaptado de HEADLEY, PERU, <i>et al.</i> (2009) e HOLOWENKO, MACKINNON, <i>et al.</i> (2002).....	20
Figura 6. Estrutura geral dos ácidos naftênicos, onde R representa uma cadeia alquílica, p é o número de anéis e m é o número de unidades $-CH_2-$. Adaptado de GRUBER (2009).	21
Figura 7. Diagrama esquemático do equilíbrio de fases dos ácidos orgânicos nas fases vapor, orgânica e aquosa. A fase vapor pode ou não estar presente e a composição química das gotas de óleo disperso é assumida como igual a composição da fase orgânica <i>bulk</i> . As setas representam o equilíbrio dinâmico entre fases. Adaptado de WALSH, VANJO-CARNELL, <i>et al.</i> (2014).....	22
Figura 8. Etapas do tratamento da água produzida e seus principais objetivos..	30
Figura 9. Exemplo de combinação de processos para o tratamento da água produzida.	34
Figura 10. Classificação dos materiais nanoestruturados com relação à sua dimensão em 0D, 1D, 2D e 3D.....	45

Figura 11. Representação esquemática dos grupos silanol e siloxano presentes na superfície das nanopartículas de sílica. Adaptado de ZHURAVLEV, POTAPOV (2006).....	48
Figura 12. Representação esquemática da modificação da superfície de nanopartículas de sílica por meio da funcionalização com organosilanos: (a) hidrólise, (b) condensação e (c) autocondensação. Adaptado de RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, <i>et al.</i> (2020).	53
Figura 13. Representação da estrutura de espinélio inverso da magnetita. Adaptado de GALVÃO, NETO, <i>et al.</i> (2015).....	55
Figura 14. Desenho esquemático da síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas (mSiO ₂), seguida por sua calcinação e formação das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas (mSiO ₂ -c).....	65
Figura 15. Desenho esquemático da funcionalização das nanopartículas de sílica mesoporosas (mSiO ₂) usando APTMS e dando origem às nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas (mSiO ₂ -NH ₂).....	66
Figura 16. Desenho esquemático da calcinação das nanopartículas de sílica mesoporosas (mSiO ₂), mostrando a degradação dos grupos superficiais silanol nas nanopartículas calcinadas (mSiO ₂ -c).....	67
Figura 17. Desenho esquemático da ativação dos grupos superficiais -OH das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas (mSiO ₂ -c), com a formação das nanopartículas de sílica meporosa ativadas (mSiO ₂ -cA).....	68
Figura 18. Desenho esquemático da funcionalização das nanopartículas de sílica mesoporosas calcinadas ativadas (mSiO ₂ -cA) com APTMS, dando origem às nanopartículas de sílica mesoporosas calcinadas ativadas e funcionalizadas (mSiO ₂ -cA-NH ₂).....	69
Figura 19. Desenho esquemático do encapsulamento das nanopartículas magnéticas (Fe ₃ O ₄) em sílica, com a formação das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂).	72
Figura 20. Desenho esquemático da funcionalização das nanopartículas de magnetita cobertas com sílica (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂) com APTMS, dando origem às nanopartículas de magnetita cobertas com sílica funcionalizadas (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂)..	73

Figura 21. Estrutura química do CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, $C_{19}H_{42}BrN$).....	79
Figura 22. Estrutura química do APTMS (3-aminopropil trimetoxissilano, $C_6H_{17}NO_3Si$).....	81
Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica (—) e suas derivadas (---) para as amostras de sílica.....	82
Figura 24. Espectro de FTIR para as amostras (a) de sílica e (b) de magnetita. São destacadas algumas ligações presentes nos espectros de FTIR.....	86
Figura 25. Curvas de distribuição de tamanho das nanopartículas. São mostradas as três leituras realizadas pelo equipamento para cada amostra.....	91
Figura 26. Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras (a) de sílica: $mSiO_2$, $mSiO_2-c$, $mSiO_2-cA$, $mSiO_2-NH_2$ e $mSiO_2-cA-NH_2$; e (b) de magnetita: Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ e $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$	95
Figura 27. Isotermas de adsorção e dessorção com N_2 a 77 K para as amostras $mSiO_2$, $mSiO_2-NH_2$, $mSiO_2-c$, $mSiO_2-cA$, $mSiO_2-cA-NH_2$, $Fe_3O_4@SiO_2$, $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$	100
Figura 28. Comparação entre as isotermas de adsorção das amostras de nanopartículas sintetizadas neste trabalho.....	104
Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a, b) $mSiO_2$; (c) $mSiO_2-NH_2$; (d) $mSiO_2-c$; (e) $mSiO_2-cA$; (f) $mSiO_2-cA-NH_2$. As escalas mostradas nas imagens são de, respectivamente, 2 μm , 200 nm, 2 μm , 1 μm , 1 μm e 1 μm	105
Figura 30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras: (a) Fe_3O_4 ; (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ e (c) $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$; (d) imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra $Fe_3O_4@SiO_2$. As escalas mostradas nas imagens são de, respectivamente, 500 nm, 10 μm ; 500 nm e 100 nm.	106
Figura 31. Representação do processo de adsorção.....	111
Figura 32. Representação esquemática da remoção de contaminantes de uma solução por meio do processo de adsorção em batelada. A separação do adsorvente pode	

ser realizada, por exemplo, por: (a) centrifugação, (b) separação magnética e (c) filtração.....	116
Figura 33. Etapas da cinética de adsorção em partículas porosas: difusão externa, difusão de superfície e difusão nos poros.....	121
Figura 34. Possíveis formas das isotermas de adsorção. Adaptado de MELO, LIMA, <i>et al.</i> (2014) e TRAN, YOU, <i>et al.</i> (2017).	122
Figura 35. Número de publicações por ano sobre o tratamento da água produzida por adsorção. Dados obtidos na base de dados Scopus, utilizando as palavras-chave “produced water”, “oilfield water”, “treatment” e “adsorption”, em 11/12/2024.	133
Figura 36. Estrutura química do ácido benzoico.	144
Figura 37. Representação esquemática da caracterização da água produzida por meio de extração dos ácidos naftênicos com n-heptano e posterior análise por FTIR.	147
Figura 38. Representação esquemática da metodologia dos testes de adsorção.....	149
Figura 39. Espectro UV para o ácido benzoico presente na água produzida sintética na concentração de 500 mg/L, em $\text{pH} < \text{pKa}$	154
Figura 40. Curva de calibração de concentração do ácido benzoico via UV, no comprimento de onda de 230 nm.	155
Figura 41. Espectro de FTIR entre os números de onda 1900 e 1600 cm^{-1} para a amostra de água produzida sintética contendo a mistura de ácidos naftênicos após extração líquido-líquido com n-heptano.....	156
Figura 42. Curva de calibração de concentração da mistura de ácidos naftênicos via FTIR, no número de onda de, aproximadamente, 1710 cm^{-1}	157
Figura 43. Resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de ácido benzoico obtidos no estudo exploratório com este ácido. Condições do experimento: $C_i = 262 \text{ mg/L}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} 3$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 200 \text{ mg}$, 24 h.....	158
Figura 44. Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo empírico.	162
Figura 45. Superfície de resposta do planejamento experimental, gerada pelo Software Statistica.	163

Figura 46. Capacidade de adsorção do ácido benzoico ao longo do tempo, utilizando a nanopartícula mSiO ₂	165
Figura 47. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.....	166
Figura 48. Modelo de Weber e Morris aplicado aos dados experimentais da cinética de adsorção do ácido benzoico utilizando a nanopartícula mSiO ₂	168
Figura 49. Ajuste dos dados experimentais às isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Temkin.....	170
Figura 50. Ajuste linear dos dados experimentais à equação de van't Hoff.	173
Figura 51. Comparação entre a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção de ácidos naftênicos de uma água produzida sintética multicomponente e contendo apenas ácido benzoico.....	176
Figura 52. Representação esquemática dos mecanismos de adsorção por (a) interação hidrofóbica, (b) interação eletrostática e (c) repulsão eletrostática.	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Repartição da oferta interna de energia no ano de 2023 (EPE, 2024)..	2
Tabela 2. Histórico da produção <i>offshore</i> de óleo e água entre os anos de 2007 e 2021 no Brasil. Elaborada a partir do banco de dados da ANP (2022).....	10
Tabela 3. Caracterização da água produzida do Brasil, do Mar do Norte e do Mundo. Adaptado de GABARDO (2007) e TIBBETTS, BUCHANAN, <i>et al.</i> (1992)..	11
Tabela 4. Vantagens, desvantagens e possibilidade de aplicação <i>offshore</i> dos métodos de tratamento disponíveis para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos da água produzida. Adaptado de ARTHUR, LANGHUS, <i>et al.</i> (2005), IGUNNU, CHEN (2014), OLAJIRE (2020) e ZHENG, CHEN, <i>et al.</i> (2016).....	39
Tabela 5. Comparação entre os métodos de síntese em fase líquida (COTIN, PIANT, <i>et al.</i> , 2018).....	61
Tabela 6. Correlação entre os nomes das nanopartículas sintetizadas neste trabalho e os códigos utilizados para representá-las ao longo do texto.....	64
Tabela 7. Resultados obtidos na análise elementar das amostras mSiO ₂ , mSiO ₂ -NH ₂ , mSiO ₂ -c, mSiO ₂ -cA e mSiO ₂ -cA-NH ₂	79
Tabela 8. Ligações presentes nos espectros de FTIR das amostras de nanopartículas de sílica e de magnetita, bem como as ligações características do CTAB e do APTMS, reagentes utilizados nas sínteses.	87
Tabela 9. Médias dos diâmetros hidrodinâmicos das amostras mSiO ₂ , mSiO ₂ -NH ₂ , mSiO ₂ -c, mSiO ₂ -cA, mSiO ₂ -cA-NH ₂ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂ .	92
Tabela 10. Pontos isoelétricos das amostras de sílica e de magnetita.	95
Tabela 11. Propriedades texturais das amostras obtidas pelo método BET.	102
Tabela 12. Modelos cinéticos comuns nos estudos da adsorção de contaminantes da água produzida.....	121
Tabela 13. Isotermas de adsorção comuns nos estudos da adsorção de contaminantes da água produzida.....	129

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025.	135
Tabela 15. Especificação dos valores das variáveis de entrada do Planejamento Experimental. As variáveis são normalizadas nos níveis -1, 0 e +1.....	150
Tabela 16. Planejamento Experimental Fatorial Completo 3^2	150
Tabela 17. Resultados de capacidade de adsorção, capacidade de adsorção por área e porcentagem de remoção de ácido benzoico obtidos no estudo exploratório com este ácido. Condições do experimento: $C_i = 262$ mg/L, $T = 30$ °C, pH 3, $V = 50$ mL, $m = 200$ mg, 24 h.....	158
Tabela 18. Condições das variáveis de entrada normalizadas e reais e os valores de absorvância obtidos para cada experimento como variável de saída.....	160
Tabela 19. Análise estatística dos pontos centrais do planejamento experimental.....	161
Tabela 20. Matriz de correlação entre as variáveis do planejamento experimental.....	161
Tabela 21. Parâmetros obtidos no ajuste matemático dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula..	166
Tabela 22. Parâmetros obtidos no ajuste matemático dos dados experimentais às isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Temkin.....	170
Tabela 23. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do ácido benzoico.....	173

LISTA DE SÍMBOLOS

Abs – Absorbância (u.a.)

a_i – Parâmetros do modelo referentes aos efeitos principais

APTES – 3-aminopropiltriétoxisilano

APTMS – 3-aminopropiltrimetoxisilano

A_{SBET} – Área específica calculada pelo Método BET (m^2/g)

b – constante de Temkin ($J.g/mol.mg$)

BET – Método de Brunauer–Emmett–Teller

b_{ij} – Parâmetros do modelo referentes aos efeitos secundários

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

C – Constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g)

C_0 – Concentração inicial do adsorvato na solução (mg/L)

C_{ae} – Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg/L)

CBM – *Coal bed methane* (Metano das camadas de carvão)

C_e – Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L)

CHNS – Análise elementar

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTAB – Brometo de cetil trimetil amônio

d – Dosagem de adsorvente (g/L)

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DLS – Espalhamento dinâmico de luz

DQO – Demanda química de oxigênio

DTG – Derivada da curva de análise termogravimétrica

E – Energia média de adsorção (kJ/mol)

Fe_3O_4 – Nanopartículas de magnetita

$Fe_3O_4@SiO_2$ – Nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica

$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ – Nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica e funcionalizadas com APTMS

FO – Função objetivo

FTE – *Freeze-thaw evaporation* (Congelamento/descongelamento e evaporação)

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HPA – Hidrocarbonetos poliaromáticos

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Performance

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K – Constante de equilíbrio (adimensional)

k_1 – Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_{di} – Coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

K_F – Constante de adsorção de Freundlich ($(\text{mg/g})(\text{L/g})^n$)

K_L – Constante de adsorção de Langmuir (L/mg)

K_S – Constante de adsorção de Sips (mg/L)

K_T – Constante da isoterma de Temkin (L/g)

LC-MS – Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massa

m – Massa de adsorvente (g, mg)

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MF – Microfiltração

mSiO₂ – Nanopartículas de sílica mesoporosa

mSiO₂-c – Nanopartículas de sílica mesoporosa calcinada

mSiO₂-cA – Nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas e ativadas

mSiO₂-cA-NH₂ – Nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas, ativadas e funcionalizadas com APTMS

mSiO₂-NH₂ – Nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS

n – Variável que caracteriza a intensidade da adsorção (adimensional)

NF – Nanofiltração

NORM – *Naturally Occuring Radioactive Material* (Materiais radioativos de ocorrência natural)

O&G – Óleos e graxas

OR – Osmose reversa

PA – Grau de pureza analítica

pH – Potencial hidrogeniônico

pH_{pzc} – Ponto de zero cargas

pI – Ponto isoelétrico

pKa – Constante de dissociação ácida

PVP – Polivinilpirrolidona

q_e – Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ou capacidade de adsorção (mg/g)

q_m – Capacidade máxima de adsorção, referente a monocamada (mg/g)

q_t – Capacidade de adsorção no tempo t (mg/g)

QTRAP-MRM – *Quadrupole ion trap instrument with multiple reaction monitoring*

R – Constante universal dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$)

R(%) – Eficiência de remoção (%)

R^2 – Coeficiente de regressão linear (adimensional)

RAO – Razão água:óleo

R_L – Fator de separação do sistema sólido-líquido (adimensional)

SM-5520B – *Standard Methods 5520B*

SM-5520F – *Standard Methods 5520F*

T – Temperatura (K, °C)

t – Tempo (min, h)

TEOS – Tetraetilortossilicato

TGA – Análise termogravimétrica

TOC – *Total organic carbon* (Carbono orgânico total)

TOG – Teor de óleos e graxas

TPH – *Total petroleum hydrocarbons* (Total de hidrocarbonetos do petróleo)

u.a. – Unidade arbitrária

UF – Ultrafiltração

UPLC-QTOF-MS – *Ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry*

UPLC-TOFMS – *Ultra-high performance liquid chromatography with orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry*

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

V – Volume da solução (L, mL)

VE – Variável de entrada

VS – Variável de saída

WSO – *Water soluble organics* (Compostos orgânicos dissolvidos em água)

y_c – Variável resposta

z_1 – Variável temperatura normalizada

z_2 – Variável pH normalizada

z_i e z_j – Variáveis independentes

β – Constante relacionada a energia de adsorção ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

ΔG_{ads} – Variação na energia livre de Gibbs de adsorção (J/mol)

ΔH_{ads} – Variação da entalpia de adsorção (J/mol)

ΔS_{ads} – Variação da entropia de adsorção (J/mol K)

ε – Potencial de Polanyi (kJ/mol)

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização do tema

O petróleo é considerado não apenas uma fonte de energia, mas também um indicador econômico. Por ser uma fonte de energia não-renovável, com alto valor energético, tornou-se um produto de grande interesse mundial, que possui influências sobre a política e a economia tanto de países que possuem reservas, quanto de países que não as possuem. Desde que as primeiras reservas foram descobertas e começaram a ser exploradas, o petróleo passou a ocupar uma posição de destaque na geração de energia. Entre as décadas de 1970 e 1980, a proporção de petróleo na matriz energética mundial chegou a aproximadamente 50% (ARUTYUNOV, LISICHKIN, 2017). Em 2018, com o crescimento da produção de energia a partir de fontes renováveis, o petróleo foi a fonte de energia responsável por aproximadamente 30% do consumo mundial (BP, 2019).

Apesar do crescimento da busca por fontes de energia renováveis, fontes de energia não-renováveis, em especial o petróleo, continuam representando a maior parte do consumo brasileiro. Em 2023, 50,9% da oferta de energia brasileira foi proveniente de fontes não-renováveis, como petróleo e derivados, gás natural, carvão mineral e urânio (Tabela 1). No mesmo ano, a oferta de petróleo e derivados representou 35,1% da oferta nacional de energia (EPE, 2024).

Tabela 1. Repartição da oferta interna de energia no ano de 2023 (EPE, 2024).

Fonte de energia	Oferta (%)
Renováveis	49,1
Derivados de cana-de-açúcar	16,9
Hidráulica	12,1
Lenha e carvão vegetal	8,6
Eólica	2,6
Solar	1,7
Outras fontes renováveis	7,2
Não-renováveis	50,9
Petróleo e derivados	35,1
Gás natural	9,6
Carvão mineral e coque	4,4
Urânio (U ₃ O ₈)	1,2
Outras fontes não-renováveis	0,6
Total	100

Os produtos gerados por meio do petróleo, como combustíveis e materiais poliméricos, constituem a base da civilização moderna (ARUTYUNOV, LISICHKIN, 2017, EPE, 2019) . Além disso, por possuir alto valor energético e se apresentar no estado líquido, o petróleo pode ser facilmente transportado e processado, quando comparado a outras fontes de energia. Diferente do petróleo, fontes de energia renováveis, como hidroelétrica, eólica e solar, podem apenas gerar apenas energia elétrica. Por isso, mesmo com o aumento do interesse e da produção de energia de fontes renováveis, essas fontes não são capazes de suprir a demanda energética atual e substituir completamente o petróleo como matéria-prima (ARUTYUNOV, LISICHKIN, 2017).

Em 2023, o volume de petróleo produzido no mundo foi de 96,4 milhões de barris/dia. No mesmo ano, o Brasil ocupou a 8ª posição no ranking mundial de produtores de petróleo, com uma produção de 3,5 milhões de barris/dia, equivalente a 3,6% do total mundial. Com relação ao consumo, o Brasil consumiu, em 2023, cerca de 2,6 milhões de barris/dia, ocupando o 8º lugar no ranking mundial de consumo de petróleo. O total consumido no mundo no mesmo ano foi de 100,2 milhões de barris/dia (ANP, 2024). Além disso, é estimado que o consumo de petróleo no mundo siga crescendo e chegue a 106,6 milhões de barris/dia até 2030 (PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020). Por ser obtido de fontes não-renováveis, a disponibilidade de petróleo é limitada. O crescimento da exploração do petróleo, consequência do aumento de seu consumo, leva a uma

diminuição da disponibilidade desse recurso. Para que as demandas energéticas sejam supridas, se faz necessária a exploração de óleos não-convencionais, como óleos pesados, extrapesados e ácidos (ARUTYUNOV, LISICHKIN, 2017, CHEW, 2014).

No Brasil, a maior parte da produção de petróleo advém de poços do pré-sal (76% da produção total em 2023) (ANP, 2023). Assim, há uma predominância de óleos brutos caracterizados por um grau API médio, entre 17 e 30° API nos principais campos de produção (PETROBRAS, 2020b). Além disso, grande parte dos óleos produzidos no Brasil possuem elevada acidez total, causada, principalmente, pela presença de ácidos naftênicos (MARTINS, SILVA, *et al.*, 2018). A presença de ácidos naftênicos no petróleo gera dificuldades e problemas no processamento do petróleo, principalmente pelo seu efeito corrosivo. Além disso, a presença desses ácidos afeta também a água produzida (GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012).

A água produzida é a maior corrente líquida gerada na extração de petróleo e, considerando a produção global, ocorre em uma proporção água:óleo de 3:1. Esta grande magnitude de produção de água, que pode aumentar ao longo dos anos, com a intensificação da exploração e com o envelhecimento dos poços, representa uma das motivações para que seja crescente o interesse sobre o tratamento da água produzida (FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021).

A composição da água produzida é variada e muda de acordo com o local de exploração. Além de água, é composta por óleo disperso e dissolvido, sólidos suspensos, gases dissolvidos e compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos (KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020). Os ácidos naftênicos constituem a maior parte dos compostos orgânicos dissolvidos e são os principais responsáveis pelo aumento do teor de óleos e graxas (TOG) na água produzida (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021). Este é o principal indicador da qualidade da água produzida durante a extração de petróleo e a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos é atualmente um dos maiores desafios na indústria petrolífera, já que o efluente precisa estar de acordo com as exigências das regulações ambientais para que possa ser descartado (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021, KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020).

No Brasil, onde a maior parte da produção ocorre *offshore*, o tratamento da água produzida é, geralmente, realizado com o objetivo de adequar o efluente às exigências da legislação para o descarte no mar (ANP, 2020a, CONAMA, 2007). Segundo a Resolução

CONAMA 393 de 2007, o limite diário de óleos e graxas para descarte é de 42 mg/L, com uma média mensal de 29 mg/L. Além disso, recentemente houve uma mudança na legislação referente ao método de quantificação do teor de óleos e graxas (TOG), que passou a ser realizado pelo método SM-5520B, antes realizado pelo método SM-5520F. Com essa mudança, a presença de compostos orgânicos dissolvidos (WSO) passou a ser detectada e contribuir para o TOG. Dentre esses compostos, os ácidos naftênicos são os maiores contribuintes para o aumento do valor do TOG (NETO, GERMINIANI, *et al.*, 2023).

Antes dessa mudança na legislação, o objetivo do tratamento da água produzida em plataformas *offshore* era, principalmente, a remoção de óleo disperso, que pode ser realizado em um processo multiestágio. Esse tratamento envolve diferentes tecnologias (PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020) e consiste basicamente em hidrociclones e flotores, que podem ser combinados com filtros e centrífugas (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, NONATO, ALVES, *et al.*, 2018). Entretanto, os métodos de tratamento convencionais não são capazes de remover compostos dissolvidos, como os ácidos naftênicos (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019, KABYL, YANG, *et al.*, 2020). Assim, novas tecnologias capazes de remover compostos dissolvidos têm sido desenvolvidas e utilizam técnicas como, por exemplo, adsorção, uso de membranas, congelamento/descongelamento e evaporação (FTE - *freeze-thaw evaporation*), e oxidação química (ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016).

Dentre as tecnologias denominadas disruptivas para tratamento da água produzida encontra-se a adsorção com nanopartículas. O tamanho reduzido das nanopartículas tem como consequência uma alta área específica, o que as torna candidatas promissoras para a remoção desses ácidos via adsorção, sobretudo em operações *offshore* (AKHTAR, WATERS, *et al.*, 2014). De especial interesse, encontram-se as nanopartículas magnéticas, que permitiriam sua coleta ao final do processo de adsorção dos ácidos por meio da aplicação de um campo magnético. Posteriormente, essas partículas poderiam ser regeneradas e reutilizadas. As partículas magnéticas podem, ainda, ser recobertas com polímeros ou sílica e funcionalizadas para aumentar a interação com os ácidos naftênicos e, conseqüentemente, sua capacidade de remoção (SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019).

Esta pesquisa visa o estudo da possibilidade de remoção de ácidos naftênicos da água produzida utilizando materiais nanoestruturados. Foi realizado um estudo comparativo da eficiência de remoção dos ácidos naftênicos por nanopartículas com *core*

magnético recobertas ou não com sílica e funcionalizadas com grupos amino e diferentes nanopartículas de sílica. Esses nanomateriais se destacam dentre outros adsorventes por apresentar elevada área específica, alta energia superficial e a possibilidade de funcionalização. Além disso, essa alternativa promissora se difere de outros estudos por utilizar nanomateriais sintetizados visando especificamente a adsorção de ácidos naftênicos, ao invés de adsorventes macroscópicos, evidenciando a inovação da solução proposta nesta tese de doutorado.

1.2 Objetivos

Este projeto de pesquisa de doutorado tem como principais objetivos a síntese de materiais nanoestruturados magnéticos e não magnéticos e sua aplicação no tratamento da água produzida, especificamente na remoção de ácidos naftênicos.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta tese de doutorado incluem:

- Síntese de nanopartículas de sílica, funcionalizadas ou não com grupos amino, visando aprimorar suas propriedades adsorventes;
- Síntese de nanopartículas magnéticas, recobertas ou não com sílica e funcionalizadas com grupos amino, buscando otimizar sua estabilidade e eficiência na adsorção de ácidos naftênicos;
- Caracterização das nanopartículas sintetizadas quanto às suas propriedades físico-químicas e estruturais;
- Avaliação do desempenho das nanopartículas na adsorção de ácidos naftênicos por meio de testes com amostras de água produzida sintética, avaliando fatores como capacidade de adsorção e eficiência de remoção;
- Avaliação dos efeitos da temperatura e do pH no processo de adsorção, por meio de planejamento experimental, com o objetivo de determinar a condição ótima para os testes;
- Caracterização dos mecanismos e fenômenos envolvidos no processo de adsorção dos ácidos naftênicos.

1.3 Organização da tese

A presente proposta de tese de doutorado foi organizada em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresentou uma contextualização sobre o tema e os objetivos deste trabalho. A seguir, o segundo capítulo abordará uma revisão teórica e bibliográfica sobre a água produzida e o seu tratamento, incluindo as características da água produzida e sua composição, com foco nos ácidos naftênicos. Serão discutidos os métodos de tratamento empregados atualmente e a necessidade do desenvolvimento de novos métodos que possam ser aplicados à remoção de compostos orgânicos dissolvidos, em especial o uso de nanoadsorventes. O terceiro capítulo é referente ao preparo e à caracterização dos nanoadsorventes utilizados neste trabalho. Nele será apresentada uma revisão acerca de nanomateriais, em especial os de sílica e de magnetita, os métodos de síntese, a metodologia de caracterização e os resultados obtidos. No quarto capítulo, será feita uma revisão teórica sobre o método de adsorção. Em seguida, serão apresentados os métodos de preparo de soluções sintéticas de água produzida contendo ácido naftênico e a sua metodologia de caracterização. Será apresentada, também, uma metodologia para a avaliação do desempenho dos nanoadsorventes na adsorção de ácidos naftênicos e os resultados obtidos. A partir deles, será proposto um mecanismo pelo qual a adsorção dos ácidos naftênicos ocorre. Por fim, no último capítulo, serão apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

CAPÍTULO II: REVISÃO TEÓRICA E BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão teórica e bibliográfica sobre a água produzida e seu tratamento, que são objeto de estudo deste trabalho de doutorado. Inicialmente, serão apresentadas as características da água produzida, incluindo os seus principais contaminantes e os problemas causados por eles. Foco será dado para os contaminantes orgânicos dissolvidos, em especial os ácidos naftênicos. A seguir, serão discutidos os impactos do descarte da água produzida no ambiente marinho, as legislações ambientais brasileiras que regulam o descarte da água produzida e as estratégias que podem ser empregadas para que danos ao ambiente sejam evitados. Serão abordados os métodos convencionais de tratamento da água produzida e métodos de tratamento disponíveis para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos, apresentando suas vantagens e desvantagens, especialmente quanto à aplicação *offshore*.

2.1 Água produzida

A água produzida, também chamada de água de processo ou água de produção, é a maior corrente de rejeito gerada concomitantemente ao petróleo, durante sua produção (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHEH, *et al.*, 2009, PETROBRAS, 2020a). Sua composição é diversificada e inclui contaminantes orgânicos e inorgânicos, que variam de acordo com o local, tipo de exploração e a idade do poço produtor (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHEH, *et al.*, 2009). Além de ser produzida na extração de petróleo, a água produzida pode ser obtida, também, em outros processos, como na produção de gás natural e na produção de metano a partir de carvão. Pode ser classificada, segundo a sua origem, como água produzida de campos petrolíferos, água produzida de gás natural e água produzida de gás metano das camadas de carvão (*coal bed methane* - CBM) (IGUNNU, CHEN, 2014).

Com relação à água produzida obtida durante a extração do petróleo, que será objeto de estudo deste trabalho, é considerada como toda a água extraída dos campos petrolíferos durante o processo produtivo. Em reservatórios de petróleo e gás, é

constituída de água de formação, água de injeção e água condensada (em casos de reservatórios produtores de gás) (DANTAS, 2016).

O início da produção de água se dá, geralmente, após o início da extração de óleo. Ao longo da produção de petróleo, a pressão do reservatório diminui. Com isso, há uma expansão da água nele contida e a invasão da zona de óleo pelo volume de água excedente. Esse influxo de água desloca o óleo para os poços de produção. Em certo ponto da produção, quando há menor quantidade de óleo disponível, a água atinge o nível de produção e começa a ser produzida juntamente com o petróleo. Nesse momento, a água obtida, antes confinada nos poços, passa a ser chamada de água produzida (DANTAS, 2016, THOMAS, 2001). Além disso, com o passar do tempo, a pressão no reservatório é reduzida ainda mais pela remoção do óleo e é necessária a injeção de água no reservatório para que a pressão hidráulica seja mantida e a produção continue (JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). A água utilizada neste processo é chamada de água de injeção. Em determinados momentos da vida produtiva, pode ser necessária a injeção de cinco a dez partes de água para cada parte de óleo extraído (THOMAS, 2001). Além de ser utilizada para a conservação da pressão do reservatório, a água de injeção pode ser utilizada para deslocar o óleo na direção dos poços produtores. Ao mesmo tempo, a água injetada ocupa o espaço antes ocupado pelo óleo, mantendo a pressão do reservatório (THOMAS, 2001).

O volume de água produzida varia de acordo com o tipo de método utilizado na produção de petróleo. Por exemplo, em poços onde é utilizada a injeção de água para extração do petróleo (método de recuperação secundária) o volume de água produzida é maior do que naqueles poços onde não há a injeção de água (SENA, 2011). Além disso, esse volume varia também de acordo com o tempo em que o poço vem sendo explorado. Por exemplo, a quantidade de água produzida pode representar até 80% do volume total de resíduos gerados nas operações de petróleo e gás, em campos em fase final de exploração (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Considerando a produção global de barris de óleo e a quantidade de água produzida, a razão água:óleo (RAO) é de, aproximadamente, 3:1. Entretanto, com o envelhecimento dos poços, a quantidade de água pode chegar a ser 10 vezes maior do que a quantidade de óleo produzido (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018, NONATO, ALVES, *et al.*, 2018). Esta grande magnitude de produção de água representa uma das motivações para que sejam crescentes os esforços para o tratamento da água produzida.

Com relação ao Brasil, foi feita uma previsão para a produção de óleo e água para a Bacia de Campos (Figura 1) (KUNERT, 2007). No início das atividades, a produção de óleo ocorre sem a produção de água e sem a necessidade de injeção de água. Após algum tempo, a injeção de água se faz necessária para manutenção de pressão no poço. Quando a água atinge o nível de produção, o que é acelerado pela injeção de água, inicia-se a sua produção. Ao longo do tempo, a necessidade de injeção de água no poço e a produção de água aumentam. Em um dado momento, um maior volume de água injetada não acarreta no aumento do volume de óleo produzido. Com isso, a razão água:óleo aumenta, até que, no final da vida útil do poço, a quantidade de água produzida pelo poço é muito maior do que a quantidade de óleo. O mesmo comportamento foi observado por outros autores para outras localidades (IGUNNU, CHEN, 2014).

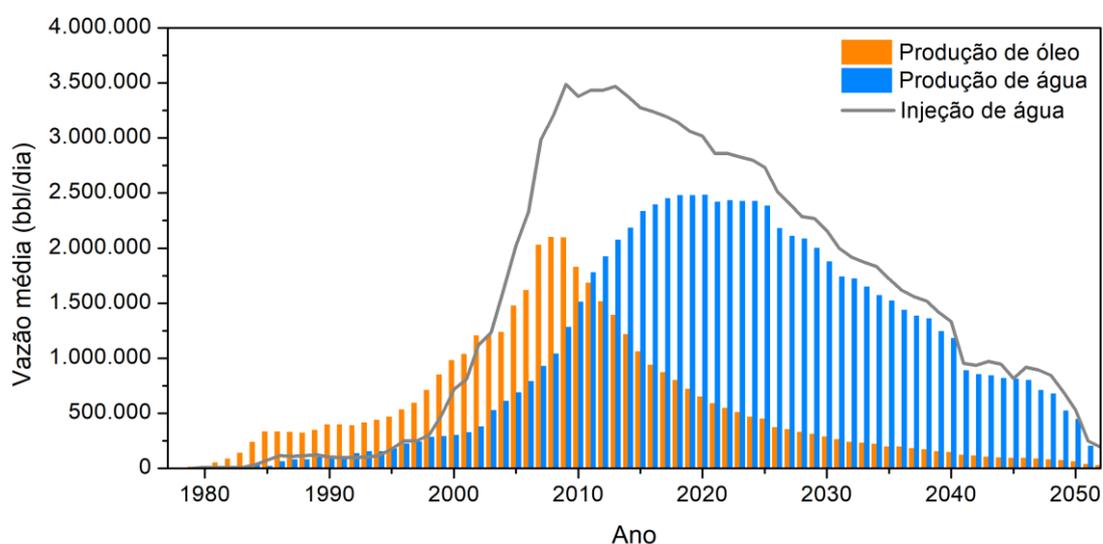


Figura 1. Histórico e previsão diária média da produção de óleo e de água e da injeção de água nos poços da Bacia de Campos entre os anos de 1977 e 2052. Adaptado de KUNERT (2007).

A razão água:óleo para poços *offshore* no Brasil (Tabela 2) é menor do que a global, que leva em conta as explorações *onshore* e *offshore*. Entretanto, pode-se perceber uma tendência de aumento desta razão ao longo dos anos, assim como acontece no restante no mundo (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Considerando apenas a Bacia de Campos, a RAO foi menor que 1 até 2013. Em 2014 a produção de água ultrapassou a produção de petróleo, chegando a uma RAO de 1,7 em 2021 (ANP, 2022). Por outro lado, a

produção de petróleo do pré-sal, que é obtida a partir de poços mais novos, ocorre com a formação de menor quantidade de água produzida, apresentando uma RAO média de 0,05 entre os anos de 2014 e 2019 (ANP, 2020). Assim, a descoberta de novos campos de produção e a exploração recente do pré-sal auxiliam no retardo do aumento da RAO brasileira, embora esse aumento exista (FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009).

Tabela 2. Histórico da produção *offshore* de óleo e água entre os anos de 2007 e 2021 no Brasil. Elaborada a partir do banco de dados da ANP (2022).

Ano	Campos com produção de óleo ^a	Produção anual		Produção diária média		RAO
		Óleo (Mm ³)	Água (Mm ³)	Óleo (Mbbl/dia)	Água (Mbbl/dia)	
2007	60	90,12	55,61	1,55	0,96	0,62
2008	62	94,63	64,81	1,63	1,12	0,68
2009	66	102,53	72,60	1,77	1,25	0,71
2010	71	108,27	79,71	1,87	1,37	0,74
2011	72	111,00	78,77	1,91	1,36	0,71
2012	75	108,75	85,79	1,87	1,48	0,79
2013	77	106,58	94,76	1,84	1,63	0,89
2014	79	120,25	109,25	2,07	1,88	0,91
2015	80	131,50	113,05	2,27	1,95	0,86
2016	79	136,69	110,01	2,36	1,90	0,80
2017	77	144,05	119,69	2,48	2,06	0,83
2018	78	143,17	121,59	2,47	2,10	0,85
2019	78	155,36	108,53	2,68	1,87	0,70
2020	76	165,28	99,56	2,85	1,72	0,60
2021	62	149,81	80,20	2,58	1,38	0,54

^a Foram contabilizados apenas os campos onde houve produção de óleo naquele ano.

2.2 Características da água produzida

A composição da água produzida pode variar de acordo com o local e tipo de exploração. Além disso, o aumento do volume de água produzida ao longo do tempo de exploração do reservatório acarreta em variações de composição (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019). A qualidade da água produzida é influenciada pela geoquímica da formação, pelo tipo de hidrocarboneto produzido, pelas características do poço produtor e pelo método de extração (DURASAMY, BENI, *et al.*, 2013). Ademais, podem, ainda,

haver contaminantes advindos dos aditivos químicos adicionados no poço durante a produção (FAKHRU’L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009).

A Tabela 3 mostra a caracterização da água produzida no Brasil, levando em consideração seus principais contaminantes, de acordo com o estudo realizado por GABARDO (2007). A Tabela 3 mostra, também, uma comparação entre os contaminantes presentes na água produzida brasileira e a água produzida em outras localidades do mundo (TIBBETTS, BUCHANAN, *et al.*, 1992). Segundo conclusões obtidas por GABARDO (2007) em seu estudo e comparação com outros estudos disponíveis na literatura, os resultados da caracterização da água produzida no litoral brasileiro são semelhantes à água produzida em demais regiões do mundo (FLYNN, BUTLER, *et al.*, 1996, JEREZ VEGUERIA, GODOY, *et al.*, 2002, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018, TIBBETTS, BUCHANAN, *et al.*, 1992, VEIL, KIMMELL, *et al.*, 2005). Entretanto, este estudo foi realizado com amostras de água produzida proveniente da Bacia de Campos (21 amostras), da Bacia de Santos (1 amostra) e da Bacia do Ceará (1 amostra), no período entre 2005 e 2006. Assim, esses resultados não compreendem as características da água produzida durante a extração do petróleo do pré-sal, que atualmente é responsável pela maior parte da produção brasileira (ANP, 2023).

Tabela 3. Caracterização da água produzida do Brasil, do Mar do Norte e do Mundo. Adaptado de GABARDO (2007) e TIBBETTS, BUCHANAN, *et al.* (1992).

Parâmetro	Unidade	Brasil	Mundo	Mar do Norte
Parâmetros físicos				
pH	-	6,06 - 8,20	4,3 - 10	6,9 - 8,3
Temperatura	°C	30 - 90	-	50 - 94
Salinidade	mg/L de NaCl	38.182 - 179.766	-	-
Densidade	g/L	1,03 - 1,13	1,014 - 1,140	1,019 - 1,025
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	1,9 - 106,1	1,2 - 1.000	3 - 85
Parâmetros inorgânicos				
Sulfatos	mg/L	17 - 2.243	<2 - 1.650	7,005 - 2.895
Bicarbonatos	mg/L	115 - 730	77 - 3.990	260 - 995
Nitratos	mg/L	<0,1 - 0,4	-	-
Cloretos	mg/L	23.170 - 109.089	80 - 200.000	16.310 - 21.035
Fluoretos	mg/L	<1 - 16,0	-	-
Cianeto	µg/L	<10 - <10	-	-
Nitrogênio amoniacal	mg/L	22,3 - 91,0	10 - 300	0 - 17

Tabela 3. Caracterização da água produzida do Brasil, do Mar do Norte e do Mundo.
Adaptado de GABARDO (2007) e TIBBETTS, BUCHANAN, *et al.* (1992)
(Continuação).

Parâmetro	Unidade	Brasil	Mundo	Mar do Norte
Metais, Arsênio, Fósforo e Selênio				
Mercúrio	µg/L	<0,20 - 0,63	<0,005 - 0,3	<0,05
Alumínio	mg/L	<0,003 - 0,32	310 - 410	0,05 - 0,28
Arsênio	mg/L	<0,007 - <0,2	<0,005 - 0,3	<0,01
Bário	mg/L	0,4 - 45,0	1,3 - 650	0,2 - 6,04
Boro	mg/L	18,4 - 120,4	5 - 95	6,63 - 0,28
Cádmio	mg/L	<0,001 - <0,02	<0,005 - 0,2	<0,005 - 0,02
Chumbo	mg/L	<0,001 - <0,1	0,002 - 8,8	<0,03 - 0,03
Cobre	mg/L	0,01 - 0,29	<0,02 - 1,5	0,01 - 0,14
Cromo	mg/L	<0,005 - <0,03	0,02 - 1,1	<0,02
Estanho	mg/L	<0,002 - 0,02	-	-
Ferro	mg/L	0,04 - 17,0	<0,1 - 100	4,5 - 10
Fósforo	mg/L	<0,01 - 2,9	-	1,3 - 17,1
Manganês	mg/L	0,04 - 5,89	<0,004 - 175	3,08 - 12,4
Níquel	mg/L	<0,01 - 0,15	-	<0,02 - 0,04
Prata	mg/L	<0,001 - <0,003	<0,001 - 0,15	<0,01
Selênio	mg/L	<0,2 - 0,4	-	-
Vanádio	mg/L	<0,002 - 0,37	-	<0,02 - <0,02
Zinco	mg/L	<0,02 - 0,05	0,01 - 35	<0,005 - 0,01
Parâmetros orgânicos				
Carbono Orgânico Total	mg/L	86 - 971	0 - 1.500	15 - 522
TPH¹	mg/L	4 - 66	2 - 565	7 - 220
Benzeno	mg/L	0,625 - 13,462	-	-
Tolueno	mg/L	0,484 - 5,979	-	-
Etilbenzeno	mg/L	0,051 - 0,770	-	-
Xilenos	mg/L	0,237 - 3,904	-	-
Total BTEX	mg/L	1,397 - 19,991	0,39 - 35	1,3 - 92,6
Fenóis	mg/L	0,05 - 5,74	0,009 - 23	1,4 - 6,8
Total HPA	mg/L	0,04 - 1,02	-	-
Ácido acético	mg/L	45 - 783	-	-
Ácido propiônico	mg/L	ND ² - 200	-	-
Total Ácidos Orgânicos	mg/L	45 - 928	2 - 4.900	20 - 626
Radioisótopos				
²³⁶Rádio	Bq/L	0,02 - 10,9	-	-
²³⁸Rádio	Bq/L	<0,08 - 10,1	-	-

¹ Total de Hidrocarbonetos de Petróleo

² Não detectado

A água produzida durante o processo de extração do petróleo geralmente apresenta alta salinidade, que pode variar desde menos de 100 mg/L até mais de 300.000 mg/L, dependendo da região geográfica, do tipo e idade do reservatório (ARNOLD, STEWART, 2007, NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Geralmente, a água produzida também contém óleo, em concentrações que variam de 0,1 até 10% m/v. Isso ocorre mesmo após a separação da água dos hidrocarbonetos em produção por equipamentos como o separador trifásico, já que esses equipamentos não são capazes de alcançar a remoção completa de óleo. Assim, é necessário o tratamento da água produzida, posterior à separação preliminar do óleo, para uma remoção mais eficiente dos hidrocarbonetos e outros contaminantes presentes na água produzida (ARNOLD, STEWART, 2007, VEIL, PUDER, *et al.*, 2004).

Além de alta salinidade e a presença de óleo, a água produzida pode conter diversos contaminantes que ocorrem naturalmente nas formações geológicas, na forma dissolvida ou dispersa (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Fazem parte de seus principais constituintes compostos orgânicos e inorgânicos: sais e íons inorgânicos, sólidos dissolvidos, óleos e graxas (O&G), hidrocarbonetos provenientes do petróleo, como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), fenóis, ácidos orgânicos, metais, NORM (*Naturally Occuring Radioactive Material*) e aditivos químicos (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018) (Figura 2). Esses contaminantes estão relacionados com as características geoquímicas do poço e com os produtos químicos utilizados durante a perfuração, exploração e processos de operação nos poços (ARTHUR, HOCHHEISER, *et al.*, 2011, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). A seguir, foco será dado para os compostos orgânicos presentes na água produzida.

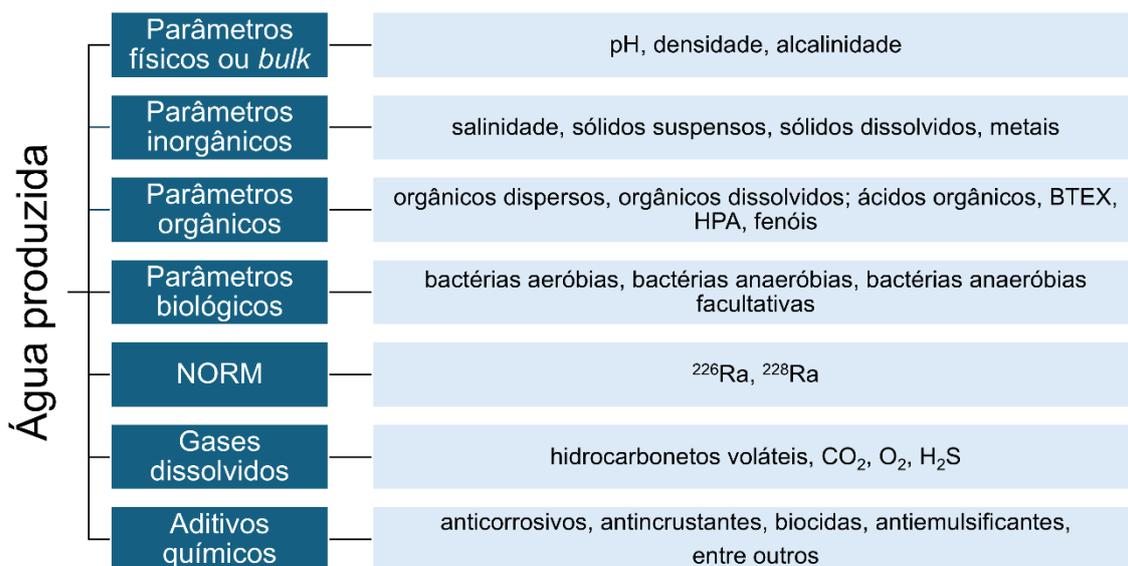


Figura 2. Composição da água produzida.

2.2.1 Compostos orgânicos na água produzida

Os compostos orgânicos são os componentes da água produzida que geram a maior preocupação com relação ao ambiente (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). A concentração desses compostos na água produzida varia de acordo com a composição do óleo, pH, salinidade, temperatura, sólidos totais dissolvidos, razão água:óleo, tipo e quantidade de químicos adicionados ao campo de óleo, tipo e quantidade dos químicos estabilizantes, como graxas e asfaltenos etc (FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018).

Os compostos orgânicos podem ser encontrados na água produzida na forma dissolvida ou dispersa, seja ela proveniente da produção primária, recuperação avançada ou produção de gás (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021, WALSH, 2018). Na química coloidal, a definição de compostos dissolvidos e dispersos pode ser feita da seguinte maneira: moléculas orgânicas e o conjunto de moléculas orgânicas em água que possuam diâmetro menor que 5 nm são consideradas como dissolvidas. Por outro lado, gotas e partículas com diâmetro maior que 50 μm são consideradas como dispersas. Conjuntos de moléculas com diâmetro intermediário (entre 5 nm e 50 μm) são considerados como partículas coloidais (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014). Os compostos orgânicos dissolvidos também são frequentemente definidos na literatura

como a fração de matéria orgânica que passa por um filtro de 0,45 μm (ARNOLD, STEWART, 2007, KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020, WANG, GOUAL, *et al.*, 2012).

Os óleos e graxas presentes na água produzida podem ser divididos em: compostos não-polares dispersos, compostos polares dispersos e compostos orgânicos dissolvidos (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021, KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020). A Figura 3 mostra a divisão destes tipos de compostos na água produzida. Os óleos e graxas (TOG) representam todo o conteúdo orgânico na água produzida e podem ser classificados como compostos orgânicos dissolvidos e compostos orgânicos dispersos. Os compostos orgânicos dispersos são divididos em compostos polares e não-polares. A soma dos compostos orgânicos dissolvidos e dos compostos orgânicos polares dispersos é definida como compostos orgânicos dissolvidos em água (WSO, *water soluble organics*). A parte restante do TOG, ou seja, a parte não-polar dos compostos orgânicos dispersos, é definida como total de hidrocarbonetos do petróleo (TPH, *total petroleum hydrocarbons*) (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014).

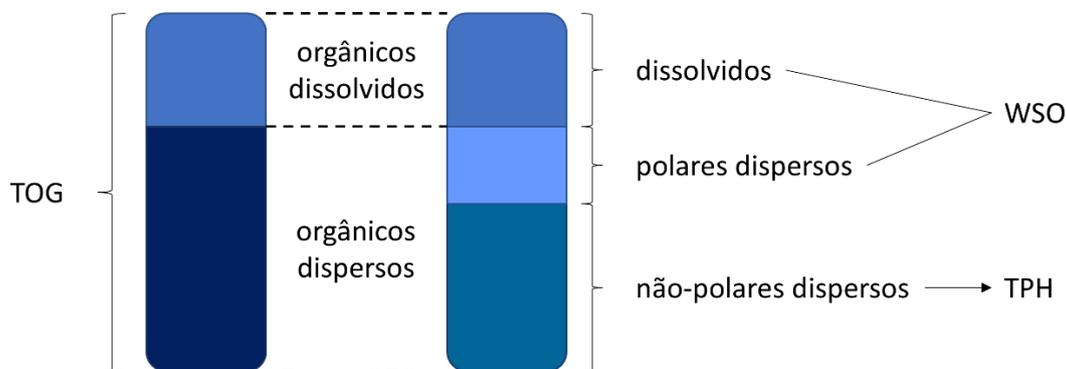


Figura 3. O conteúdo total de compostos orgânicos na água produzida (TOG), pode ser dividido em orgânicos dissolvidos e dispersos, ou em orgânicos dissolvidos + polares dispersos (WSO) e não-polares dispersos (TPH). Adaptado de WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.* (2014).

O WSO (orgânicos dissolvidos em água) não pode ser considerado uma medida direta nem indireta dos compostos orgânicos dissolvidos na água produzida. O nome que foi usado para sua definição leva a assumir que esses compostos estão dissolvidos na água produzida, mas nem sempre é o caso. Uma contribuição adicional da WSO é dada pelos orgânicos polares dispersos. De forma semelhante, o termo TPH (total de hidrocarbonetos do petróleo) também não é preciso, já que os hidrocarbonetos são compostos apenas de

carbono e hidrogênio. Quando usado na indústria do petróleo, o termo TPH consiste não apenas em hidrocarbonetos, mas inclui ainda moléculas polares orgânicas (WALSH, 2018). Essa terminologia foi definida de acordo com os ensaios realizados para a determinação do teor de óleos e graxas na água produzida. Assim, o TOG é determinado como toda a matéria orgânica que pode ser extraída da água com hexano e que não vaporiza quando o solvente é evaporado, a 85 °C. O WSO é definido como apenas os compostos polares do extrato orgânico, que podem ser adsorvidos em sílica. Por fim, a parte orgânica que permanece no extrato após a adsorção corresponde aos compostos orgânicos polares dispersos e é chamada de TPH (KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014).

A solubilidade dos compostos orgânicos na água produzida decresce com o aumento de seu peso molecular. Além disso, hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis que hidrocarbonetos saturados de mesmo peso molecular (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Entretanto, a maioria desses hidrocarbonetos não é dissolvida em água. Os compostos orgânicos dissolvidos, quando contribuem para o WSO, são um componente minoritário (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014). Assim, a maior parte dos compostos orgânicos se encontra de forma dispersa na água produzida. Podem, ainda, estar presentes na água em forma de emulsões ou separados da água em duas fases (EKINS, VANNER, *et al.*, 2007).

Emulsões do tipo óleo em água (O/A) podem ser formadas nas operações de tratamento da água produzida (ARNOLD, STEWART, 2007, DUDEK, VIK, *et al.*, 2020). Geralmente, as emulsões podem ser classificadas em quatro categorias: macroemulsão, caracterizada pela presença de gotas de óleo livre, maiores que 50 µm; microemulsão produzida por métodos mecânicos, que possui gotas de tamanho entre 20 e 50 µm, formadas por agitação e estabilizadas por cargas elétricas; microemulsão produzida por métodos químicos, onde gotas menores que 20 µm são estabilizadas por surfactantes; e miniemulsão, formada por gotas menores que 5 µm, que são solúveis em água (LIANG, ESMAEILI, 2021).

Quando a emulsão formada é instável, suas gotas coalescem quando entram em contato umas com as outras, formando gotas maiores e quebrando a emulsão. Para uma emulsão instável, essa quebra geralmente ocorre em alguns minutos. Por outro lado, quando uma emulsão estável é formada, é necessário o uso de agentes desemulsificantes

para que ela seja quebrada. Após a quebra das emulsões, as gotas de óleo resultantes se apresentam na água produzida na forma de óleo disperso (ARNOLD, STEWART, 2007).

O óleo disperso consiste em pequenas gotas de óleo suspensas em água, que podem ter seus diâmetros variados desde 0,5 μm até mais de 200 μm . Essa distribuição de tamanho das gotas é um dos parâmetros que influenciam na escolha do tipo de tratamento da água produzida e na sua eficiência (ARNOLD, STEWART, 2007). A quantidade de óleo disperso na água produzida depende do histórico de cisalhamento da gota, da densidade do óleo, da quantidade de óleo precipitado, da temperatura e da tensão interfacial entre água e óleo (ARNOLD, STEWART, 2007, FAKSNESS, GRINI, *et al.*, 2004, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018, VEIL, PUDER, *et al.*, 2004). Quando se encontram dispersos na água produzida, na forma de gotas, podem ser separados facilmente por meio de separadores água-óleo, como separadores gravimétricos para gotas grandes, maiores que 100 μm , e hidrociclones ou flotores de gás para gotas menores (DUDEK, VIK, *et al.*, 2020). Essa separação é capaz de diminuir tanto o teor de óleos e graxas (TOG) da água produzida quanto o WSO (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014). Entretanto, esses separadores não são capazes de remover hidrocarbonetos dissolvidos, ácidos orgânicos, fenóis e metais. Por essa razão, a maior parte dos hidrocarbonetos de petróleo descartados no mar estão na forma dissolvida e são moléculas de baixo peso molecular. Além disso, como nenhum método de remoção é 100% eficiente, a água produzida descartada também pode conter gotas de óleo disperso, mesmo após o tratamento (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Essas gotas geralmente contêm hidrocarbonetos saturados aromáticos de maior peso molecular, que são insolúveis em água (EKINS, VANNER, *et al.*, 2007, FAKSNESS, GRINI, *et al.*, 2004).

Os compostos orgânicos dissolvidos geralmente são polares e com número pequeno de carbono, como ácidos orgânicos, por exemplo, ácido fórmico e propiônico, fenóis e BTEX (FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). A quantidade de óleo dissolvido depende do tipo do óleo, da razão água:óleo, do tipo de produção e idade do poço (ARNOLD, STEWART, 2007, FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009). Sua solubilidade é aumentada pelo aumento do pH, temperatura e pressão (ARNOLD, STEWART, 2007, DUDEK, VIK, *et al.*, 2020). Os ácidos orgânicos são geralmente muito mais solúveis em água do que os demais componentes do óleo cru. Além disso, a presença de sais inorgânicos causa o efeito *salting-out*, que diminui a solubilidade dos hidrocarbonetos presentes na água produzida,

comparada com os compostos polares (DUDEK, VIK, *et al.*, 2020). Além dos ácidos orgânicos, as classes de compostos dissolvidos presentes em maior quantidade na água produzida incluem os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), HPA (hidrocarbonetos poliaromáticos) e fenóis (DUDEK, VIK, *et al.*, 2020, EKINS, VANNER, *et al.*, 2007, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014).

É importante identificar que tipo de composto orgânico se encontra na forma dissolvida ou dispersa na água produzida, para que possa ser definido um método de tratamento eficiente (WALSH, 2018). A remoção de compostos orgânicos dissolvidos, por exemplo, é atualmente um dos maiores desafios na indústria petrolífera (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021). A Figura 4 mostra a distribuição de algumas classes de compostos na água produzida, incluindo ácidos orgânicos, BTEX e hidrocarbonetos alifáticos. Nessa Figura, estão representados: o propionato, que por ser um íon, está presente apenas na fase aquosa e faz parte dos orgânicos dissolvidos; o ácido propiônico, que contribui para o WSO e pode se apresentar tanto na forma dissolvida como dispersa; o etilbenzeno, que é um exemplo de composto BTEX e também pode estar presente tanto na forma dissolvida como dispersa; e o 2-metil-heptano, que é um exemplo de composto não-polar, que se encontra disperso na água produzida e contribui para o aumento do TPH. Dentre esses tipos de compostos, os ácidos orgânicos, também chamados de ácidos naftênicos são os compostos que contribuem para o WSO encontrados em maior quantidade na água produzida (WALSH, 2018).

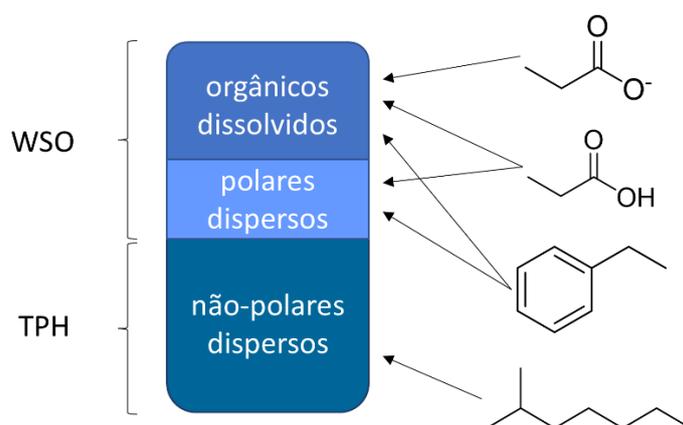


Figura 4. Diagrama mostrando a distribuição dos compostos orgânicos na água produzida e sua contribuição para o TOG. Adaptado de WALSH (2018).

2.3 Ácidos naftênicos

O aumento da demanda energética e a diminuição da disponibilidade de óleos leves têm levado a indústria petrolífera a explorar óleos pesados, extrapesados, ácidos e/ou biodegradados em ambiente *offshore*. Esses óleos, especialmente aqueles que foram biodegradados na formação, possuem elevada concentração de ácidos naftênicos e demandam tecnologias específicas de processamento e tratamento para que sejam transformados em combustíveis mais nobres (GREWER, YOUNG, *et al.*, 2010, GRUBER, 2009, RASHED, MESSELE, *et al.*, 2020). Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos que podem ser encontrados em diversos óleos crus, especialmente os da Califórnia, Venezuela, Europa Oriental, Rússia e América Latina (RODRIGUES, 2018, TRASATTI, GABETTA, 2006). Esses ácidos são levemente solúveis em água, dependendo do número de carbonos e do pH. Em águas produzidas com alto WSO, são considerados os maiores contribuintes para este valor elevado (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014).

O termo naftênico é utilizado para definir os ácidos cíclicos saturados, porém todos os tipos de ácidos encontrados no petróleo são comumente designados como ácidos naftênicos, mesmo aqueles saturados lineares e ramificados, especialmente aqueles com mais de 5 carbonos (GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014). De acordo com sua definição mais rigorosa, podem ser representados quimicamente pela fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, onde m representa o número de átomos de carbono na molécula e Z é o número da série homóloga ou o número de hidrogênios que os anéis perderam por estar ligados a outros anéis ou suas ramificações (BARRERA, MOLINA, 2015, GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012, HEADLEY, PERU, *et al.*, 2009, HOLOWENKO, MACKINNON, *et al.*, 2002). O valor de Z dividido por dois fornece o número de anéis nos compostos, que podem ser fundidos ou ligados a estrutura alquílica (GRUBER, 2009). A Figura 5 mostra algumas estruturas de ácidos naftênicos, de acordo com seus números de m e Z .

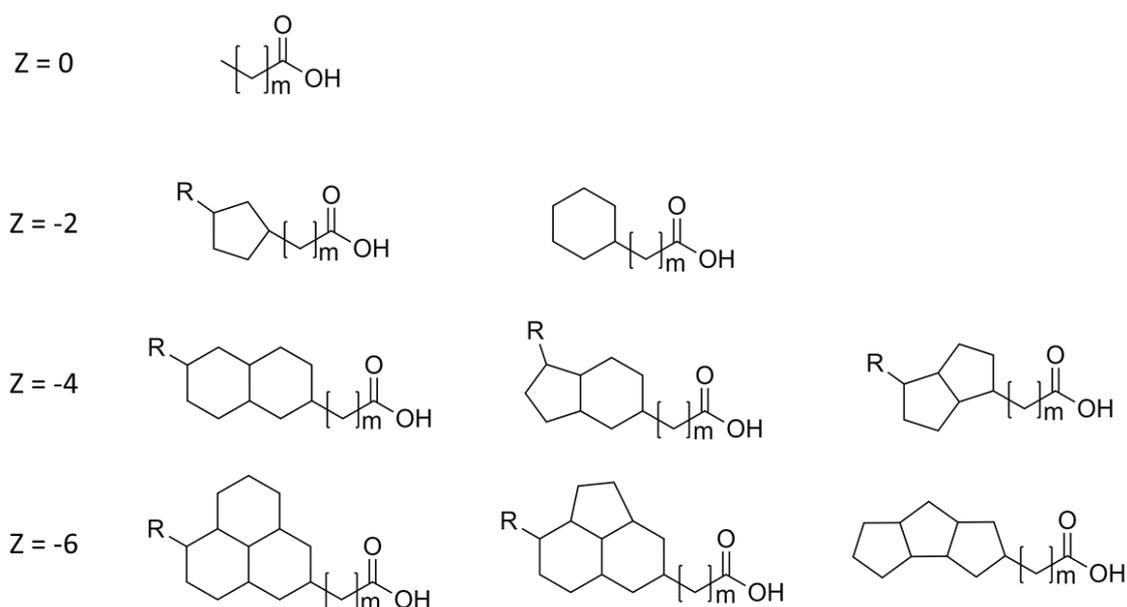


Figura 5. Estrutura representativa de alguns ácidos naftênicos com fórmula geral $C_nH_{2n+Z}O_2$, para $Z = 0, -2, -4$ e -6 , onde R representa uma cadeia alquílica e m é o número de unidades $-CH_2-$. Adaptado de HEADLEY, PERU, *et al.* (2009) e HOLOWENKO, MACKINNON, *et al.* (2002).

Pode existir mais de um isômero para um mesmo homólogo Z (HEADLEY, PERU, *et al.*, 2009). Em ácidos alifáticos, $Z = 0$. Em ácidos cíclicos, policíclicos e aromáticos, Z pode assumir qualquer valor (negativo, inteiro e par) a partir de -2 . Ácidos com $Z = -2$ são monocíclicos, com $Z = -4$ são bicíclicos, com $Z = -6$ são tricíclicos, e assim por diante (BARRERA, MOLINA, 2015). Quanto à estrutura, o grupo carboxílico é geralmente ligado à uma cadeia lateral, e não diretamente ao anel cicloalifático (HEADLEY, PERU, *et al.*, 2009). Quando $Z = 0$, os ácidos naftênicos são acíclicos, mas geralmente ramificados (CLEMENTE, FEDORAK, 2005, HOLOWENKO, MACKINNON, *et al.*, 2002).

Outra representação para os ácidos naftênicos é mostrada na Figura 6. Nessa representação, m é o número de unidades $-CH_2-$, p é o número de anéis e R é a cadeia alquílica ligada aos anéis (GRUBER, 2009, GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012).

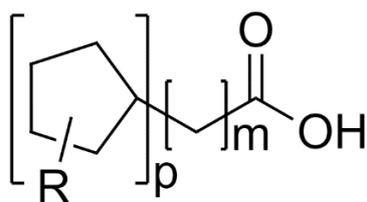


Figura 6. Estrutura geral dos ácidos naftênicos, onde R representa uma cadeia alquílica, p é o número de anéis e m é o número de unidades $-CH_2$. Adaptado de GRUBER (2009).

A presença dos ácidos naftênicos na água produzida está relacionada com o equilíbrio químico e de fases existente no reservatório. Durante a produção do petróleo, esse equilíbrio é perturbado quando a pressão é reduzida para induzir o escoamento. Quando o fluido emerge do reservatório, sofre cisalhamento e redução da temperatura. Este cisalhamento promove uma mistura de fases, que aumenta a área superficial. Assim, os compostos que podem migrar para a interface água/óleo o fazem. Após essa perturbação do equilíbrio, um novo equilíbrio é atingido rapidamente. Este novo equilíbrio resulta em compostos voláteis migrando da fase aquosa para a fase vapor, o que gera um aumento do pH da fase aquosa. Com o aumento do pH, ácidos orgânicos são desprotonados e alguns deles se deslocam da fase orgânica para a fase aquosa (KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020, WALSH, 2018).

O equilíbrio entre os ácidos presentes nas fases orgânica e aquosa pode ser entendido pelo estudo do equilíbrio de fases (Figura 7). Os ácidos protonados (HA) são particionados entre a fase aquosa e a fase orgânica. Caso o ácido seja um ácido orgânico de baixo peso molecular, como o ácido acético, a partição favorece fortemente a fase aquosa. Por outro lado, a partição de ácidos orgânicos de grande peso molecular, como o ácido decanoico, favorece a fase orgânica (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014). Dessa forma, os ácidos orgânicos mais abundantes na água produzida são os ácidos fórmico e acético, seguidos por ácidos de maior número de carbonos (DUDEK, VIK, *et al.*, 2020). Além dos ácidos protonados, estão presentes na fase aquosa os íons A^- e H^+ , dissociados a partir dos ácidos HA. Esses íons não estão presentes nem na fase vapor nem na fase orgânica. Ao diminuir o pH da água produzida até aproximadamente 2, esses ácidos são protonados e, portanto, se tornam mais solúveis na fase orgânica (WALSH, 2018, WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014).

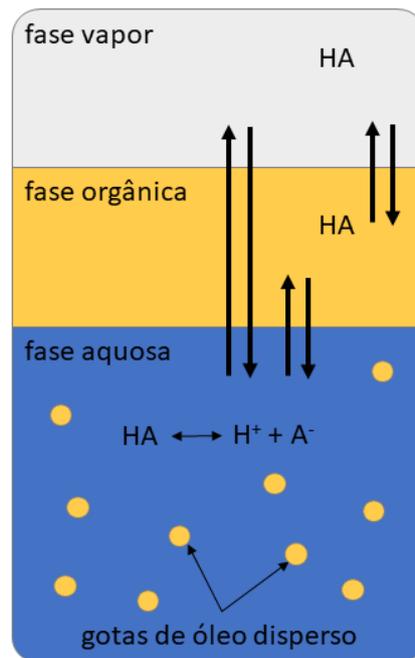


Figura 7. Diagrama esquemático do equilíbrio de fases dos ácidos orgânicos nas fases vapor, orgânica e aquosa. A fase vapor pode ou não estar presente e a composição química das gotas de óleo disperso é assumida como igual a composição da fase orgânica *bulk*. As setas representam o equilíbrio dinâmico entre fases. Adaptado de WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.* (2014).

A quantidade de ácidos naftênicos presentes na água produzida pode chegar a 50% do total de óleos e graxas (TOG) (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021, KLEMM, DAMAS, *et al.*, 2020). A maioria destes ácidos são mono e dicarboxílicos, de hidrocarbonetos saturados (alifáticos) e aromáticos, de baixo peso molecular. Exemplos desses ácidos são os ácidos fórmico, acético, propanóico, butanóico, pentanóico e hexanóico (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019, NEFF, LEE, *et al.*, 2011). A abundância dos ácidos orgânicos na água produzida diminui com o aumento do peso molecular (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Dessa forma, os ácidos com maior concentração são os ácidos fórmico e acético (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019, DUDEK, VIK, *et al.*, 2020). Os ácidos com número de carbonos entre 1 e 4 são muito solúveis em água, mesmo em pH próximos de 2 (WALSH, VANJO-CARNELL, *et al.*, 2014).

Os ácidos naftênicos são pouco voláteis, estáveis quimicamente e possuem propriedades surfactantes (HOLOWENKO, MACKINNON, *et al.*, 2002). Dessa forma, os ácidos e seus sais podem se acumular na interface água/óleo, promovendo a estabilização de soluções coloidais. A estabilização dessas soluções gera diversos

problemas em diferentes etapas do processo produtivo, por exemplo, na entrada e saída dos separadores água/óleo (CLEMENTE, FEDORAK, 2005, GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012, RODRIGUES, 2018, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019). Em geral, os sais metálicos desses ácidos são pouco solúveis em água e possuem constante de dissociação similar a dos ácidos carboxílicos, variando de 10^{-5} a 10^{-6} . Os sais metálicos pouco solúveis, como os de cálcio e magnésio, tendem a se acumular na interface água/óleo. Por nucleação, formam aglomerados de partículas, que frequentemente são responsáveis por interrupções operacionais nos processos de separação (CLEMENTE, FEDORAK, 2005, GRUBER, 2009, GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012, RODRIGUES, 2018). Por outro lado, seus sais de sódio são solúveis em água (CLEMENTE, FEDORAK, 2005).

Quando presentes na água produzida, os ácidos naftênicos são fonte de preocupação ambiental, visto que é recorrente seu descarte no ambiente marinho. Quando descartada diretamente no ambiente *offshore*, sem tratamento prévio, os ácidos naftênicos nela presentes são causadores de problemas como citotoxicidade (THOMAS, LANGFORD, *et al.*, 2009). Entretanto, os ácidos de baixo peso molecular são rapidamente biosintetizados e biodegradados por bactérias, fungos e plantas, e representam nutrientes para o crescimento de fitoplâncton e zooplâncton (BARMAN SKAARE, WILKES, *et al.*, 2007). Por serem rapidamente biodegradados, representam um baixo risco ao meio ambiente. Ainda assim, são considerados prejudiciais ao setor petrolífero, pois podem contribuir para o processo de corrosão e para a formação de biofilmes nos equipamentos (DUDEK, VIK, *et al.*, 2020).

2.4 Impactos relativos ao descarte de água produzida e regulações ambientais

Em 2003, foram descartados cerca de 800 milhões de m^3 de água produzida nos oceanos em todo o mundo (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). No Brasil, em 2005, o volume de água de produção descartada em ambiente *offshore* foi de 73 milhões de m^3 , o que representa cerca de 3% do total desse efluente descartado no mundo, no mesmo ano (GABARDO, 2007, GABARDO, PLATTE, *et al.*, 2011). Já em 2013, no Brasil, esse volume subiu para 123 milhões de m^3 . Considerando esse volume, 97% foi descartado pela Bacia de Santos, que, nesse mesmo ano, foi responsável por 87% da produção brasileira de óleo (GOMES, 2014).

Devido aos grandes volumes produzidos e às características desse efluente, como sua composição complexa e a presença de contaminantes que podem influenciar a qualidade da vida aquática, o impacto gerado pelo seu descarte é um dos temas mais relevantes para a indústria petrolífera atualmente (BAKKE, KLUNGSØYR, *et al.*, 2013). Com o aumento da produção ao longo dos anos, se tornam cada vez mais relevantes e necessários estudos sobre os efeitos causados pelo descarte da água produzida no ambiente. Em geral, a concentração de poluentes no efluente descartado é maior do que no corpo receptor. Por exemplo, a salinidade da água produzida pode ser até 100 vezes maior do que a do oceano (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Assim, é importante que a água produzida seja devidamente tratada para se ajustar às características do corpo receptor antes de ser descartada. Alguns dos parâmetros a serem considerados são o pH, temperatura, concentração de óleo e concentração de oxigênio dissolvido (GUERRA, DAHM, *et al.*, 2011).

Ao ser lançada no mar, a água produzida é dispersa no ambiente marinho por diversos processos, como volatilização, biodegradação, absorção e sedimentação (PETROBRAS, 2019). Apesar dessa dispersão, diversos contaminantes podem, ainda, ser responsáveis por impactos nocivos ao meio ambiente. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA) são os principais componentes da água produzida que geram preocupações quanto a sua toxicidade, mas diversos outros contaminantes também podem gerar danos ao ambiente. Como sua concentração na água de produção é geralmente elevada, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e metais podem causar bioacumulação e toxicidade no ambiente marinho (GABARDO, 2007, NEFF, LEE, *et al.*, 2011).

O descarte contínuo de água produzida no ambiente marinho não gera danos graves, desde que o efluente seja tratado para se adequar ao corpo receptor e as vazões de descarte sejam projetadas de forma a possibilitar a diluição e degradação dos compostos poluentes (GABARDO, 2007). A diluição completa, quando respeitadas a vazão e composição adequadas, deve ocorrer rapidamente, em até 100 metros de distância do local de descarga (NEFF, LEE, *et al.*, 2011). Por outro lado, o descarte em rios pode gerar danos à biodiversidade presente, já que as forças de diluição são menores (GUERRA, DAHM, *et al.*, 2011).

A maioria das regulações ambientais específicas de cada país foca sua atenção no descarte de óleos e graxas. Entretanto, o descarte de outros contaminantes, como sais e metais também deveria ser regulamentado para promover uma melhor proteção ao

ambiente marinho (JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). No Brasil, os principais componentes a serem removidos da água produzida antes do descarte no mar são os componentes orgânicos (TOG), por conta do grande impacto que esses contaminantes podem gerar, por exemplo, a bioacumulação, que pode afetar não apenas os organismos marinhos, mas até mesmo a saúde humana (PETROBRAS, 2021b).

No Brasil, considerando a importância da preservação das águas e ambientes aquáticos, foi criada a Resolução CONAMA 357/2005, posteriormente alterada pela Resolução CONAMA 393/2007, cujos artigos mais relevantes ao descarte de água produzida são descritos a seguir. Segundo a PETROBRAS (2021b), quando o objetivo do tratamento da água produzida é o descarte, esse efluente é tratado de acordo com as exigências das três regulações ambientais destacadas.

Resolução CONAMA 357/2005

Essa Resolução “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”.

Nela é feita a classificação dos corpos d’água em águas doces, salinas e salobras. São definidas as condições e padrões de qualidade dos corpos d’água e as condições e padrões para o lançamento de efluentes. A respeito do lançamento de efluentes, destaca-se que o descarte pode ser realizado apenas após o devido tratamento, e desde que o efluente respeite as condições padrão do corpo receptor. Além disso, no âmbito do tratamento, é vedada a mistura do efluente com águas de melhor qualidade, a fim de diluir os contaminantes presentes.

As seguintes condições de qualidade para o descarte dos efluentes deve ser respeitada: o pH deve estar entre 5 e 9; a temperatura deve ser inferior a 40 °C e a temperatura do corpo receptor não pode sofrer variações de temperatura acima de 3 °C na zona de mistura (definida na mesma Resolução como a “região do corpo receptor onde ocorre a diluição inicial de um efluente”); a presença de materiais sedimentáveis não deve ser superior a 1 mg/L; a vazão máxima de lançamento deve ser de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor; a presença de óleos e graxas deve ser inferior a 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L para óleos vegetais e gorduras

animais; e materiais flutuantes devem estar ausentes. Além disso, são definidos padrões máximos de parâmetros orgânicos e inorgânicos para o lançamento de efluentes.

Resolução CONAMA 393/2007

Essa resolução “dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências”.

Diferente da Resolução anterior, que trata do descarte de efluentes líquidos em geral em corpos hídricos, a Resolução CONAMA 393/2007 diz respeito ao descarte específico de água produzida no mar. A importância desta Resolução surge do fato de que, no ano em que foi expedida, cerca de 80% do petróleo produzido no Brasil foi obtido em instalações *offshore* (BRASIL, 2007). Com o aumento da produção, e com o crescimento que o setor vem experimentando ao longo dos anos, se tornam cada vez mais importantes os cuidados com o descarte da água de produção. Isso se deve aos grandes volumes de água produzidos junto com o petróleo, especialmente em poços em fase final de exploração.

A Resolução determina que a água produzida apenas poderá ser lançada ao mar se obedecer às condições estabelecidas pela Resolução em questão. É necessário que o descarte não acarrete consequências indesejáveis ao mar e não represente risco a biodiversidade marinha. A exceção é a zona de mistura, limitada a um raio de 500 metros do ponto de descarte, que pode possuir qualidade diferente da determinada como padrão para o mar. A concentração limite diária de óleos e graxas na água produzida a ser lançada ao mar é de 42 mg/L. Ademais, a média aritmética simples mensal dessa concentração não deve ultrapassar 29 mg/L. Essa concentração deve ser determinada pelo método gravimétrico, como especifica o artigo 6º da Resolução.

Além do teor de óleos e graxas, monitorados diariamente, deverá ser realizado o monitoramento semestral da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

- Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- Radioisótopos: $^{226}\text{Rádio}$ e $^{228}\text{Rádio}$;

- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), fenóis e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH);
- Toxicidade crônica da água produzida, a ser determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos;
- Parâmetros complementares: carbono orgânicos total (TOC), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Apesar de citar os diferentes parâmetros a serem analisados semestralmente, a Resolução não determina limites da concentração e variação de nenhuma dessas propriedades, exceto a presença de óleos e graxas. A legislação não cita, também, como deve ser realizado o tratamento do efluente. Assim, o método de tratamento pode ser determinado visando a remoção de contaminantes específicos que podem variar em cada plataforma.

Outra regulação ambiental importante é a Resolução CONAMA 430/2011, que altera e complementa a Resolução CONAMA 357/2005. Nesta Resolução, é determinado que os responsáveis pelas fontes poluidoras devem investir em práticas de gestão de efluentes visando o uso eficiente da água, a melhora da qualidade dos efluentes gerados e, sempre que possível, a reutilização do efluente.

Com relação às regulações ambientais vigentes em outras partes do mundo, em 2000 a WFD (European Union Water Framework Directive) determinou a adoção do “descarte zero” com o objetivo de diminuir a poluição em corpos d’água. De forma semelhante, a Convenção OSPAR (The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic) estabeleceu o objetivo de descarte zero de compostos nocivos da água produzida até 2020. Por isso, a maioria das companhias de petróleo e gás estão trabalhando atualmente com o objetivo de implementar a política de descarte de contaminantes da água produzida próximo ou igual a zero (KLEMZ, WESCHENFELDER, *et al.*, 2021).

2.5 Tratamento da água produzida

Em 2019, a produção *offshore* foi equivalente a aproximadamente 30% da produção total de óleo no mundo. No mesmo ano, o Brasil foi o segundo maior produtor de petróleo *offshore*, atrás apenas da Arábia Saudita (KAISER, 2020). Considerando que a água produzida tratada é a maior corrente de rejeito operacional descartada no mar, e que atualmente a produção *offshore* contribui consideravelmente para a poluição do ambiente marinho próximo às plataformas, em especial com poluentes orgânicos, é essencial que haja uma separação eficiente dos contaminantes da água produzida durante o seu tratamento (BEYER, GOKSØYR, *et al.*, 2020, PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020).

É necessário que a água produzida seja submetida a um tratamento eficiente que a adeque às exigências da legislação, antes de ser descartada. Como a legislação tem definições rigorosas para a composição da água produzida a ser descartada, o processo de tratamento da água produzida precisa ser robusto e capaz de eliminar resíduos e traços de contaminantes, como materiais orgânicos (OLAJIRE, 2020). Além disso, existem diferenças nas estratégias de tratamento da água produzida de plataformas *onshore* e *offshore*. Além das diferenças em sua composição e aplicação ou disposição final, peso e espaço são questões críticas na escolha do tratamento em plataformas *offshore*. Nesse caso, apenas tecnologias compactas e com baixa retenção de água são apropriadas (OLAJIRE, 2020, ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016).

Os sistemas de tratamento projetados nas plataformas *offshore* devem ter flexibilidade o suficiente para que modificações possam ser feitas para se adequar à composição do efluente e seu volume, além de levar em consideração as limitações de peso e espaço impostas por suas estruturas. Por causa da necessidade de se adequar constantemente às variações do efluente, a gestão da água produzida é um processo oneroso, que pode ser determinante em questões econômicas com relação a produção do petróleo (NASIRI, JAFARI, 2017, WALSH, FRANKIEWICZ, 2010). Assim, o uso de tecnologias de tratamento eficientes e com bom custo-benefício, capazes de ajustar as características da água produzida de acordo com as requeridas pela legislação, é um grande desafio da indústria petrolífera (OLAJIRE, 2020).

Quando o destino final da água produzida é o descarte no mar, o tratamento da água produzida tem como objetivo principal a remoção de óleos e graxas (TOG)

(PETROBRAS, 2021b). Os poluentes orgânicos são a maior fonte de preocupação durante o tratamento devido aos efeitos adversos que esses compostos podem causar ao ambiente marinho (LIU, LI, *et al.*, 2021, LIU, LU, *et al.*, 2021). As gotas de óleo presentes na água produzida, formadas, por exemplo, pelo cisalhamento da mistura de água e óleo, podem ser tão pequenas quanto 2 μm . Assim, um dos desafios no tratamento é a seleção de tecnologias capazes de remover essas pequenas gotas de óleo da água produzida (WALSH, FRANKIEWICZ, 2010).

Nos processos de tratamento convencionais, o óleo pode ser separado pelo uso de tecnologias individuais ou conjuntas, como separação gravitacional e hidrociclones. Entretanto, essas tecnologias podem apenas remover gotas de óleo maiores do que 10 μm e não são capazes de atingir os requerimentos de separação em espaços compactos sob condições extremas, como é o caso de grandes volumes de água produzida emulsificada em plataformas *offshore* (LIU, LI, *et al.*, 2021, LU, LIU, *et al.*, 2019, NASIRI, JAFARI, 2017). Por isso, para que os objetivos de remoção de contaminantes sejam atingidos, o sistema de tratamento deve ser constituído de diversos estágios, compostos por tecnologias variadas. Podem ser utilizados, combinados entre si, métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos (NASIRI, JAFARI, 2017, OLAJIRE, 2020, ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016). Dessa forma, novas tecnologias podem ser utilizadas como um tratamento complementar, de polimento, com o objetivo de diminuir o risco de toxicidade da água produzida descartada, removendo pequenas gotas de óleo dispersas e óleo dissolvido (ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016).

Geralmente, as etapas do tratamento da água produzida incluem um pré-tratamento, onde são separadas as correntes de água, de óleo e de gás, e diferentes etapas de tratamento, capazes de remover um tipo de contaminante ou grupos de contaminantes. A Figura 8 mostra essas etapas e os seus objetivos. Cada uma dessas técnicas possui vantagens e desvantagens. Assim, a escolha do tipo de tratamento deve levar em conta fatores como o impacto ambiental, eficiência técnica e econômica (KABYL, YANG, *et al.*, 2020, PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020).

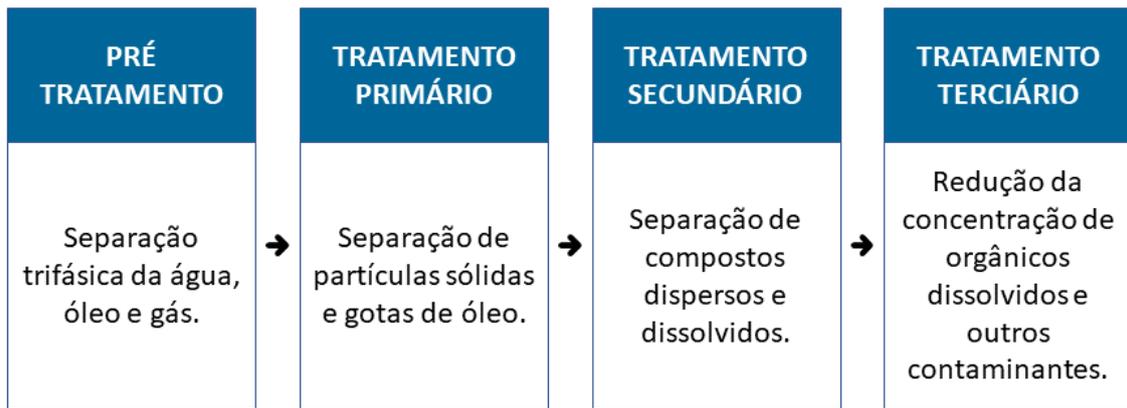


Figura 8. Etapas do tratamento da água produzida e seus principais objetivos.

2.5.1 Pré-tratamento

A separação trifásica de água, óleo e gás acontece nesta etapa. Os fluidos produzidos pelo reservatório entram no separador trifásico, onde a gravidade os separa em gás, óleo e água, baseado na diferença de densidade entre as fases e na diferença de distribuição de tamanho das fases dispersas (PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020). Gotas grandes de óleo disperso e grandes partículas sólidas também são separadas nesta etapa. Além do separador trifásico, outros equipamentos podem ser utilizados, sendo que o mecanismo de separação por sedimentação gravitacional é muito utilizado (LIU, LU, *et al.*, 2021).

2.5.2 Tratamento primário

O tratamento primário da água produzida tem o objetivo de eliminar partículas sólidas e compostos orgânicos, na forma de gotas de óleo. Geralmente é feito por meio de processos gravitacionais artificiais, utilizando equipamentos como as centrífugas e os hidrociclones (KABYL, YANG, *et al.*, 2020, OLAJIRE, 2020). Atualmente, os hidrociclones são considerados como a tecnologia padrão para o tratamento primário da água produzida em diversas instalações *offshore*. Este equipamento é instalado diretamente após o separador trifásico e tem como objetivo diminuir a concentração de óleo, por meio da remoção das maiores gotas, de forma a produzir um efluente ideal para a próxima etapa de tratamento, que pode ser feita, por exemplo, por meio de flotação (WALSH, FRANKIEWICZ, 2010).

Os hidrociclones se baseiam na diferença de densidade entre as fases e são utilizados para separar óleo e sólidos suspensos da água produzida. Podem reduzir a concentração de óleo para até 10 ppm, dependendo das condições de operação, podendo atingir uma eficiência de separação de até 98% para gotas maiores que 15 μm . Entretanto, os hidrociclones não são eficientes na separação de gotas de óleo menores do que 10 μm . Além disso, são tecnologias compactas, que representam uma vantagem quando instalados em plataformas *offshore*, devido à limitação de espaço imposta por elas (KABYL, YANG, *et al.*, 2020, LU, LIU, *et al.*, 2019).

Apesar das vantagens apresentadas por este equipamento, como não necessitar energia ou produtos químicos para sua operação e não requerer estágios de pré-tratamento, os hidrociclones também apresentam algumas desvantagens. Dentre elas, destaca-se a possibilidade de entupimento e formação de incrustações (KABYL, YANG, *et al.*, 2020, PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020). Por isso, é importante que haja a manutenção periódica deste e de outros equipamentos, para que não haja uma perda de performance ao longo do tempo de operação. Especificamente para um hidrociclone, essa manutenção pode ser feita por retrolavagem, limpeza dos revestimentos e ajustes técnicos, que podem prevenir a formação de incrustações (WALSH, FRANKIEWICZ, 2010).

2.5.3 Tratamento secundário

O tratamento secundário é responsável pela remoção de compostos dispersos e dissolvidos. Diferente do tratamento primário, que tem os hidrociclones como tecnologia “padrão”, especialmente em plataformas *offshore*, o tratamento secundário pode ser realizado por meio de diversas tecnologias, como flotação, tratamento biológico e tratamento com membranas (OLAJIRE, 2020). Dentre estas tecnologias, os flotadores são muito comuns. São utilizados, por exemplo, nos campos de Bijupirá e Salema na Bacia de Campos, operados pela Shell (WALSH, FRANKIEWICZ, 2010).

A flotação é capaz de remover partículas entre 10 e 100 μm de diâmetro e pode promover uma separação eficiente, inclusive possibilitando o descarte sem um tratamento posterior em alguns casos, dependendo das características da água produzida. Entretanto, os contaminantes da água produzida consistem majoritariamente de óleo disperso em uma emulsão estável com gotas entre 3 e 20 μm . Assim, para um efluente com essas

características, o tratamento apenas com flotação não seria efetivo. Além disso, as gotas de óleo em água tendem a adquirir uma carga superficial negativa, o que as torna estáveis e não hidrofóbicas o suficiente para uma separação eficiente por este equipamento (WALSH, FRANKIEWICZ, 2010, YOUNKER, WALSH, 2014).

Outra opção para o tratamento secundário é o uso de métodos biológicos, comumente utilizados para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos. O método de purificação biológica mais aplicado na indústria é a utilização de lodo ativado. Este método é eficiente e confiável e é o mais efetivo dentre os métodos de tratamento biológico disponíveis. Neste método, a matéria orgânica é utilizada por microrganismos como fonte de energia e de carbono para o crescimento microbiano, que é, então, transformada em tecidos celulares, produtos oxidados, como CO₂, e água. Apesar de muitas vezes serem considerados a melhor opção para esta etapa de tratamento, com relação à performance e ao custo de operação, esta não é uma operação compacta, o que restringe sua aplicação apenas à operações *onshore* (KABYL, YANG, *et al.*, 2020, LUSINIER, SEYSSIECQ, *et al.*, 2019).

Convencionalmente, são utilizadas séries de dois estágios para o tratamento primário e secundário da água produzida, constituídos de hidrociclones e flotadores. Outras opções de arranjos também podem ser utilizadas, como dois equipamentos de flotação, dependendo das características do efluente. Em campos com óleo cru leve ou no início da exploração, esse método de tratamento em série, somado à adição de produtos químicos, é eficaz ao atingir a separação necessária, devido ao baixo nível de emulsificação. Por outro lado, em campos com a exploração mais avançada, o tratamento convencional de dois estágios não é capaz de promover a separação desejada, devido ao agravamento da emulsificação. Para contornar este problema, uma nova etapa de tratamento pode ser aplicada, em especial, para a remoção de gotas pequenas e componentes dissolvidos (LIU, LU, *et al.*, 2021, PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020).

2.5.4 Tratamento terciário

O tratamento terciário também pode ser chamado de técnica de polimento e envolve uma série de etapas após o tratamento secundário, com o objetivo de remover, principalmente, os compostos orgânicos dissolvidos, por exemplo os aromáticos. Também pode ser utilizado para reduzir a turbidez e a concentração de nitrogênio,

fósforo, metais, demanda química de oxigênio e patógenos (KABYL, YANG, *et al.*, 2020, OLAJIRE, 2020, YOUNKER, WALSH, 2014). Alguns outros poluentes, que não possuem concentrações limites para descarte definidos atualmente na legislação, como mercúrio, cádmio e outros poluentes com potencial toxicidade também podem ser removidos nesta etapa (LIU, LI, *et al.*, 2021).

Várias tecnologias vêm sendo pesquisadas e estão disponíveis para esta etapa do tratamento, incluindo métodos físicos (adsorção, filtros de areia, hidrociclones, flotoadores, evaporadores, eletrodialise etc.), químicos (precipitação, oxidação, processos eletroquímicos, processos fotocatalíticos, desemulsificantes, troca iônica, tratamento com ozônio, troca iônica etc.), biológicos, térmicos (evaporação, destilação, flash multiestágio etc.), e processos com membranas (membranas poliméricas e inorgânicas, micro, ultra e nanofiltração, osmose reversa etc.) (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019, FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). Várias dessas tecnologias são capazes de diminuir o teor de óleos e graxas e outros contaminantes com uma eficiência superior a 90%, como, por exemplo, a adsorção, a filtração por membranas e a precipitação química (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019).

A escolha do método ideal ou do conjunto de métodos ideais depende das características da água produzida, já que cada um deles possui vantagens e desvantagens e pode ser aplicado em determinadas circunstâncias, para a remoção de um conjunto de contaminantes específicos. Assim, é necessário ressaltar a importância da caracterização da água produzida antes da definição do tratamento a ser utilizado (FAKHRU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018).

É importante, também, destacar que a combinação de mais de um método eleva a eficiência do processo de tratamento. Por exemplo, o estudo realizado por DA SILVA *et al.* (2015), que avaliou a redução do teor de óleos e graxas de água produzida sintética, por meio da combinação dos processos de flotação por gás induzido e foto-Fenton, concluiu que o uso em conjunto dos dois processos foi mais eficiente para a redução do TOG, quando comparado aos processos utilizados em separado, obtendo uma redução de 99% do teor de óleos e graxas. Além da combinação realizada por esses autores, outros arranjos de equipamentos e processos podem ser utilizados para melhorar a qualidade final da água produzida tratada. A Figura 9 mostra um exemplo de arranjo de equipamentos que pode ser utilizado no tratamento da água produzida, incluindo uma

etapa final de tratamento terciário opcional, caso seja necessário o polimento da água produzida para o descarte no mar.

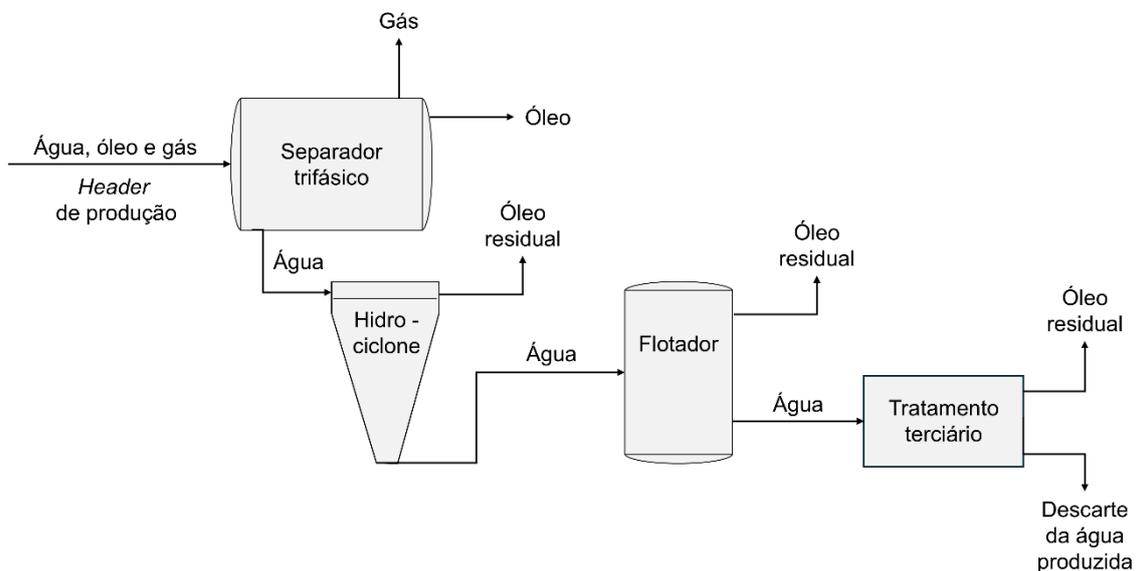


Figura 9. Exemplo de combinação de processos para o tratamento da água produzida.

2.5.5 Tratamentos disponíveis para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos

Durante o tratamento convencional da água produzida, gotas de óleo livre são facilmente separadas da água produzida. Por outro lado, gotas pequenas e óleo emulsionado são mais difíceis de remover, bem como os compostos orgânicos dissolvidos. A quantidade de óleo solúvel na água produzida depende de fatores como a composição do óleo e as propriedades do óleo e da água, sendo que sua solubilidade aumenta com o pH e temperatura (FAKHURU'L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009). Geralmente, os ácidos orgânicos, incluindo os naftênicos, são os compostos presentes em maior quantidade na água produzida na forma dissolvida, e sua concentração aumenta com a diminuição do peso molecular (DUDEK, VIK, *et al.*, 2020, ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016).

A remoção dos compostos orgânicos dissolvidos é um dos grandes desafios no que se refere ao tratamento da água produzida atualmente. Os métodos de tratamento convencionais, como os hidrociclones e as centrífugas, bem como diversas tecnologias emergentes, não são capazes de fazer essa separação. Entretanto, já são conhecidos alguns métodos de tratamento que podem promover a separação de compostos orgânicos

dissolvidos da água produzida. Esses tratamentos são muitas vezes combinados com outros sistemas de tratamento, como os hidrociclones ou flotores, já que altas concentrações de óleo disperso ou sólidos podem danificar esses equipamentos e diminuir a eficiência do tratamento. Podem ser usadas para a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos tecnologias como: processos de oxidação avançada, extração, adsorção, tratamento biológico, membranas de separação e congelamento/descongelamento e evaporação (FTE - *freeze-thaw evaporation*) (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019, KABYL, YANG, *et al.*, 2020, ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016).

Processos de oxidação avançada são conhecidos como métodos de tratamento capazes de remover turbidez, odor, DQO, DBO, compostos orgânicos e inorgânicos da água produzida. Ozônio e oxigênio são oxidantes fortes, que podem ser utilizados na oxidação dos compostos orgânicos dissolvidos, produzindo dióxido de carbono. O CO₂ produzido por esse processo pode ser removido posteriormente por arraste com ar (ARTHUR, LANGHUS, *et al.*, 2005, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). MORROW *et al.* (1999) foram os primeiros pesquisadores a propor que ozônio fosse utilizado para reduzir a concentração de óleo dissolvido na água produzida. O processo proposto foi capaz de produzir um efluente com teor de óleos de graxas reduzido o suficiente para que a água produzida tratada pudesse ser utilizada para irrigação ou para consumo humano. Atualmente, diversos processos de oxidação avançada são utilizados para a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos da água produzida. Podem ser utilizados processos fotoquímicos (foto-Fenton, fotocatalise heterogênea etc.) ou processos não-fotoquímicos (oxidação eletroquímica, ozonização etc.) (CAMPOS, DO AMARAL, *et al.*, 2018, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018, SILVA, FERRAZ, *et al.*, 2019).

A extração líquido-líquido é uma técnica amplamente utilizada na indústria petroquímica por causa de sua simplicidade, versatilidade, e efetividade no tratamento. É baseada no contato e mistura da água produzida com um solvente, onde há uma solubilidade parcial mútua das duas correntes. Esse processo utiliza o princípio da maior solubilidade de hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos leves. Diferentes solventes, com diferentes propriedades, são capazes de extrair diferentes compostos da água produzida (ARTHUR, LANGHUS, *et al.*, 2005, KLEMZ, WESCHENFELDER, *et al.*, 2021). Por exemplo, HUANG *et al.* (2016) estudaram a eficiência de diversos solventes na extração de ácidos naftênicos na água produzida. Os autores concluíram que o potencial de extração dos ácidos naftênicos depende da polaridade do solvente. Ademais,

o tipo de solvente e o pH da extração impactam não apenas a quantidade ácidos naftênicos removida, mas também a distribuição dos ácidos naftênicos removidos, em termos do número de carbonos e da deficiência de hidrogênio. Além disso, não apenas solventes comerciais podem ser utilizados como solventes. Condensados coletados de plataformas *offshore* podem ser utilizados na extração de compostos orgânicos dissolvidos da água produzida, como demonstrado por KLEMZ *et al.* (2020). Esta estratégia de tratamento pode ser capaz de superar desafios da indústria petrolífera com relação a operações logísticas em plataformas *offshore* (KLEMZ, DAMAS, *et al.*, 2020).

A remoção dos compostos orgânicos dissolvidos na água produzida pode ser feita, também, por adsorção. Em geral, a adsorção é utilizada como uma etapa final de polimento no tratamento, após o tratamento convencional. Caso contrário, a quantidade de adsorvente utilizada seria grande demais para o tratamento da água produzida sem um tratamento prévio e seu uso não seria viável para a indústria petrolífera. Colunas de adsorção são preenchidas com adsorventes, materiais sólidos porosos, com elevada área específica. Quando em contato com os adsorventes, os hidrocarbonetos presentes na água produzida interagem com a superfície, ficando retidos na estrutura do material. Após o processo de adsorção, o efluente obtido contém baixa ou nenhuma concentração de compostos orgânicos (ARTHUR, LANGHUS, *et al.*, 2005, IPIECA, 2010). Para que a eficiência do processo seja maximizada, é desejável que os adsorventes sejam materiais com alta porosidade e superfície específica. Carvão ativado, argilas modificadas, zeólitas, partículas cerâmicas, entre outros, são alguns dos adsorventes utilizados. Zeólitas, por exemplo, podem ser utilizadas como adsorventes em uma coluna de leito fixo para a remoção de compostos orgânicos da água produzida. Após a adsorção, as zeólitas podem ser regeneradas e reutilizadas, por meio de lavagem com soluções ácidas (ARTHUR, HOCHHEISER, *et al.*, 2011, FAKHRU’L-RAZI, PENDASHTEH, *et al.*, 2009, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). Além disso, modificações podem ser feitas na estrutura dos adsorventes para aumentar sua interação com os compostos orgânicos. Por exemplo, JANKS, CADENA (1992) modificaram a estrutura de zeólitas com aminas, e obtiveram uma remoção de BTEX entre 70 e 85%. Além desses materiais, novos adsorventes vêm sendo estudados para o tratamento da água produzida, como carvão ativado obtido de diferentes materiais, por exemplo sementes de Moringa oleifera (SANTOS, DE JESUS, *et al.*, 2020), nanopartículas magnéticas (LI, LI, *et al.*, 2014), e outros materiais, incluindo adsorventes comerciais (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019, FAKHRU’L-RAZI,

PENDASHTEH, *et al.*, 2009, HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018, LIU, LU, *et al.*, 2021).

O tratamento biológico é uma das técnicas capazes de remover compostos orgânicos dissolvidos mais utilizadas no tratamento da água produzida em operações *onshore*. Neste tipo de tratamento, compostos orgânicos dissolvidos e amônia são convertidos em água e CO₂ e em nitratos e/ou nitritos, respectivamente, pela oxidação por microrganismos, como bactérias, algas, fungos e protozoários (IPIECA, 2010, JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2018). O método de tratamento biológico mais utilizado na indústria petrolífera é a oxidação com lodo ativado. Neste método, que é o mais confiável e eficaz dentre os métodos de tratamento biológicos, os materiais orgânicos são utilizados como fonte de energia e carbono para o crescimento microbiano e são transformados em tecido celular, produtos oxidados e água (IPIECA, 2010, KABYL, YANG, *et al.*, 2020).

Processos de filtração por membranas são capazes de remover partículas dissolvidas e suspensas que são menores que o poro das membranas. Assim, gotas de óleo menores do que 10 µm podem ser removidas por esse processo, utilizando membranas de ultrafiltração (UF) e de microfiltração (MF) (IPIECA, 2010, TANUDJAJA, HEJASE, *et al.*, 2019). Além da remoção de compostos orgânicos, membranas podem ser utilizadas no tratamento da água produzida para a dessalinização, por meio dos processos de osmose reversa (OR) e nanofiltração (NF). Entretanto, os processos de tratamento com membranas geralmente requerem operações multiestágio para atingir uma eficiência de remoção desejável, e uma etapa de pré-tratamento. Além disso, outra desvantagem desse método é a formação de incrustações nas membranas, que reduzem a produtividade e aumentam o custo operacional (TANUDJAJA, HEJASE, *et al.*, 2019, ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016). Por exemplo, LEE *et al.*, (2002) estudaram a remoção de compostos orgânicos dissolvidos por meio de microfiltração com membranas cerâmicas e observaram a necessidade de retrolavagem com solventes orgânicos, como o tolueno, para a remoção do óleo retido.

Ciclos de congelamento/descongelamento e evaporação (FTE - *freeze-thaw evaporation*) também podem ser utilizados para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos da água produzida. Este método de tratamento foi desenvolvido em 1992, possui baixo custo e alta eficiência, e utiliza mudanças naturais de temperatura para congelar e descongelar a água produzida, concentrando os compostos dissolvidos e obtendo água limpa (BOYSEN, HARJU, *et al.*, 1997, FAKHRU'L-RAZI,

PENDASHTEH, *et al.*, 2009). Como o ponto de congelamento da água é, geralmente, maior do que os dos contaminantes da água produzida, este método permite a formação de gelo relativamente puro e a concentração de contaminantes na solução restante (ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016). Entretanto, esta técnica requer um grande espaço e pode ser utilizada apenas em um ambiente com condições climáticas adequadas. Nos meses de inverno, quando a evaporação é ineficaz, são utilizados os ciclos de congelamento e descongelamento, enquanto no verão é realizada a disposição da água por evaporação. O mesmo equipamento pode ser utilizado em ambos os casos, e a mudança de evaporação para o congelamento, e vice-versa, deve ser realizada de acordo com o monitoramento da temperatura ambiente (BOYSEN, HARJU, *et al.*, 1997).

A Tabela 4 mostra um resumo dos tratamentos disponíveis atualmente para a remoção de compostos dissolvidos da água produzida, bem como suas vantagens e desvantagens, e considerações acerca da utilização dessas tecnologias em operações *offshore*.

Tabela 4. Vantagens, desvantagens e possibilidade de aplicação *offshore* dos métodos de tratamento disponíveis para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos da água produzida. Adaptado de ARTHUR, LANGHUS, *et al.* (2005), IGUNNU, CHEN (2014), OLAJIRE (2020) e ZHENG, CHEN, *et al.* (2016).

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens	Aplicação <i>offshore</i>
Adsorção	Barato; eficiente; módulos compactos; alta recuperação de água; pode remover óleo disperso e dissolvido.	Alta retenção de água; menor eficiência para alimentações com altas concentrações de contaminantes; necessária regeneração com produtos químicos; necessária disposição dos adsorventes usados ou do resíduo gerado na regeneração.	Pode ser aplicado, devido ao pouco peso e espaço ocupado por seus módulos. Geralmente é utilizado como uma etapa de polimento, para evitar o consumo rápido do material adsorvente.
Congelamento/ descongelamento e evaporação (FTE - freeze/thaw evaporation)	Processo natural, sem consumo de energia; é confiável e pode ser adaptado para variações de qualidade e quantidade da água produzida; pode remover todos os contaminantes dissolvidos.	Longos ciclos de operação, resultando em alta retenção de água; apenas viável no inverno e em locais com temperaturas abaixo da temperatura de congelamento; gera correntes de contaminantes secundárias.	Não é indicada para operações <i>offshore</i> devido ao seu longo tempo de retenção e significativo espaço necessário para a operação.
Extração líquido-líquido	Fácil operação; não há consumo de energia; pode remover óleo dissolvido.	Necessário o uso de solvente orgânico; deve ser realizada a regeneração do solvente e disposição do resíduo gerado.	Pode ser aplicado, porém a grande demanda de solvente e sua logística é uma desvantagem das aplicações <i>offshore</i> .
Membranas	Alta recuperação de água; remoção eficiente de partículas, sólidos suspensos e microrganismos (MF, UF, NF, OR), orgânicos voláteis e não-voláteis (NF, OR); separação de íons multivalentes (NF); dessalinização e produção de água pura (OR).	Alto custo e alto consumo de energia; frequente entupimento das membranas; módulos são pesados e ocupam muito espaço.	Pode ser aplicado, porém demanda muito espaço e peso nas plataformas <i>offshore</i> ; a aplicação <i>offshore</i> limita a regeneração, resultando em pausas na operação para manutenção; existem menos limitações em operações <i>onshore</i> .

Tabela 4. Vantagens, desvantagens e possibilidade de aplicação *offshore* dos métodos de tratamento disponíveis para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos da água produzida. Adaptado de ARTHUR, LANGHUS, *et al.* (2005), IGUNNU, CHEN (2014), OLAJIRE (2020) e ZHENG, CHEN, *et al.* (2016) (Continuação).

Método de tratamento	Vantagens	Desvantagens	Aplicação <i>offshore</i>
Processos de oxidação avançada	Compacto; não é necessário o uso de produtos químicos; pode ser utilizado sem tratamento prévio da água produzida; pode remover óleo dissolvido mesmo em baixas concentrações e promover a desinfecção da água.	É necessário o monitoramento e otimização do processo, de acordo com as características da água produzida; a eficiência pode ser baixa dependendo da qualidade da água produzida e dos contaminantes presentes.	Pode ser aplicado; baixa retenção de água para módulos que ocupam peso e espaço medianos (quando comparados aos requeridos para adsorção e membranas).
Tratamento biológico	Simples; atrativo economicamente; pode remover matéria orgânica biodegradável, NH ₃ , NH ₄ ⁺ e ferro; alta remoção de DBO e sólidos suspensos.	Requer a manutenção e gestão dos microrganismos; requer pré-tratamento físico-químico; não é eficiente para a remoção de compostos não-biodegradáveis; processo lento; é necessária a regeneração do lodo biológico e sua disposição; mecanismos biológicos são complexos.	Não é indicado para operações <i>offshore</i> devido à grande demanda de espaço.

2.5.6 Considerações finais sobre o tratamento da água produzida

Antes do descarte da água produzida no mar ou de sua reinjeção, a água produzida necessita ser tratada até atingir um certo nível de pureza. O tratamento utilizado pode ser multiestágio, envolvendo diferentes tecnologias, onde, convencionalmente, o maior objetivo é a remoção de óleo disperso. Entretanto, recentemente, mais esforços têm sido empregados na remoção de compostos orgânicos dissolvidos, para que o impacto negativo causado ao meio ambiente pelo descarte seja reduzido ainda mais e para que as exigências mais estritas da legislação sejam cumpridas (PICCIOLI, AANESEN, *et al.*, 2020). Além disso, o tratamento dos grandes volumes de água produzida é importante não só pela perspectiva ambiental, para minimizar o descarte de resíduos tóxicos e reduzir o consumo de água, como também pela perspectiva econômica, já que as despesas com a gestão de água podem representar entre 5 e 15% dos custos com a perfuração. Assim, a seleção de um método de tratamento adequado é muito importante na indústria petrolífera (LIU, LU, *et al.*, 2021, TANUDJAJA, HEJASE, *et al.*, 2019).

A primeira etapa na seleção da melhor tecnologia de tratamento da água produzida é a sua caracterização, para que os componentes a serem removidos sejam determinados. Os resultados da caracterização devem ser utilizados para determinar o tipo de tratamento ideal, além de descartar a utilização de algum método, caso ele não seja recomendado para este tipo de efluente. Dessa forma, a seleção do método ótimo de tratamento deve levar em conta a caracterização da água produzida, fatores ambientais e econômicos, consumo de recursos, como energia e produtos químicos, espaço disponível e regulações ambientais (OLAJIRE, 2020).

Nas plataformas *offshore*, os métodos físicos e químicos de tratamento são preferíveis, devido ao pouco espaço disponível. Por outro lado, nas plataformas *onshore*, onde o espaço não é um fator limitante, os métodos de tratamento biológicos, combinados com etapas de tratamento físico-químicos podem ser empregados. Entretanto, nem todos os tipos de poluentes podem ser removidos por qualquer um destes métodos convencionais. O tratamento de polimento (ou tratamento terciário) deve ser empregado para que se atinjam as exigências da destinação final da água produzida, seja ela o descarte ou não. Por isso, é necessária a pesquisa sobre tecnologias que podem desempenhar esse papel de modo eficiente e barato, sobretudo em plataformas *offshore* (OLAJIRE, 2020, ZHENG, CHEN, *et al.*, 2016).

Diversos tipos de tratamento que visam a remoção e possível recuperação de ácidos naftênicos têm sido estudados, como oxidação avançada, biodegradação, coagulação/floculação, filtração por membranas e adsorção. Dentre esses métodos, a adsorção se destaca pela possibilidade da utilização de diversos tipos de adsorventes, que podem se adaptar às características de cada efluente para que a remoção de contaminantes orgânicos seja maximizada (RASHED, MESSELE, *et al.*, 2020).

CAPÍTULO III: PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOADSORVENTES

Neste capítulo, será realizada uma revisão sobre materiais nanoestruturados, com foco em nanomateriais de sílica e de magnetita. A seguir, serão abordados os materiais e os métodos empregados na síntese dos nanoadsorventes nanoestruturados, bem como as metodologias de caracterização utilizadas para obter informações acerca dos nanomateriais sintetizados. Por fim, serão apresentados os resultados das caracterizações utilizadas e discutida a viabilidade da aplicação desses materiais como nanoadsorventes.

3.1 Revisão teórica e bibliográfica

Nesta seção, será apresentada uma revisão teórica e bibliográfica sobre materiais nanoestruturados e sua aplicação como nanoadsorventes. Também serão abordados os métodos de síntese e modificação de superfície de nanoadsorventes de sílica e de magnetita.

3.1.1 Materiais nanoestruturados

A nanociência é o estudo das estruturas e moléculas na escala de nanômetros, ou seja, entre 1 e 100 nm (ou entre 10^{-9} e 10^{-7} m), e a utilização desse conceito em aplicações práticas é chamada de nanotecnologia (BAYDA, ADEEL, *et al.*, 2019). A ideia da nanotecnologia foi apresentada por Richard Feynman, ganhador do prêmio Nobel de física, em 1959, na palestra “*There’s plenty of room at the bottom*”, onde introduziu a ideia de manipulação da matéria no nível atômico (JOACHIM, PLÉVERT, 2009). Mais tarde, em 1974, Norio Taniguchi foi o primeiro cientista a utilizar o termo “nanotecnologia”, e o definiu como o processamento, separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula (HULLA, SAHU, *et al.*, 2015). Entretanto, apenas em 1981 os cientistas da IBM Gerd Binnig e Heinrich Rohrer

inventaram o microscópio de varredura por tunelamento, que permitiu a visualização de imagens de átomos individuais pela primeira vez. A partir daí, novas possibilidades surgiram, como o feito do cientista Don Eigler, que, em 1989, foi o primeiro a escrever na superfície de um metal com átomos isolados (JOACHIM, PLÉVERT, 2009). Desde então, e especialmente a partir dos anos 2000, novas pesquisas sobre nanomateriais surgiram, com aplicação em diversas áreas (HULLA, SAHU, *et al.*, 2015).

Segundo a IUPAC, para serem considerados nanoestruturados, os materiais devem ter pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica e possuir novas propriedades em função desta dimensão. Assim, o limite de 100 nm para as dimensões de nanomateriais é definida porque geralmente abaixo desse tamanho crítico novas propriedades diferentes das observadas para o *bulk* começam a aparecer. Apesar disso, esse valor não é fixo, sendo aceitável o uso do prefixo “nano” para caracterizar materiais com dimensões maiores, de até cerca de 500 nm, caso esses materiais exibam propriedades diferentes do mesmo material na escala macro (VERT, DOI, *et al.*, 2012). Dependendo de sua forma e dimensão, os nanomateriais podem ser classificados como 0D, 1D, 2D ou 3D (Figura 10) (KHAN, SAEED, *et al.*, 2019, LIANG, ESMAEILI, 2021). Nessa classificação, as estruturas chamadas 0D são aquelas que possuem todas as suas dimensões (x, y e z) na escala nanométrica. São exemplos de estruturas 0D os clusters, quantum dots e nanopartículas metálicas. Estruturas 1D são aquelas em que apenas uma de suas dimensões se encontram fora da escala nanométrica, como, por exemplo, os nanotubos. Por outro lado, as estruturas 2D possuem apenas uma dimensão na escala nanométrica, como os nanofilmes. As estruturas classificadas como 3D são tridimensionais e possuem todas as suas dimensões fora da escala nanométrica. Mesmo assim, também são incluídas nessa classificação (GARCÍA-BETANCOURT, JIMÉNEZ, *et al.*, 2020).

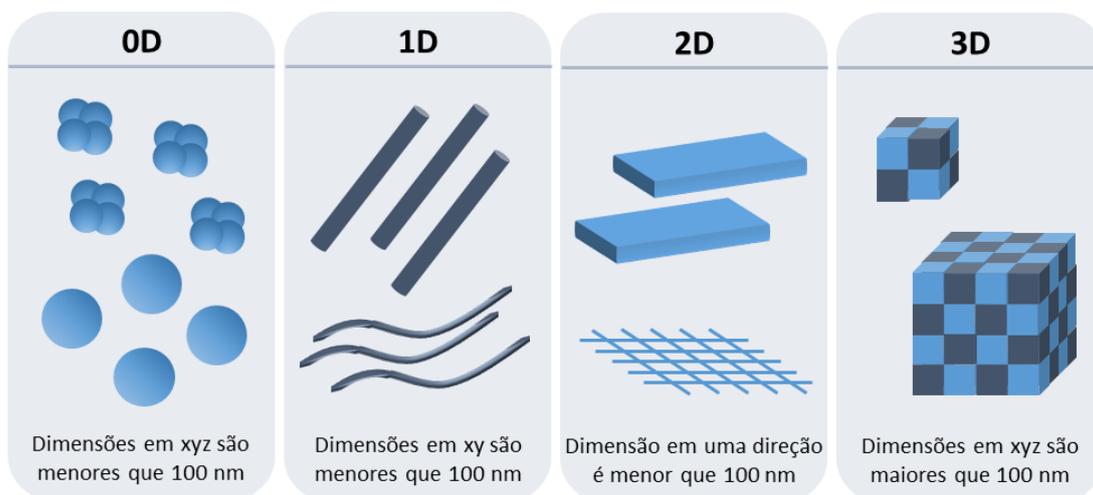


Figura 10. Classificação dos materiais nanoestruturados com relação à sua dimensão em 0D, 1D, 2D e 3D.

A importância dos nanomateriais foi constatada quando pesquisadores descobriram que o tamanho dos materiais tinha uma grande importância e poderia influenciar suas propriedades físico-químicas (KHAN, SAEED, *et al.*, 2019). Dessa forma, a nanotecnologia não é apenas o estudo de materiais em escalas cada vez menores. A nanotecnologia permite que os cientistas utilizem as propriedades únicas destes materiais, que são distintas daquelas dos mesmos materiais na macroescala (QU, ALVAREZ, *et al.*, 2013).

Na escala dos nanômetros, as propriedades dos materiais mudam significativamente quando comparados àqueles em maiores escalas. É nessa escala que ocorrem os efeitos quânticos, que afetam as propriedades dos nanomateriais. Assim, devido à redução da escala, materiais nanoestruturados possuem propriedades singulares, dependentes do tamanho, relacionadas ao aumento de sua área superficial (dissolução rápida, alta reatividade, alta capacidade de sorção), e às propriedades descontínuas, como o superparamagnetismo (GEHRKE, GEISER, *et al.*, 2015). Devido às suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas diferenciadas, nanomateriais podem ser utilizados em diversas aplicações, incluindo no tratamento da água produzida, em processos de tratamento por membranas, nanoadsorventes, nanocatalisadores, recobrimentos e reagentes (GEHRKE, GEISER, *et al.*, 2015, KUMAR, AHLAWAT, *et al.*, 2014).

As nanoestruturas podem ser divididas em diferentes categorias, dependendo de sua morfologia, tamanho e propriedades químicas. De acordo com suas propriedades

físico-químicas, importantes classes de nanomateriais incluem materiais à base de carbono, metálicos, cerâmicos, poliméricos, semicondutores e à base de lipídeos (KHAN, SAEED, *et al.*, 2019, LIANG, ESMAEILI, 2021). A síntese desses nanomateriais pode ser realizada por vários métodos, que são classificados em duas classes principais: métodos *top-down* e métodos *bottom-up* (KHAN, SAEED, *et al.*, 2019). Técnicas do tipo *top-down* partem de um material de tamanho grande para obter um material com menor tamanho. Por outro lado, nos métodos *bottom-up*, átomos se juntam em aglomerados e posteriormente em nanopartículas. Técnicas desse tipo são capazes de produzir nanomateriais com propriedades controladas, como distribuição de tamanho, poucos defeitos de superfície, composição química homogênea e pouca presença de impurezas (CAO, 2004).

O tratamento de águas residuárias por meio da adsorção com nanomateriais possui várias vantagens, como será descrito posteriormente no Item 4.1.2. Entretanto, o uso de nanomateriais no tratamento de água, assim como em outras aplicações, está associado a diversos desafios, como a dificuldade de recuperação, perda de nanopartículas, aglomeração de nanopartículas, o que reduz a superfície reativa, e riscos à saúde devido a sua liberação no ambiente (LIANG, ESMAEILI, 2021). Alguns desses desafios, como a dificuldade de separação das nanopartículas, podem ser superados com o uso de nanoadsorventes magnéticos. Nanopartículas magnéticas, por exemplo de magnetita, são consideradas excelentes adsorventes e têm sido utilizadas na remoção de contaminantes de água. Esses nanomateriais possuem a vantagem de que podem ser facilmente separados após o processo de sorção por meio de um campo magnético (LIANG, ESMAEILI, 2021, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019).

Outra classe de nanopartículas de interesse crescente são as nanopartículas de sílica. Essas nanopartículas já são utilizadas na indústria do petróleo, por exemplo na injeção de nanofluidos para a recuperação terciária. Além disso, essas nanopartículas apresentam alta estabilidade, baixa toxicidade e bom custo-benefício, que são vantagens para a aplicação em processos de tratamento da água produzida (REBELLO, NICOLINI, *et al.*, 2023).

3.1.2 Nanoadsorventes de sílica

Nanopartículas de sílica podem ser aplicadas em diversas áreas: na medicina, podem ser utilizadas em aplicações de bioimagem, biomédicas e em biossensores; na indústria farmacêutica, podem ser aplicadas como carreadores de fármacos; na indústria de alimentos, podem ser utilizadas como aditivos; na agricultura, sua aplicação inclui a purificação de água e utilização em pesticidas e fertilizantes; na engenharia de materiais, podem ser utilizadas em adesivos, selantes, embalagens, na produção de tecidos, concreto e vidro; em eletrônica, podem ser utilizadas como semicondutores; na engenharia química, podem ser aplicadas, por exemplo, como catalisadores e adsorventes (DOUROUMIS, ONYESOM, *et al.*, 2013, SEGHIR, HEMMAMI, *et al.*, 2023, WU, MOU, *et al.*, 2013). Na indústria do petróleo, em especial, nanopartículas de sílica têm sido aplicadas, por exemplo, em fluidos de perfuração, na cimentação de poços e na recuperação avançada de petróleo (KO, HUH, 2019, KRISHNAN, OMAR, *et al.*, 2024, REBELLO, NICOLINI, *et al.*, 2023).

Com relação à aplicação como adsorvente, nanopartículas de sílica podem ser utilizadas, por exemplo, na adsorção de íons metálicos e contaminantes orgânicos, como corantes. Nesse caso, os grupos silanol presentes na superfície de nanopartículas de sílica interagem com esses contaminantes, formando complexos (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019). No tratamento da água produzida, nanopartículas de sílica podem ser utilizadas na adsorção de óleo e de diferentes compostos orgânicos, como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), por exemplo (ODOOM, IORHEMEN, *et al.*, 2024). FRANCO, MARTÍNEZ, *et al.* (2014) estudaram a aplicação de nanopartículas de sílica hidrofóbicas funcionalizadas com resíduo de vácuo de petróleo para remoção de óleo emulsionado e disperso em água produzida. Os autores avaliaram sistemas sintéticos de água contendo óleo bruto e obtiveram uma remoção de 100% de óleo da água produzida utilizando as nanopartículas de sílica.

Em comparação com outros materiais, nanopartículas de sílica apresentam algumas vantagens. A sílica compõe cerca de 75% da crosta terrestre, e o dióxido de silício (SiO_2) é um composto inorgânico que pode ser utilizado em diversas aplicações. Assim, esse material pode ser considerado ecologicamente correto e amigável ao ambiente, principalmente quando comparado a outros adsorventes (SEGHIR, HEMMAMI, *et al.*, 2023). Além disso, as nanopartículas de sílica podem ser sintetizadas com diferentes propriedades, como tamanho e porosidade, que podem ser ajustadas de

forma se adaptar a diversas aplicações. Essas nanopartículas apresentam elevada área específica, alto volume de poros e boa estabilidade, com resistência a variações de temperatura e pH (PADDIYAR, NAINWAL, *et al.*, 2024). Com relação à aplicação como adsorventes, outra vantagem diz respeito a facilidade de funcionalização dessas nanopartículas, por meio da ligação de diferentes grupos funcionais a seus grupos silanol superficiais. Assim, podem ser produzidos nanoadsorventes seletivos, que podem interagir com contaminantes específicos, aumentando sua eficiência de adsorção (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019).

A presença de grupos silanol na superfície de nanopartículas de sílica confere a esses materiais propriedades interessantes. Esses grupos são formados durante a síntese e quando essas partículas são ressuspensas em meio aquoso, pelo fenômeno de rehidroxilação. Os grupos silanol presentes na superfície da sílica podem ser classificados em: silanóis livres ($\equiv\text{SiOH}$), silanóis vicinais e silanóis geminais ($=\text{Si}(\text{OH})_2$) (Figura 11). Além dos grupos silanol, podem ainda existir grupos siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) em sua superfície. A concentração desses grupos superficiais pode variar de acordo com o método de síntese e com o tratamento térmico empregado, por exemplo (HUANG, YOUNG, *et al.*, 2014, ZHURAVLEV, POTAPOV, 2006).

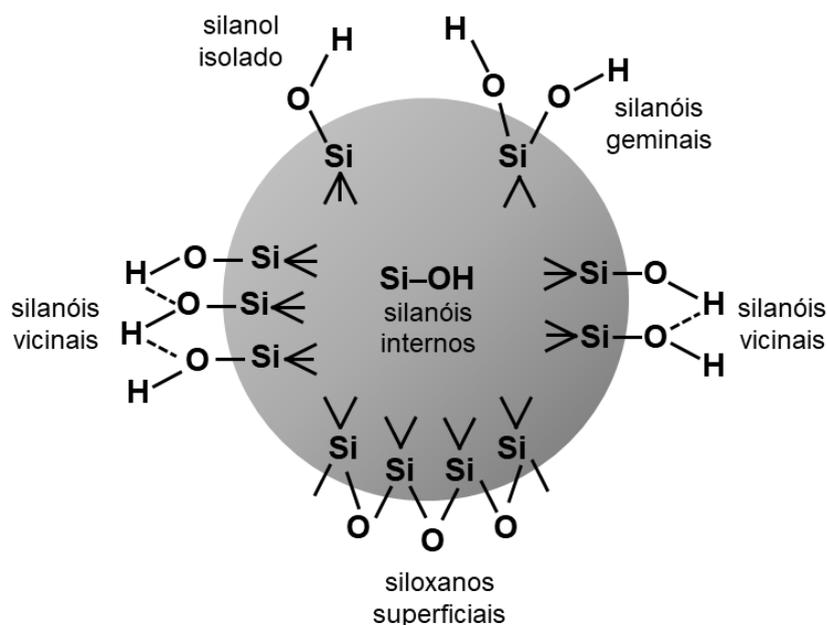
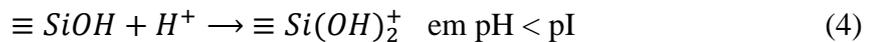
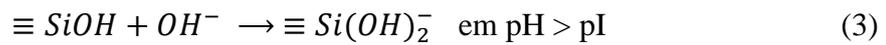
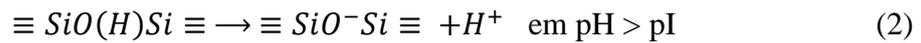
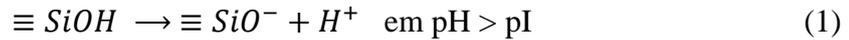


Figura 11. Representação esquemática dos grupos silanol e siloxano presentes na superfície das nanopartículas de sílica. Adaptado de ZHURAVLEV, POTAPOV (2006).

Quando nanopartículas de sílica são suspensas em meio aquoso, seus grupos superficiais são dissociados e a adsorção de íons presentes na solução na superfície da sílica gera mudanças nas cargas superficiais dessas nanopartículas. Essas mudanças são dependentes da natureza dos sítios superficiais e do pH. Em pH acima do ponto isoelétrico, que para a sílica se encontra em torno de 2, os grupos silanóis são ionizados e formam grupos superficiais negativamente carregados (Equações 1, 2 e 3). Por outro lado, em pH abaixo do pI, são formados grupos superficiais positivamente carregados (Equação 4) (CORREDOR, MAINI, *et al.*, 2018). Variações na concentração dos grupos superficiais da sílica podem acarretar em variações da carga superficial das nanopartículas e, conseqüentemente, de seu ponto isoelétrico (SCHIESTEL, BRUNNER, *et al.*, 2004).



Além disso, como mencionado anteriormente, nanopartículas de sílica podem ser funcionalizadas com diferentes grupos funcionais, que podem alterar seu ponto isoelétrico e demais propriedades superficiais. A funcionalização pode ser vantajosa tanto para aumentar a estabilidade desses materiais, quanto para permitir a interação com contaminantes específicos, melhorando a seletividade e eficiência do processo de adsorção (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019).

3.1.2.1 Síntese de nanopartículas de sílica

Nanopartículas de sílica podem ser obtidas por diferentes metodologias. Podem ser utilizados, por exemplo, os seguintes métodos de síntese do tipo *bottom-up*: sol-gel, hidrotérmico, microemulsão reversa, precipitação, dentre outros (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019, PENG, ASADULLAH KHAN, *et al.*, 2023). Esses métodos podem ser adaptados para se obter nanopartículas rígidas não-porosas, nanopartículas porosas e

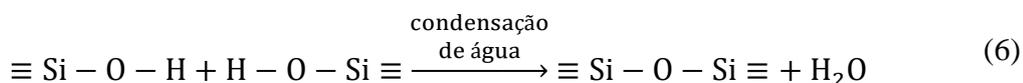
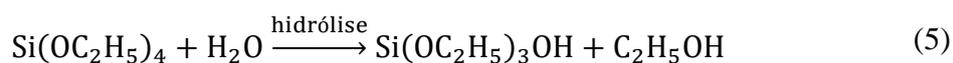
nanopartículas funcionalizadas. As adaptações permitem a obtenção de nanomateriais com diferentes propriedades, como tamanho, formato e morfologia, que são interessantes para a aplicação como nanoadsorventes. Além disso, a síntese de nanopartículas de sílica pode, também, ser realizada por métodos do tipo *top-down*, onde sílica na escala macroscópica é transformada em sílica nanométrica. Devido à abundância de sílica na natureza, por exemplo, na forma de areia, a metodologia *top-down* pode diminuir consideravelmente os custos do processo de síntese (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019).

Dentre os métodos de síntese do tipo *bottom-up*, o método sol-gel é um dos mais importantes e mais utilizados na síntese de nanopartículas de sílica. Esse método permite o controle do tamanho, da distribuição de tamanho e da morfologia do nanomaterial, por meio do ajuste dos parâmetros de reação. Além disso, outra vantagem desse método é o custo reduzido, em comparação com outros métodos de síntese do tipo *bottom-up* (RAHMAN, PADAVETTAN, 2012, SEGHIR, HEMMAMI, *et al.*, 2023).

O método de Stöber é um método sol-gel para a síntese de sílica nanométrica desenvolvido em 1968. Inicialmente, esse método foi aplicado para a síntese nanopartículas de sílica monodispersas, mas atualmente é utilizado, com algumas modificações, para a síntese de nanopartículas porosas e não-porosas, com uma ampla variedade de tamanho, de poucos nanômetros até alguns micrômetros (WU, MOU, *et al.*, 2013).

No método sol-gel, nanopartículas de sílica são formadas por meio da hidrólise de alcóxidos metálicos (neste caso, de sílica, como o tetraetilortossilicato, TEOS) ou de sais inorgânicos (como o silicato de sódio), utilizando um ácido mineral (por exemplo ácido clorídrico) ou uma base (por exemplo hidróxido de amônio) como catalisador (RAHMAN, PADAVETTAN, 2012, WU, MOU, *et al.*, 2013). Em geral, no método de Stöber, é utilizado o TEOS como agente precursor da sílica, uma mistura de etanol e água como solvente e hidróxido de amônio como catalisador da reação (PADIYAR, NAINWAL, *et al.*, 2024).

Durante a formação de nanopartículas de sílica pelo método de Stöber, ocorre a hidrólise das moléculas de TEOS, formando grupos silanol (Equação 5). Em seguida, são criadas pontes de siloxano (Si-O-Si) que formam a estrutura da sílica, por meio da condensação/polimerização entre grupos silanol ou entre grupos silanol e grupos etóxi (Equações 6 e 7) (RAHMAN, PADAVETTAN, 2012).



A metodologia desenvolvida por Stöber para a síntese de nanopartículas de sílica pode ser adaptada para a síntese de nanopartículas com diferentes propriedades, modificando as condições experimentais. Assim, podem ser obtidos nanomateriais com tamanho, formato, porosidade e área específica customizáveis. Essas propriedades podem ser controladas ao se ajustar parâmetros como o pH, temperatura, fonte de sílica, proporção de água e álcool e adição de surfactantes (PADIYAR, NAINWAL, *et al.*, 2024, WU, MOU, *et al.*, 2013). A produção de nanopartículas mesoporosas pode ser realizada pela adição de agentes direcionadores, como surfactantes (por exemplo o brometo de cetil trimetil amônio, CTAB), pequenas moléculas orgânicas e copolímeros (PADIYAR, NAINWAL, *et al.*, 2024). Além disso, podem ser realizadas modificações na superfície das nanopartículas após a síntese. Essas modificações, como diferentes funcionalizações, são responsáveis pelo ajuste de propriedades superficiais, que tornam as nanopartículas de sílica interessantes para as mais diversas aplicações (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019).

3.1.2.2 Modificação da superfície de nanopartículas de sílica

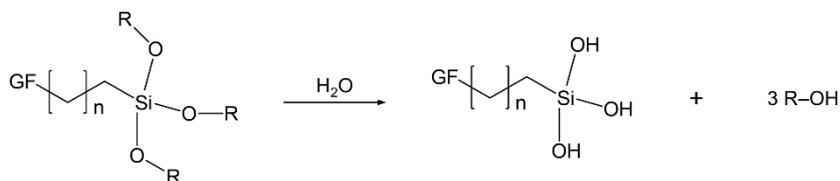
A superfície das nanopartículas de sílica pode ser modificada por meio de funcionalizações. A funcionalização pode ser definida como a incorporação de grupos reativos na superfície das nanopartículas. Essa é uma estratégia vantajosa para aplicações onde a interação entre os componentes do sistema é importante ou afeta a estabilidade das nanopartículas. Além de auxiliar na estabilidade, a funcionalização pode ser responsável, também, pelo aumento da capacidade de adsorção de contaminantes específicos por essas nanopartículas. Nesse caso, as moléculas funcionais enxertadas na superfície podem aumentar as interações entre contaminantes e nanopartícula, melhorando o desempenho

de adsorção (JADHAV, GARUD, *et al.*, 2019, RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020).

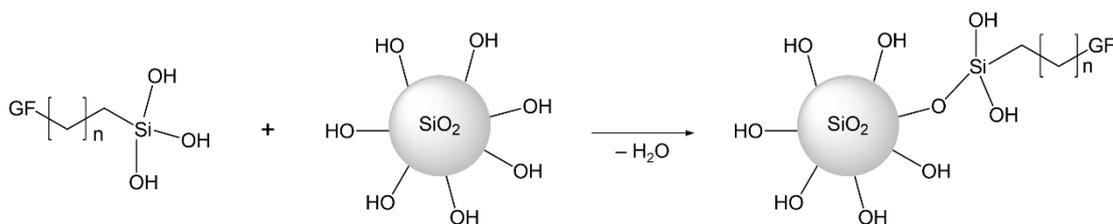
Diferentes moléculas orgânicas e inorgânicas podem ser utilizadas para modificar a superfície de nanopartículas de sílica, como ácidos carboxílicos, polímeros, surfactantes, silanos e moléculas organofosforadas. Com isso, a modificação de superfície pode contribuir para a melhora da estabilidade das nanopartículas em solventes ou soluções aquosas, por meio da mudança das propriedades de superfície (por exemplo sua hidrofobicidade). Dentre esses métodos, a silanização, a funcionalização com organosilanos, é a mais comum (BERKTAS, GHAFAR, *et al.*, 2020, RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020). Esses agentes possuem um grupo orgânico não hidrolisável, que é ligado à superfície das nanopartículas e atua como um sítio reativo ou hidrofóbico; e grupos hidrolisáveis ligados ao átomo de silício. Esses grupos hidrolisáveis são, geralmente, grupos alcóxi ou cloro. Dentre os organosilanos, o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) são os mais utilizados (RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020).

A funcionalização das nanopartículas de sílica com organosilanos (ou alcóxissilanos) ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a hidrólise do organosilano, que produz organosilanóis reativos (R-Si-OH) e álcool como subproduto (Figura 12a). Na etapa seguinte, ocorre a condensação dos organosilanóis com os grupos hidroxila da superfície das nanopartículas, dando origem à nanopartícula funcionalizada (Figura 12b). Nessa etapa, pode ocorrer, também a autocondensação do reagente silano promotor da funcionalização (Figura 12c) (RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020). Ao final da funcionalização, são obtidas nanopartículas com propriedades ajustáveis, que podem ser utilizadas no tratamento de polimento da água produzida (AKTAR, 2021).

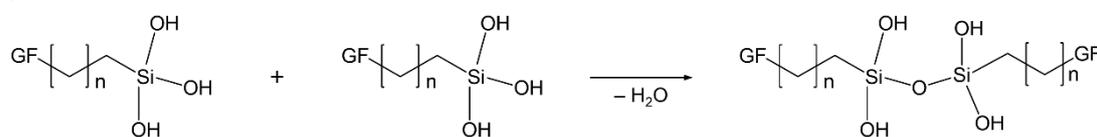
(a) Hidrólise



(b) Condensação



(c) Autocondensação



GF = Grupo Funcional

Figura 12. Representação esquemática da modificação da superfície de nanopartículas de sílica por meio da funcionalização com organosilanos: (a) hidrólise, (b) condensação e (c) autocondensação. Adaptado de RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.* (2020).

3.1.3 Nanoadsorventes de magnetita

Nanomateriais magnéticos têm despertado o interesse de pesquisadores de diversas áreas, por exemplo em catálise, biomedicina, fluidos magnéticos, armazenamento de dados, ressonância magnética e remediação ambiental. Além das propriedades singulares apresentadas pelos nanomateriais, como área específica extremamente elevada, nanopartículas magnéticas apresentam excelente resposta magnética, que permanece após recobrimento e funcionalização, tornando-as candidatas notáveis para a aplicação em separações na indústria petroquímica, por exemplo, na separação de emulsões, na remediação de derramamentos de óleo e na purificação da água produzida (KHAN, SAEED, *et al.*, 2019, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2018).

A aplicação de nanomateriais magnéticos no tratamento da água produzida é considerada uma forma promissora de superar as dificuldades operacionais apresentadas pelos tratamentos convencionais, especialmente no tratamento *offshore*, que possui limitação de espaço (KO, KIM, *et al.*, 2016). Em comparação com nanoadsorventes não magnéticos, nanopartículas magnéticas possuem a vantagem da facilidade de separação

da solução após o tratamento. A força magnética pode ser de ordens de grandeza maior do que a força gravitacional, permitindo que a separação magnética seja muito mais rápida que os métodos convencionais de separação (PRIGIOBBE, KO, *et al.*, 2015). Além disso, podem ser regeneradas e reutilizadas algumas vezes sem perdas em suas propriedades e capacidade de adsorção, o que tende a reduzir significativamente os custos de operação (PUNIA, BHARTI, *et al.*, 2021).

Diferentes materiais podem ser utilizados na síntese de nanopartículas magnéticas, como os óxidos metálicos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , os metais Fe e Co, e espinélios ferromagnéticos, como MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 . Dentre eles, a magnetita (Fe_3O_4), um espinélio de ferro, se destaca. A magnetita possui baixa citotoxicidade, mesmo em grandes concentrações, caracterizando-a como um material biocompatível. Além disso, essas nanopartículas possuem baixo custo e são quimicamente estáveis (SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2018). Com relação a remoção de contaminantes de água, possuem alta capacidade de adsorção, facilidade de separação e possibilidade de regeneração e posterior reutilização. Além disso, possuem capacidade de adsorção de diversos contaminantes maior do que do carvão ativado, por exemplo. Por isso, são consideradas adsorventes tecnologicamente e economicamente vantajosos (QU, ALVAREZ, *et al.*, 2013, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2018, SUDHARSAN, AGARWAL, *et al.*, 2021).

A magnetita pertence a uma classe de materiais de estrutura cúbica, denominados espinélios. Os espinélios possuem fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B representam os sítios tetraédricos e octaédricos do material, que são ocupados por cátions (de mesmo elemento ou elementos diferentes) de carga $2+$ e $3+$, respectivamente. No caso da magnetita, a posição dos cátions é invertida e, por isso, sua estrutura cúbica é chamada de espinélio inverso (Figura 13). Nesse caso, os íons Fe^{2+} ocupam metade dos sítios B e os íons Fe^{3+} ocupam todos os sítios A e metade dos sítios B (GALVÃO, NETO, *et al.*, 2015, GUPTA, GUPTA, 2005, LI, ZHU, 2020, WU, JIANG, *et al.*, 2016).

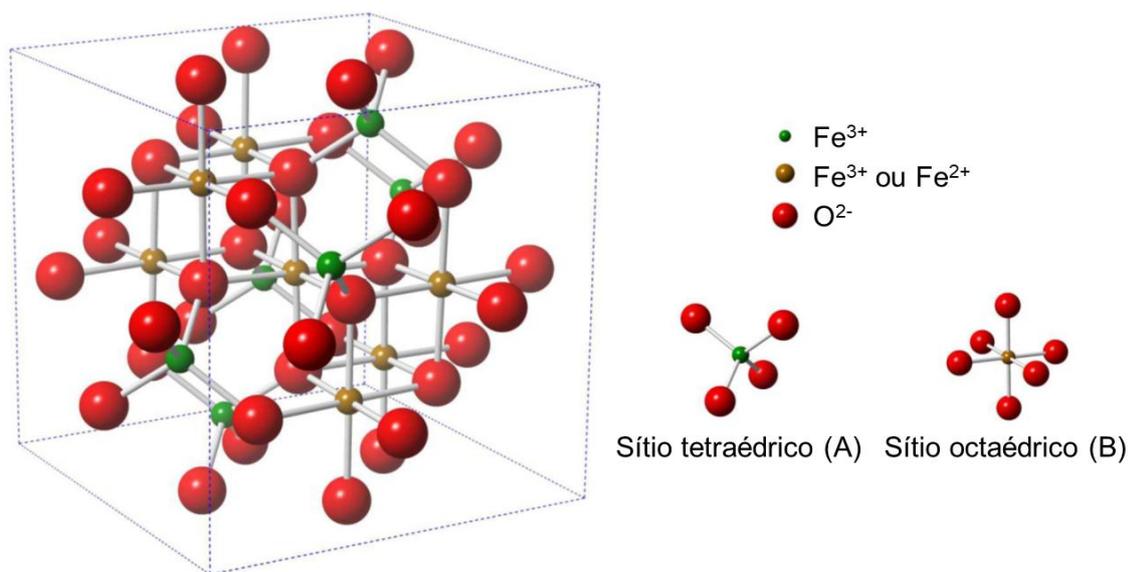


Figura 13. Representação da estrutura de espinelho inverso da magnetita. Adaptado de GALVÃO, NETO, *et al.* (2015).

Durante muito tempo, a magnetita de tamanho macroscópico foi classificada como ferromagnética. Porém, desde a descoberta de Néel sobre o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo, em 1948, a magnetita é classificada como um material ferrimagnético (SUN, WEI, *et al.*, 2014). Além disso, as propriedades magnéticas do óxido de ferro são fortemente dependentes do tamanho. Ao diminuir o tamanho das partículas de magnetita até cerca de 20 nm, esse material passa a possuir domínios magnéticos simples e a exibir propriedades superparamagnéticas a temperatura ambiente (ANTONE, SUN, *et al.*, 2019, SUN, WEI, *et al.*, 2014).

Dependendo da forma como for realizada a síntese, pode haver uma formação simultânea de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, devido a oxidação da magnetita a maghemita. Os dois tipos de nanopartículas são caracterizados como cristalinos e cada uma possui um domínio magnético único. Consequentemente, ambas possuem comportamento superparamagnético e apenas apresentam momento magnético na presença de um campo externo. Quando o campo magnético é removido, essas nanopartículas retornam imediatamente ao estado não magnético, o que é vantajoso para diversas aplicações, incluindo aplicações biomédicas e de tratamento de efluentes (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, LI, ZHU, 2020). Entretanto, apesar de ambas as formas do óxido de apresentarem propriedades superparamagnéticas, a oxidação das nanopartículas de magnetita tem como consequência uma diminuição do magnetismo e da sua dispersibilidade. Para uma

proteção completa e permanente contra essa oxidação, nanopartículas de magnetita podem ser recobertas com uma fina camada de um material como sílica ou ouro, por exemplo. Essa cobertura tem pouco impacto sobre as propriedades magnéticas do material, mas podem afetá-las. A perda de magnetização pode estar relacionada a uma camada “morta”, sem magnetização. Além da sílica e do ouro, outros materiais podem ser utilizados como recobrimento, com o objetivo de auxiliar na estabilização das nanopartículas e de conferir a elas propriedades desejáveis a aplicação pretendida. Dentre eles se encontram moléculas orgânicas, polímeros, surfactantes, biomoléculas, materiais inorgânicos, metais, óxidos metálicos etc (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, GUPTA, GUPTA, 2005). Além da cobertura, a superfície das nanopartículas pode ser funcionalizada com grupos funcionais específicos, que, no caso de tratamento de água, permitem a interação com diferentes tipos de contaminantes (PUNIA, BHARTI, *et al.*, 2021).

Quando não há um recobrimento, a superfície de nanopartículas de óxido de ferro é coberta por grupos hidroxila, devido a quimissorção da água. Esses grupos são anfotéricos e, dependendo do pH, sua carga pode variar. Assim, a superfície das nanopartículas magnéticas pode ser carregada positivamente ou negativamente. No pH do ponto isoelétrico, que, para os óxidos de ferro, é próximo de 6,8, sua superfície possui a mesma quantidade de cargas positivas e negativas. Logo, em pH ácido, nanopartículas magnéticas sem recobrimento se encontram carregadas positivamente, enquanto que, em pH básico, sua carga superficial é negativa (COTIN, PIANT, *et al.*, 2018). Caso haja moléculas com grupos funcionais em solução, como carboxilatos ou grupos amônio, ou mesmo gotas de óleo, que possuam cargas superficiais, pode haver uma interação entre essas espécies e as nanopartículas. Dependendo do pH, as espécies em solução podem interagir por meio de interações eletrostáticas com os grupos hidroxila protonados ou desprotonados da superfície das nanopartículas. Outra possibilidade é a formação de ligações químicas entre a superfície e os compostos em solução. O mesmo mecanismo de interação pode ser responsável pela adsorção de moléculas na superfície das nanopartículas recobertas ou funcionalizadas (COTIN, PIANT, *et al.*, 2018, KO, KIM, *et al.*, 2017, LÜ, ZHANG, *et al.*, 2017, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019, ZHANG, LÜ, *et al.*, 2017).

Por causa de suas propriedades físico-químicas únicas, dependentes do tamanho, como o superparamagnetismo e sua alta reatividade superficial, nanoestruturas de óxido de ferro têm sido pesquisadas com o objetivo de serem utilizadas na purificação da água

(LI, ZHU, 2020). No caso da água produzida, vários tipos de nanopartículas de óxido de ferro, recobertas ou não com outros materiais foram aplicadas no seu tratamento, com o objetivo de remover óleo suspenso e emulsionado. Por exemplo, nanopartículas de magnetita, sem recobrimento ou funcionalização, foram utilizadas na remoção de óleo de uma solução de gasolina em água por ELMOBARAK, ALMOMANI (2021b). Os autores observaram uma capacidade de remoção de 51 mg de óleo por g de nanopartículas, com eficiência de remoção de até 98,6%. Além disso, as nanopartículas foram regeneradas com etanol e reutilizadas, com 90% eficiência de remoção de após 7 ciclos. Comparativamente, os mesmos autores estudaram a remoção de óleo de uma solução aquosa utilizando nanopartículas de magnetita recobertas com sílica. Foi observada uma eficiência de remoção de aproximadamente 90% após 9 ciclos de reutilização das nanopartículas e os autores concluíram que o recobrimento tornou as nanopartículas de magnetita mais eficientes na remoção do óleo (ELMOBARAK, ALMOMANI, 2021a).

Outros recobrimentos também foram estudados, demonstrando resultados promissores com relação a remoção de óleo da água produzida. Foram avaliadas, por exemplo, nanopartículas de magnetita recobertas com óxido de manganês (ANUSHREE, KRISHNA, *et al.*, 2020), diferentes polímeros (GU, JIANG, *et al.*, 2014, MIRSHAHGHASSEMI, CAI, *et al.*, 2016, MIRSHAHGHASSEMI, LEAD, 2015), ácido oleico (LIANG, DU, *et al.*, 2015), sílica funcionalizada (KO, KIM, *et al.*, 2016, LI, LI, *et al.*, 2014, LÜ, ZHANG, *et al.*, 2016, 2017, ZHANG, LÜ, *et al.*, 2017), e nanopartículas funcionalizadas com APTES, sem cobertura prévia (WANG, PUERTO, *et al.*, 2018). Todos os estudos citados obtiveram eficiências de remoção superiores a 94% e concluíram que as nanopartículas magnéticas foram eficientes na remoção de óleo da água produzida.

Além disso, nanopartículas de magnetita também foram utilizadas na remoção de ácidos naftênicos. Por exemplo, AKHTAR, WATERS, *et al.* (2014) estudaram a remoção de ácido naftênico comercial de uma solução de dodecano por meio da adsorção com nanopartículas de magnetita cobertas com diferentes polímeros, com grupos superficiais básicos. Foi observada uma remoção de até 92%, que ocorreu, principalmente, devido a interação eletrostática entre o ácido naftênico e os grupos $-NH_2$ presentes na superfície das nanopartículas. Além disso, foi possível realizar a regeneração dessas nanopartículas, por meio de sua separação magnética e lavagem com metanol, e seu posterior reúso. Os autores avaliaram 5 ciclos de reúso, obtendo uma eficiência de remoção de 82% após o

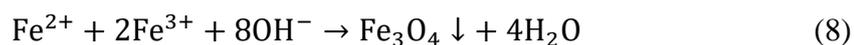
último ciclo, o que mostra o potencial promissor da utilização de nanopartículas magnéticas funcionalizadas na adsorção de ácidos naftênicos, incluindo sua utilização e reutilização na remoção de ácidos presentes na água produzida.

3.1.3.1 Síntese de nanopartículas magnetita

Nanopartículas de óxido de ferro podem ser sintetizadas a partir de vários métodos físicos, biológicos e químicos. Os métodos físicos requerem equipamentos caros e não têm um bom controle sobre o produto final, incluindo o controle sobre o tamanho das nanopartículas. Por isso, não são muito utilizados. Os métodos biológicos são considerados métodos de síntese verde. Possuem baixo custo, boa reprodutibilidade e as nanopartículas formadas são biocompatíveis. Entretanto, esses métodos são limitados pela baixa taxa de formação e baixo rendimento. Os métodos químicos são simples e eficientes. Com poucas exceções, são baseados no método *bottom-up*, ou seja, os óxidos de ferro são formados a partir de monômeros/átomos. A partir deles, o tamanho, composição e forma das nanopartículas podem ser controlados (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, COTIN, PIAN, *et al.*, 2018).

Entre as tecnologias empregadas na síntese de nanopartículas de óxido de ferro, a síntese por métodos químicos, especialmente aqueles em fase líquida, é a mais adotada. Isso se deve, principalmente, ao baixo custo de produção e alto rendimento. Além disso, os métodos de síntese em fase líquida são amigáveis ao ambiente, com baixo consumo de energia, poucas emissões voláteis e permitem a preparação de nanopartículas de magnetita com controle rígido de forma e tamanho. Dentre elas, destacam-se os métodos de coprecipitação, microemulsão, método poliol, método hidrotérmico e decomposição térmica (COTIN, PIAN, *et al.*, 2018, GUPTA, GUPTA, 2005, LI, ZHU, 2020).

Em 1981, Massart reportou a síntese de nanopartículas em meios aquosos e básicos, pelo método de coprecipitação, e até hoje este é um dos métodos mais utilizados para essa síntese (WU, JIANG, *et al.*, 2016). No caso da magnetita, a síntese é realizada pela adição de uma base a uma mistura de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , resultando em um precipitado de cor preta (Equação 8). Em um ambiente livre de oxigênio, a precipitação completa de Fe_3O_4 ocorre em pH entre 9 e 11 (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, GUPTA, GUPTA, 2005).



As nanopartículas de magnetita sintetizadas pelo método de coprecipitação possuem uma superfície rica em grupos OH⁻ e podem ser suspensas em soluções aquosas (SUN, WEI, *et al.*, 2014). Suas propriedades físico-químicas, incluindo o tamanho, forma e a polidispersão, dependem fortemente dos parâmetros da reação, como o tipo de precursor de ferro utilizado (cloretos, sulfatos, nitratos, percloratos etc.), da razão entre os íons férrico e ferroso, do tipo de base utilizada (hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, metilamina etc.), da força iônica, temperatura e pH da solução. Outros fatores também são importantes, como a taxa de agitação e velocidade de adição da solução básica (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, COTIN, PIAANT, *et al.*, 2018, WU, JIANG, *et al.*, 2016). Além disso, as nanopartículas de magnetita recém-formadas podem sofrer oxidação em contato com oxigênio. Para que a oxidação da magnetita a maghemita seja evitada, a síntese pode ser realizada em uma atmosfera livre de oxigênio. Outra opção para a estabilização e prevenção da oxidação pós-síntese é o recobrimento das nanopartículas de Fe₃O₄ com moléculas orgânicas ou inorgânicas (GUPTA, GUPTA, 2005, WU, JIANG, *et al.*, 2016).

Os mecanismos envolvidos na síntese da magnetita pelo método de coprecipitação são a nucleação homogênea e o crescimento dos núcleos. Inicialmente deve ocorrer uma nucleação rápida, quando a concentração das espécies em solução atinge o valor de supersaturação crítica. Após isso, os núcleos obtidos são deixados crescer uniformemente de forma lenta, de acordo com o modelo de LaMer, por meio da difusão do soluto até a superfície do cristal, até que seu tamanho final seja obtido. Para que sejam obtidas nanopartículas monodispersas, esses dois estágios devem ocorrer, idealmente, separados. Ou seja, a nucleação deve ser evitada durante o período de crescimento (HASANY, ABDUTAHMAN, *et al.*, 2013, NAWAZ, SLIMAN, *et al.*, 2019).

A Tabela 5 mostra uma comparação entre os principais métodos de síntese em fase líquida. O método de coprecipitação possui algumas vantagens com relação aos demais métodos em fase líquida, como alto rendimento, baixo custo, alta pureza, fácil reprodutibilidade, reação rápida em sistema aberto, temperatura baixa e a não necessidade da utilização de solventes orgânicos, surfactantes e alta temperatura (NAWAZ, SLIMAN, *et al.*, 2019, WU, JIANG, *et al.*, 2016). Entretanto, a síntese de nanopartículas

monodispersas é complicada e são gerados resíduos de soluções alcalinas que devem ser tratadas e/ou descartadas corretamente (WU, HE, *et al.*, 2008). Apesar disto, suas vantagens tornam esse método promissor para o escalonamento da síntese desses nanomateriais. Com relação a aplicações industriais em larga escala, o método de coprecipitação é preferível com relação a outros métodos, principalmente por causa da sua simplicidade (LI, ZHU, 2020, WU, JIANG, *et al.*, 2016).

Tabela 5. Comparação entre os métodos de síntese em fase líquida (COTIN, PIANI, *et al.*, 2018).

Método de síntese	Condições	Temperatura (°C)	Tempo de reação	Solvente	Tamanho (nm)	Distribuição de tamanho	Controle de morfologia	Rendimento
Coprecipitação	Muito simples	20 - 90	Minutos	Água	< 40	Mediana	Mediano	Muito alto
Microemulsão	Complexas	20 - 50	10 minutos	Água/orgânicos	< 50	Muito pequena	Bom	Baixo
Método poliol	Muito simples	> 180	10 minutos	Orgânicos	< 10	Muito pequena	Muito bom	Mediano
Método hidrotérmico	Simples, mas sob altas pressões	> 200	Horas	Água/etanol	< 1000	Muito pequena	Muito bom	Mediano
Decomposição térmica	Complexas	200 - 400	Horas	Orgânicos	< 20	Pequena	Muito bom	Alto

3.1.3.2 Modificação da superfície de nanopartículas de magnetita

Nanopartículas de óxido de ferro possuem grande relação área/volume e, conseqüentemente, alta energia superficial. Para minimizar sua energia de superfície, essas nanopartículas tendem a aglomerar. Além disso, outros fatores também contribuem para a formação de aglomerados, como forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e a forte atração magnética entre as partículas (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, SUN, WEI, *et al.*, 2014, WU, HE, *et al.*, 2008). Além da aglomeração, a corrosão química da superfície é outro problema frequentemente enfrentado por nanopartículas de óxidos de ferro, devido a sua alta atividade de superfície. A magnetita, em especial, é facilmente oxidada quando em contato com ar. Assim, a modificação de superfície é uma etapa essencial na produção de nanopartículas de óxido de ferro. Para isto, moléculas orgânicas, surfactantes, polímeros e biomoléculas podem ser enxertadas na superfície, ou compostos inorgânicos como sílica, metais, óxidos ou sulfetos metálicos podem ser utilizados para formar uma camada de cobertura superficial, dando origem a nanopartículas do tipo *core-shell* (WU, HE, *et al.*, 2008). O recobrimento superficial dessas nanopartículas pode melhorar a sua estabilidade e evitar a aglomeração, bem como auxiliar no processo de fixação de outras moléculas e grupos funcionais na superfície (ALI, ZAFAR, *et al.*, 2016, GUPTA, GUPTA, 2005, WU, JIANG, *et al.*, 2016).

A cobertura da superfície das nanopartículas magnéticas pode ser realizada durante a síntese, pela presença de ligantes, ou posteriormente à síntese. Durante o processo de cobertura *in-situ*, ou seja, durante a síntese, os precursores do *core* magnético e da cobertura são dissolvidos na mesma solução e a nucleação dos *cores* magnéticos ocorre no interior dos materiais de cobertura. Assim, a nanopartícula magnética é sintetizada simultaneamente a sua cobertura. Esse tipo de síntese é, geralmente, feito pelo método de coprecipitação. Nesse caso, diversos tipos de agentes de cobertura podem ser utilizados, como polímeros, proteínas e pequenas moléculas. Entretanto, a funcionalização como uma etapa posterior à síntese é mais frequente. Nesse processo, nanopartículas com superfície descoberta (obtidas pelo método de coprecipitação, por exemplo) ou nanopartículas cobertas com surfactantes que previnem a aglomeração (sintetizadas por meio de um processo de cobertura *in-situ*) tem sua superfície modificada. Essa modificação ocorre por meio de um enxerto direto, no caso das nanopartículas descobertas; por meio de enxerto por troca de ligante ou pela troca de ligante e

transferência de fase, no caso das nanopartículas cobertas *in-situ* (COTIN, PIANI, *et al.*, 2018).

A sílica é o composto mais frequentemente utilizado na cobertura de nanopartículas de óxido de ferro, com o objetivo de se obter nanopartículas *core-shell*. A cobertura de sílica promove estabilidade às nanopartículas, prevenindo a oxidação, por meio da diminuição das interações interpartículas, o que também previne a aglomeração. Além disso, o compósito formado possui boa biocompatibilidade, hidrofiliabilidade e estabilidade (WU, HE, *et al.*, 2008, WU, JIANG, *et al.*, 2016). Assim, nanopartículas de magnetita cobertas com sílica geralmente são estáveis podem ser dispersas em soluções aquosas ou orgânicas, mesmo sem a adição de surfactantes (SUN, WEI, *et al.*, 2014).

A síntese de nanopartículas *core-shell* de óxido de ferro cobertas com sílica (no caso da magnetita, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) pode ser realizado pelo método de Stöber. Nesse método, a hidrólise alcalina do tetraetilortossilicato (TEOS) é utilizada em um processo de nucleação heterogênea, que segue o mecanismo de LaMer, dando origem às nanopartículas recobertas (COTIN, PIANI, *et al.*, 2018, WU, JIANG, *et al.*, 2016).

Outra vantagem do recobrimento de nanopartículas magnéticas com sílica é que a casca de sílica apresenta uma alta densidade de grupos OH^- superficiais, que podem ser utilizados para se ligar a outras moléculas. Essa casca de sílica pode, também, ser silanizada com organossilanos (COTIN, PIANI, *et al.*, 2018, GUPTA, GUPTA, 2005). O processo de silanização é baseado na formação de uma rede covalente de moléculas de silano na superfície das nanopartículas. Os grupos silano são ligados covalentemente à superfície por meio da reação entre sua função alcoxissilano ($-\text{Si}-\text{OR}$) e os grupos hidroxila (presentes tanto nas nanopartículas cobertas com sílica quanto nas nanopartículas de óxidos de ferro descobertas) (COTIN, PIANI, *et al.*, 2018). Reagentes como o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) são muito utilizados nessa funcionalização e conferem grupos amino superficiais às nanopartículas magnéticas. Esses grupos superficiais, por sua vez, podem interagir com diversos contaminantes presentes na água produzida, incluindo óleo e ácidos naftênicos. Por isso, podem, potencialmente, ser utilizadas em uma etapa de tratamento da água produzida (AKHTAR, WATERS, *et al.*, 2014, KO, KIM, *et al.*, 2017, LÜ, ZHANG, *et al.*, 2017, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019).

3.2 Materiais e métodos

A seguir, serão apresentadas as metodologias de síntese e de caracterização dos nanoadsorventes de sílica e de magnetita utilizados neste trabalho.

3.2.1 Síntese dos nanoadsorventes

Os seguintes nanoadsorventes foram sintetizados neste trabalho: nanopartículas de sílica mesoporosa ($mSiO_2$), nanopartículas de sílica mesoporosa calcinada ($mSiO_2-c$), nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS ($mSiO_2-NH_2$), nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas e ativadas ($mSiO_2-cA$), nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas, ativadas e funcionalizadas com APTMS ($mSiO_2-cA-NH_2$), nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$) e nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica e funcionalizadas com APTMS ($Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$). A Tabela 6 mostra as abreviações que serão utilizadas neste trabalho ao se falar de cada amostra. O procedimento experimental para a síntese de cada um desses nanoadsorventes será descrito a seguir.

Tabela 6. Correlação entre os nomes das nanopartículas sintetizadas neste trabalho e os códigos utilizados para representá-las ao longo do texto.

Nome	Representação abreviada
Nanopartículas de sílica mesoporosa	$mSiO_2$
Nanopartículas de sílica mesoporosa calcinada	$mSiO_2-c$
Nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS	$mSiO_2-NH_2$
Nanopartículas de sílica mesoporosas calcinadas e ativadas	$mSiO_2-cA$
Nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas, ativadas e funcionalizadas com APTMS	$mSiO_2-cA-NH_2$
Nanopartículas de magnetita	Fe_3O_4
Nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica	$Fe_3O_4@SiO_2$
Nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica e funcionalizadas com APTMS	$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$

3.2.1.1 Síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa e de sílica mesoporosa calcinada

As nanopartículas de sílica mesoporosa ($mSiO_2$) foram sintetizadas pelo método de Stöber modificado, cuja metodologia experimental foi adaptada de LANČ, SYSEL, *et al.* (2018). Para isto, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico (C_2H_5OH , grau PA, Proquímios), CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, $C_{19}H_{42}BrN$, 98%, Vetec), hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30% p/v, Vetec), TEOS (tetraetoxissilano, $Si(OC_2H_5)_4$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich). A Figura 14 mostra uma representação esquemática da formação das nanopartículas de sílica mesoporosas ($mSiO_2$) e sua calcinação, dando origem às nanopartículas de sílica calcinadas ($mSiO_2-c$).

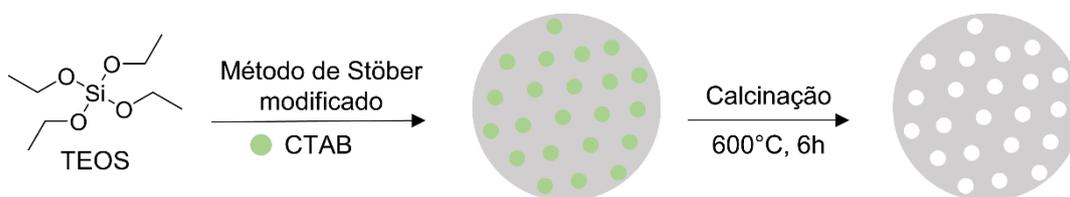


Figura 14. Desenho esquemático da síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas ($mSiO_2$), seguida por sua calcinação e formação das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas ($mSiO_2-c$).

Inicialmente, foram misturados, por agitação magnética, 400 mL de água deionizada e 236 mL de álcool etílico. A seguir, foram adicionados, lentamente, 7,84 mL de TEOS, seguidos de 1,4 g de CTAB. A mistura foi agitada até completa solubilização e, então, foram adicionados, lentamente, 7,84 mL de hidróxido de amônio. Após a adição do hidróxido de amônio, o sistema adquiriu uma coloração branca leitosa, indicando a precipitação das nanopartículas de sílica. O sistema foi deixado sob agitação magnética a temperatura ambiente por aproximadamente 21 h. Após isso, as nanopartículas foram coletadas por centrifugação e lavadas alternadamente com água e álcool etílico, para a remoção do excesso de reagentes. Por fim, as nanopartículas foram secas em estufa a 70 °C por 24 h e armazenadas em recipiente fechado, em temperatura ambiente.

Para a síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinada ($mSiO_2-c$), o mesmo procedimento descrito anteriormente foi realizado. Ao final, as nanopartículas $mSiO_2$ obtidas foram calcinadas a 600 °C por 6 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min,

dando origem às nanopartículas $m\text{SiO}_2\text{-c}$. Assim como as demais nanopartículas sintetizadas, foram armazenadas em recipiente fechado, em temperatura ambiente.

3.2.1.2 Síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS

A síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS ($m\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), foi realizada pelo método de Stöber modificado, adaptado de LANČ, SYSEL, *et al.* (2018), seguido por funcionalização com APTMS, por um processo sol-gel, adaptado de WESTCOTT, OLDENBURG, *et al.* (1998). Para isto, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, grau PA, Proquímios), APTMS (3-aminopropil trimetoxissilano, 97%, Sigma Aldrich), CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, 98%, Vetec), hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30% p/v, Vetec), TEOS (tetraetoxissilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich). A Figura 15 mostra uma representação esquemática da formação das nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS.

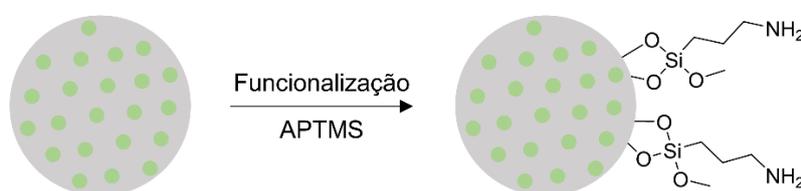


Figura 15. Desenho esquemático da funcionalização das nanopartículas de sílica mesoporosas ($m\text{SiO}_2$) usando APTMS e dando origem às nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas ($m\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).

O procedimento experimental para esta síntese é dividido em duas etapas: (a) síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa ($m\text{SiO}_2$) e (b) funcionalização com APTMS, resultando nas nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas ($m\text{SiO}_2\text{-NH}_2$). A síntese das nanopartículas de sílica mesoporosa foi realizada de acordo com as primeiras etapas do Item 3.2.1.1, porém utilizando metade da quantidade de cada um dos reagentes. Ao final das 21 h de agitação magnética após a formação das nanopartículas mesoporosas, foi realizado o processo de funcionalização, que consistiu na adição de 70 μL de APTMS. Após isso, a suspensão foi deixada sob agitação magnética por mais 24

h. A seguir, as nanopartículas funcionalizadas foram coletadas por centrifugação, lavadas diversas vezes e alternadamente com água e álcool etílico até pH neutro, secas em estufa a 70 °C por 24 h e armazenadas em recipiente fechado e a temperatura ambiente.

3.2.1.3 Ativação dos grupos OH superficiais das nanopartículas mSiO₂-c

Após a calcinação das nanopartículas de sílica mesoporosa, há uma degradação dos grupos silanol (Si-OH) presentes na superfície dessas nanopartículas (Figura 16). Entretanto, a presença desses grupos na superfície é importante tanto para possibilitar a sua funcionalização quanto para permitir sua utilização como adsorvente, possibilitando uma interação com os ácidos naftênicos e outros compostos. Por isso, é importante que seja realizada uma ativação desses grupos funcionais (LU, 2013, RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020).

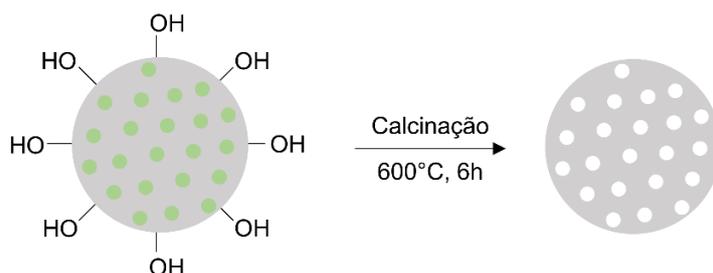


Figura 16. Desenho esquemático da calcinação das nanopartículas de sílica mesoporosas (mSiO₂), mostrando a degradação dos grupos superficiais silanol nas nanopartículas calcinadas (mSiO₂-c).

A ativação dos grupos -OH superficiais das nanopartículas de sílica calcinadas foi realizada seguindo uma metodologia adaptada de RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.* (2020). Para isto, foram utilizadas as nanopartículas de sílica calcinada (mSiO₂-c) e os seguintes reagentes: ácido acético (C₂H₄O₂, glacial, grau PA, Vetec), metanol (CH₃OH, anidro, grau PA, Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH, micropérolas, grau PA, Vetec). A Figura 17 mostra uma representação esquemática da reação de ativação das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas, com a inserção de grupos -OH em sua superfície.

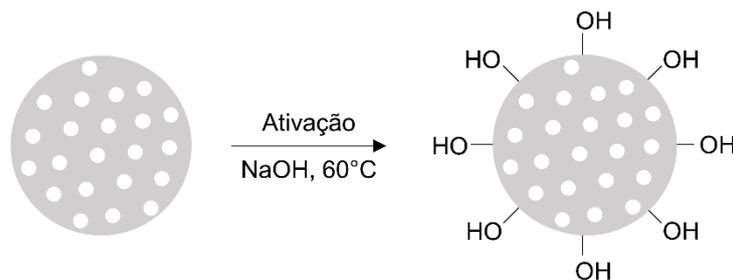


Figura 17. Desenho esquemático da ativação dos grupos superficiais -OH das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas ($mSiO_2-c$), com a formação das nanopartículas de sílica meporosa ativadas ($mSiO_2-cA$).

Inicialmente, foi preparada uma solução de hidróxido 0,01 mol/L por meio da dissolução de 0,02 g de NaOH em 50 mL de água deionizada. Esta solução foi, então, utilizada para dispersar 1,5 g de nanopartículas $mSiO_2-c$, em sonicador de ponteira ultrassônico. Em seguida, a suspensão obtida foi colocada sob agitação magnética, em um banho de água, a 60 °C por 24 horas. Após esse tempo, a suspensão foi resfriada até temperatura ambiente e neutralizada pela adição lenta, sob agitação, de uma solução de ácido acético 0,1 mol/L. As nanopartículas obtidas foram coletas por centrifugação, lavadas três vezes com metanol, secas em estufa a 120 °C por 20 h e armazenadas em recipiente fechado a temperatura ambiente.

3.2.1.4 Funcionalização das nanopartículas de sílica calcinadas e ativadas com APTMS

As nanopartículas de sílica calcinadas e ativadas ($mSiO_2-cA$) foram funcionalizadas com APTMS, com o objetivo de introduzir grupos funcionais $-NH_2$ em sua superfície. As nanopartículas de sílica calcinadas, ativadas e funcionalizadas com APTMS ($mSiO_2-cA-NH_2$) foram preparadas por uma metodologia adaptada de BERKTAS, GHAFAR, *et al.* (2020), LU (2013) e WESTCOTT, OLDENBURG, *et al.* (1998). Para isto, os seguintes reagentes foram utilizados: álcool etílico (C_2H_5OH , grau PA, Proquímios), APTMS (3-aminopropil trimetoxisilano, 97%, Sigma Aldrich) e hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30% p/v, Vetec). A Figura 18 mostra uma representação esquemática da reação de funcionalização, mostrando os grupos funcionais introduzidos na superfície das nanopartículas $mSiO_2-cA-NH_2$.

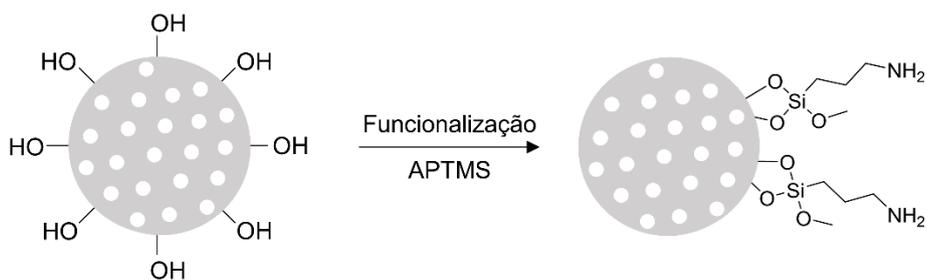


Figura 18. Desenho esquemático da funcionalização das nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas ativadas (mSiO₂-cA) com APTMS, dando origem às nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas ativadas e funcionalizadas (mSiO₂-cA-NH₂).

A funcionalização foi iniciada com a dispersão de 1 g de nanopartículas de sílica calcinada e ativada (mSiO₂-cA) em 78 mL de etanol, utilizando sonicador de ponteira ultrassônico. Em seguida, essa suspensão foi transferida para um frasco de vidro com tampa, onde foram adicionados 133 mL de água deionizada. O frasco foi colocado sob agitação magnética. Após homogeneização da mistura, foram adicionados 2,61 mL de hidróxido de amônio, seguidos de 2 mL de APTMS. A suspensão foi, então, mantida sob agitação por 24 h. Após esse tempo, as nanopartículas obtidas foram lavadas alternadamente com etanol e água até pH neutro, secas em estufa a 70 °C por 24 h e armazenadas em recipiente fechado a temperatura ambiente.

3.2.1.5 Síntese das nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método de co-precipitação, descrito por BEDÊ, SILVA, *et al.* (2017). Para isto, foram utilizados os seguintes reagentes: ácido sulfúrico (H₂SO₄, grau PA, 95-99%, Vetec) cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl₂.2H₂O, grau PA, Proquímios), cloreto de ferro (III) hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O, grau PA, Proquímios), ferro metálico em pó (reduzido, ≥ 99%, Sigma Aldrich), hidróxido de amônio (NH₄OH, 28-30% p/v, Vetec) e sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O, grau PA, Controltec - Química Fina).

A metodologia de síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada por meio das seguintes etapas: (a) purificação do sulfato ferroso; (b) preparo das soluções de Fe²⁺ e Fe³⁺; e (c) mistura destas soluções e precipitação da magnetita (Fe₃O₄), por meio da adição de uma base.

Purificação do sulfato ferroso

A purificação do sulfato ferroso foi realizada com o objetivo de garantir o estado de oxidação +2, já que este reagente se oxida facilmente a sulfato férrico (+3). Para isso, foi feita a sua recristalização após redução em meio ácido.

Inicialmente, 600 mL de uma solução de H₂SO₄ 25% (v/v) foi preparada por meio da mistura de 450 mL de água deionizada e 150 mL de ácido sulfúrico, e foi aquecida até atingir a temperatura de 60 °C. A seguir, foram adicionados, aos poucos, 80 g de sulfato ferroso heptahidratado, sob agitação magnética. Após a homogeneização da solução, ainda sob aquecimento, foram adicionadas pequenas quantidades de ferro metálico, até que a solução adquirisse uma coloração azul esverdeada esbranquiçada e não fosse mais observada a geração de gás H₂, subproduto da reação de redução do sulfato ferroso. A suspensão obtida foi, então, filtrada à vácuo, à quente, e o sólido branco obtido (FeO_x) foi descartado. A solução esverdeada contendo o sulfato ferroso reduzido foi resfriada naturalmente até temperatura ambiente e, após isto, deixada sob refrigeração por 24 h para a formação de cristais. Os cristais de sulfato ferroso purificados foram filtrados à vácuo e armazenados sob refrigeração até sua utilização na síntese das nanopartículas de magnetita.

Preparo das soluções de Fe²⁺ e Fe³⁺

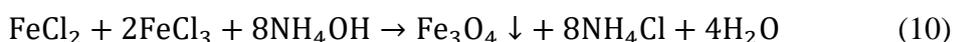
O preparo da solução de cloreto de ferro II (0,5 mol/L) se deu por meio da reação entre cloreto de cálcio e sulfato ferroso, mostrada na Equação 9. A solução de cloreto de cálcio foi preparada pela dissolução de 7,35 g do sólido em 40,0 mL de água deionizada e a solução de sulfato ferroso foi preparada por meio da dissolução de 13,90 g de sulfato ferroso previamente purificado em 40,0 mL de água deionizada. As soluções de cloreto de cálcio e sulfato ferroso foram misturadas em um bécher e agitadas com o auxílio de um bastão de vidro, sendo observada a formação instantânea de um precipitado esbranquiçado (CaSO₄). O precipitado foi separado da suspensão por filtração a vácuo e lavado com 20,0 mL de água deionizada e o sobrenadante (100,0 mL de FeCl₂, 0,5 mol/L) foi utilizado nas etapas posteriores da síntese.



A solução de cloreto de ferro III foi preparada por meio da dissolução de 13,52 g de cloreto de ferro III hexahidratado em 100 mL de água deionizada, obtendo-se uma solução 0,5 mol/L.

Precipitação da magnetita (Fe_3O_4)

A obtenção das nanopartículas de magnetita ocorreu por meio de uma reação de precipitação em meio básico. Para isto, as soluções equimolares de cloreto de ferro II e cloreto de ferro III foram misturadas em um reator de vidro borossilicato encamisado e mantidas sob agitação mecânica vigorosa a 60 °C. Após atingir o equilíbrio térmico, foram adicionados ao sistema reacional 25 mL de hidróxido de amônio (28-30 p/v), com a formação imediata de um precipitado preto, e resultando em um pH da solução igual a 11. A Equação 10 mostra a reação de precipitação da magnetita, sendo que, neste caso, foi utilizada uma razão de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} equimolar, com o objetivo de prevenir a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} e garantir a presença de íons Fe^{2+} .



O sistema foi mantido a 60 °C e sob agitação por 15 minutos, para que houvesse o crescimento homogêneo das nanopartículas formadas. Após isto, a suspensão obtida foi resfriada até a temperatura ambiente. As nanopartículas de magnetita foram sedimentadas com o auxílio de um ímã e o sobrenadante foi descartado. As nanopartículas foram, então, lavadas com água deionizada até pH neutro. Finalmente, as nanopartículas magnéticas obtidas foram secas em estufa a 70 °C durante 18 horas e armazenadas em recipiente fechado, a temperatura ambiente. As nanopartículas de magnetita foram caracterizadas e utilizadas na síntese das nanopartículas recobertas.

3.2.1.6 Encapsulamento das nanopartículas magnéticas em sílica

O preparo das nanopartículas magnéticas encapsuladas em sílica, ou nanopartículas *core-shell* ($Fe_3O_4@SiO_2$), foi realizado com base na metodologia proposta por ELMOBARAK e ALMOMANI (2021a), com algumas adaptações. Além das

nanopartículas magnéticas sintetizadas previamente, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico (C_2H_5OH , grau PA, Proquímios), CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, $C_{19}H_{42}BrN$, 98%, Vetec), hidróxido de amônio (NH_4OH , 28-30% p/v, Vetec), TEOS (tetraetoxissilano, $Si(OC_2H_5)_4$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich). A Figura 19 mostra uma representação da formação de uma casca de sílica sobre a superfície das nanopartículas de magnetita, dando origem às nanopartículas magnéticas encapsuladas em sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$).

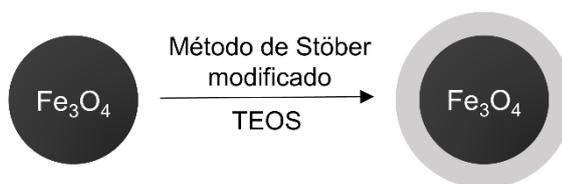


Figura 19. Desenho esquemático do encapsulamento das nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) em sílica, com a formação das nanopartículas magnéticas recobertas com sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$).

O processo de encapsulamento iniciou com a dispersão de 500 mg de nanopartículas de Fe_3O_4 em 25 mL de água deionizada, em um equipamento sonicador de ponteira ultrassônico. Esta suspensão foi transferida para um recipiente contendo 100 mL de etanol, que foi, então, colocado sob agitação mecânica. Após isto, foi adicionado ao sistema 1 mL de hidróxido de amônio, seguido por 95 mg de CTAB. O sistema foi mantido sob agitação até que houvesse a completa mistura e homogeneização dos reagentes. Por fim, foram adicionados 500 μ L de TEOS e a agitação foi mantida por mais 21 horas. Ao final deste tempo, as nanopartículas encapsuladas foram coletadas com o auxílio de um ímã e lavadas alternadamente com água deionizada e etanol até pH neutro. Por fim, as nanopartículas foram secas em estufa a 70 °C por 24 h e armazenadas em recipiente fechado.

3.2.1.7 Funcionalização das nanopartículas magnéticas encapsuladas em sílica com APTMS

A funcionalização das nanopartículas magnéticas encapsuladas em sílica foi realizada por uma metodologia adaptada de BERKTAS, GHAFAR, *et al.* (2020) e

WESTCOTT, OLDENBURG, *et al.* (1998). Para isto, foram utilizados os seguintes reagentes: álcool etílico (C₂H₅OH, grau PA, Proquímios), APTMS (3-aminopropil trimetoxissilano, 97%, Sigma Aldrich) e hidróxido de amônio (NH₄OH, 28-30% p/v, Vetec). A Figura 20 mostra um esquema da reação de funcionalização da nanopartícula Fe₃O₄@SiO₂, dando origem à nanopartícula Fe₃O₄@SiO₂-NH₂, com grupos superficiais -NH₂.

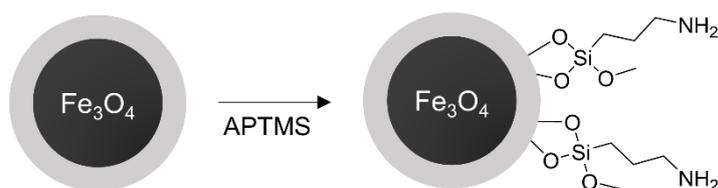


Figura 20. Desenho esquemático da funcionalização das nanopartículas de magnetita cobertas com sílica (Fe₃O₄@SiO₂) com APTMS, dando origem às nanopartículas de magnetita cobertas com sílica funcionalizadas (Fe₃O₄@SiO₂-NH₂).

A funcionalização foi iniciada pela dispersão de 500 mg de nanopartículas magnéticas encapsuladas em sílica (Fe₃O₄@SiO₂) em 39 mL de etanol, utilizando sonificador de ponteira ultrassônico. Essa suspensão foi transferida para um recipiente, onde foram adicionados 66,5 mL de água deionizada e, em seguida, o sistema foi submetido à agitação mecânica. Em seguida, foram adicionados 1,3 mL de hidróxido de amônio e 1 mL de APTMS e o sistema foi mantido sob agitação por 24 h. Após esse período, as nanopartículas foram coletadas com o auxílio de um ímã e lavadas alternadamente com água deionizada e etanol. Por fim, as nanopartículas magnéticas recobertas com sílica e funcionalizadas com APTMS (Fe₃O₄@SiO₂-NH₂) foram secas em estufa a 70 °C por 24 h e armazenada em recipiente fechado, em temperatura ambiente.

3.2.2 Caracterização dos nanoadsorventes

Os nanoadsorventes preparados foram caracterizados pelos seguintes métodos: análise elementar (CHNS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta, área superficial específica e porosidade (Método BET) e microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (MEV e MET).

3.2.2.1 Análise elementar (CHNS)

A análise elementar é uma técnica que pode ser utilizada para quantificar a presença de átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre de amostras. Essa técnica se baseia na combustão do material, gerando gases derivados de cada elemento analisado, como o gás carbônico (CO₂), vapor d'água (H₂O), dióxido de nitrogênio (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂). Posteriormente, esses gases são identificados e quantificados por meio de técnicas de cromatografia gasosa e detectores de condutividade térmica (BRUCK, 2022).

A análise elementar das amostras de sílica foi realizada em um Equipamento de Análise Elementar FlashSmart CHNS/O, Thermo Scientific, no Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras (ISI B&F – SENAI/CETIQT).

3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica se baseia na medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura) ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Ao ser aquecido (ou resfriado), o material sofre degradação e perde massa, sob a forma de produtos voláteis. Assim, esta análise pode ser utilizada para o entendimento de eventos térmicos como a absorção, adsorção, vaporização, sublimação, decomposição, oxidação e redução de amostras. Além disso, pode ainda ser utilizada para a avaliação da perda de massa devido a reações químicas e fornecer informações acerca da estabilidade térmica dos materiais (LOGANATHAN, VALAPA, *et al.*, 2017).

A análise termogravimétrica das amostras de sílica sintetizadas neste trabalho foi realizada em um Equipamento Termogravimétrico Simultâneo (TGA/DSC/DTA) Hitachi STA 7300, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, no Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras (ISI B&F – SENAI/CETIQT).

3.2.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite a identificação de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, por

meio da medida da absorção de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). O espectro obtido por essa análise mostra a posição das bandas de absorção relativas a força e natureza das ligações presentes nos materiais, bem como a presença de grupos funcionais específicos. Alterações nos padrões das bandas de absorção indicam mudanças na composição dos materiais. Assim, o FTIR é uma técnica útil para a caracterização de materiais desconhecidos, para a detecção de contaminantes em um material, para identificar a decomposição e oxidação de materiais etc. (MOURDIKOURDIS, PALLARES, *et al.*, 2018, TITUS, SAMUEL, *et al.*, 2019).

A análise de FTIR das amostras foi realizada em um espectrômetro PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR, com 60 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} e módulo ATR, no Laboratório de Apoio Instrumental do Instituto de Macromoléculas (LAPIN1 – IMA/UFRJ).

3.2.2.4 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A distribuição de tamanho das partículas foi obtida por meio da técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS). Essa análise é baseada no movimento Browniano, onde partículas grandes se movem mais lentamente e espalham mais luz do que partículas pequenas. Assim, o equipamento mede o espalhamento de luz em função do tempo, que é utilizado para determinar o raio hidrodinâmico das nanopartículas. Além da distribuição de tamanho, essa técnica também dá informações sobre o estado de agregação das nanopartículas (MOURDIKOURDIS, PALLARES, *et al.*, 2018, TITUS, SAMUEL, *et al.*, 2019).

A distribuição de tamanho das nanopartículas sintetizadas neste trabalho foi obtida por meio da análise em um Analisador do Tamanho de Partículas Litesizer 500 (Anton Paar), no Laboratório de Engenharia dos Fenômenos Interfaciais (LABEFIT – PEQ/COPPE/UFRJ).

3.2.2.5 Potencial zeta

O potencial zeta é uma medida da carga elétrica na superfície de nanopartículas e pode dar informações a respeito da estabilidade de sistemas coloidais. Partículas com altas cargas superficiais positivas ou negativas tendem a se repelir, formando sistemas

coloidais estáveis. Por outro lado, sistemas coloidais que tendem a aglomerar apresentam um potencial zeta baixo. Em geral, sistemas coloidais com potencial zeta acima de ± 30 mV são considerados estáveis (KUMAR, PAVITHRA, *et al.*, 2019, MOURDIKOURDIS, PALLARES, *et al.*, 2018). Além das informações acerca da estabilidade de sistemas coloidais, o potencial zeta também pode ser utilizado para prever a interação entre nanopartículas e moléculas, por meio avaliações sobre as cargas superficiais de ambas as espécies (PRIGIOBBE, KO, *et al.*, 2015).

A medida do potencial zeta é feita por meio da aplicação de um campo elétrico sobre uma suspensão de partículas. Quando o campo elétrico é aplicado, uma partícula começa a se mover, devido à interação entre sua superfície carregada e o campo elétrico. A velocidade e a direção do movimento são uma função do campo elétrico, da carga e do meio líquido. Assim, o potencial zeta é determinado por meio de uma técnica espalhamento de luz, que mede a velocidade da partícula carregada, que é proporcional ao potencial elétrico da partícula no plano cisalhamento, chamada de potencial zeta. Alguns fatores podem influenciar na medida do potencial zeta, como o pH e força iônica da solução (TITUS, SAMUEL, *et al.*, 2019).

A carga superficial das nanopartículas sintetizadas foi obtida por meio da análise do potencial zeta em um Analisador do Tamanho de Partículas Litesizer 500 (Anton Paar), no Laboratório de Engenharia dos Fenômenos Interficiais (LABEFIT – PEQ/COPPE/UFRJ). As análises foram realizadas utilizando suspensões dos nanoadsorventes preparadas utilizando uma solução de KCl 1 mM como dispersante.

3.2.2.6 Área específica e porosidade (Método BET)

As propriedades texturais de nanomateriais podem ser obtidas através do ensaio de adsorção com nitrogênio a 77 K. Por meio deste ensaio, são obtidas isotermas de adsorção, cujo formato revela informações importantes acerca do tipo de material, como presença ou não de porosidade, além do formato dos poros. As isotermas de adsorção com nitrogênio a 77 K podem ser classificadas em seis tipos, representativos de materiais microporosos, mesoporosos, macroporosos e não porosos. Além disso, a presença de histerese entre as curvas de adsorção e dessorção pode sugerir a presença de mesoporos nas amostras. A histerese geralmente ocorre devido a condensação capilar nos poros do

material, e pode ser classificada em seis tipos, dependendo do tipo de estrutura porosa e do mecanismo de adsorção envolvido (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

O método BET, nomeado segundo os pesquisadores que o desenvolveram, Brunauer–Emmett–Teller, é um dos métodos mais utilizados com o objetivo de determinar propriedades de nanomateriais, como sua área superficial específica. Respeitando as hipóteses assumidas pelo método, pode ser utilizado para a caracterização de materiais não-porosos, macroporosos ou mesoporosos. Ao aplicar o método BET, geralmente utiliza-se a equação linearizada na forma da Equação 11, onde p/p^0 é a pressão relativa do gás, n é a quantidade adsorvida na pressão relativa p/p^0 , n_m é a capacidade específica da monocamada e C é um parâmetro relacionado com a energia de adsorção da monocamada. Ao ajustar os dados das isotermas de fisissorção à esta equação, é possível obter o valor dos parâmetros n_m e C e, posteriormente, calcular a área superficial específica da amostra (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n\left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (11)$$

As isotermas de adsorção com nitrogênio a 77 K e as propriedades texturais das amostras utilizando o método BET foram obtidas em um Analisador de Catalisador BELCAT II, MicrotracBel, no Instituto SENAI de Inovação em Biossintéticos e Fibras (ISI B&F – SENAI/CETIQT). Antes da análise, foi realizada a degasagem das amostras a 200 ou 300 °C por 5 horas.

3.2.2.7 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET)

A morfologia e tamanho de nanomateriais podem ser obtidas por técnicas de microscopia. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que consiste na aplicação de um feixe de elétrons focado de baixa tensão (< 30 keV) para explorar a superfície da amostra. O equipamento coleta os sinais gerados pelos elétrons espalhados e, a partir deles, são obtidas informações sobre a topografia da superfície e composição da amostra. Essa técnica fornece informações limitadas à superfície. Para a obtenção de

informações acerca do interior de amostras, é necessária a utilização de uma técnica onde os elétrons penetram a amostra, como é o caso da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nesta técnica, o feixe de elétrons possui alta tensão (60 – 400 keV), o que permite sua transmissão pela amostra e a obtenção de informações como o tamanho, forma, arranjo atômico, estrutura cristalina e composição. Em ambas as técnicas, é importante que as amostras sejam condutoras para que não haja uma degradação das amostras durante a análise, especialmente no caso em que são aplicados feixes de elétrons de alta tensão. Neste caso, amostras não-condutoras devem passar por um tratamento antes da análise (LYU, YAO, *et al.*, 2023).

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento MIRA 4ª geração LMU da TESCAN, equipado com canhão FEG e acessório detector de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), no Laboratório de Nanocaracterização do IMA/UFRJ. Antes da análise, as amostras foram metalizadas por uma fina camada de ouro, com o objetivo de torná-las condutoras.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em equipamento Tecnai G² Spirit BioTWIN da FEI, operado a 120 keV, no Centro de Equipamentos de Alta Tecnologia do Inmetro para Uso Multiusuário (CEATIM – INMETRO).

3.3 Resultados e discussão

Os resultados da caracterização dos nanoadsorventes sintetizados durante este trabalho são descritos e discutidos a seguir.

3.3.1 Análise elementar (CHNS)

A análise elementar das nanopartículas de sílica foi realizada com o objetivo de determinar se a funcionalização com APTMS foi efetiva. Inicialmente, apenas as nanopartículas mSiO₂ e mSiO₂-NH₂ foram analisadas e os resultados dessa análise, bem como das análises subsequentes, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos na análise elementar das amostras mSiO₂, mSiO₂-NH₂, mSiO₂-c, mSiO₂-cA e mSiO₂-cA-NH₂.

Amostra	Elemento (%)			
	N	C	H	S
mSiO ₂	1,49	23,68	5,48	0
mSiO ₂ -NH ₂	1,68	21,99	5,13	0
mSiO ₂ -c	0	0	2,33	0
mSiO ₂ -cA	0,01	0,07	1,24	0
mSiO ₂ -cA-NH ₂	0,87	2,69	1,32	0

Os resultados obtidos pela análise elementar para as duas primeiras amostras mostraram a presença de nitrogênio mesmo na amostra sem funcionalização e a presença de uma grande quantidade de carbono em ambas as amostras. Esse resultado é diferente do esperado e do observado por outros autores, por exemplo, RAFIGH e HEYDARINASAB (2017), que observaram a presença de apenas 0,75% de átomos de carbono em uma amostra de nanopartículas de SiO₂, sintetizadas pelo mesmo método, porém usando Tween 80 como surfactante. Na mesma amostra, não foi observada a presença de átomos de nitrogênio por esses autores. Uma possível explicação para esses resultados é a contaminação das amostras com resquícios de surfactante, que ficaram aprisionados nos poros das nanopartículas após a síntese e não foram removidos mesmo após as repetidas lavagens com água e etanol. O surfactante utilizado, o CTAB, possui uma longa cadeia carbônica e um átomo de nitrogênio em sua estrutura, como mostrado na Figura 21.

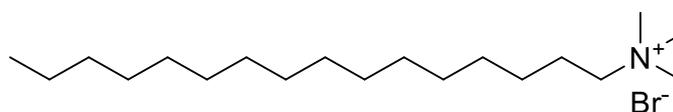


Figura 21. Estrutura química do CTAB (brometo de cetil trimetil amônio, C₁₉H₄₂BrN).

Outro trabalho que utilizou CTAB como surfactante para a obtenção de nanopartículas de sílica mesoporosa obteve resultados semelhantes, com a presença de 4,62% de átomos de carbono e 0,22% de átomos de nitrogênio nos resultados da análise elementar das amostras (WANG, YIN, *et al.*, 2022). Apesar de presentes, esses átomos são encontrados em menor quantidade, quando comparados aos resultados obtidos por este trabalho. Este fato pode ser justificado pela diferença na lavagem das nanopartículas

após sua síntese, que no trabalho destes autores foi realizada com metanol e água, no lugar de etanol e água.

Apesar da presença da grande quantidade de átomos de carbono e nitrogênio em ambas as amostras, a proporção entre N e C foi maior na amostra funcionalizada, o que pode ser um indício de que a funcionalização ocorreu.

Posteriormente, a amostra mSiO₂-c também foi analisada, com o objetivo de confirmar a hipótese de que o conteúdo de carbono e nitrogênio presentes na amostra mSiO₂ eram provenientes da contaminação com o surfactante utilizado durante a síntese. Os resultados, também apresentados na Tabela 7, mostram que, após a calcinação, os átomos de carbono e nitrogênio são removidos da amostra. A calcinação foi realizada a 600 °C, temperatura superior a temperatura de degradação das moléculas de CTAB e amônia (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019, PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015). Assim, após esta etapa de tratamento térmico, as moléculas de CTAB ligadas às nanopartículas são removidas, obtendo-se nanopartículas de sílica sem a presença de CTAB. Além disso, os resultados da análise mostram a presença de átomos de hidrogênio. Isto pode ser justificado pela adsorção de moléculas de água do ambiente. Com a calcinação, os reagentes que antes ocupavam os poros do material são desorvidos, o que aumenta sua superfície específica e capacidade de adsorção. Desta forma, moléculas de água do ambiente são facilmente adsorvidas por este material. Este fato pode ser verificado, também, pela grande perda de massa observada para esta amostra em baixas temperaturas, na análise de TGA (Item 3.3.2) e pela maior área específica, quando comparada às amostras não calcinadas (Item 3.3.6).

Após a verificação da contaminação das amostras mSiO₂ e mSiO₂-NH₂ com CTAB, novos experimentos foram feitos com o objetivo de sintetizar amostras de sílica funcionalizadas com grupos amino superficiais, de acordo com as metodologias descritas nos Itens 3.2.1.3 e 3.2.1.4. Os resultados obtidos pela análise elementar para as amostras de sílica calcinada e ativada (mSiO₂-cA) e sílica calcinada e ativada funcionalizada com APTMS (mSiO₂-cA-NH₂) são apresentados, também, na Tabela 7.

Ao comparar as amostras mSiO₂-c e mSiO₂-cA, pode-se perceber uma diminuição na porcentagem de átomos de hidrogênio na amostra ativada. A amostra calcinada, antes da funcionalização, possui uma grande quantidade de água adsorvida em sua superfície, como discutido anteriormente. Com a ativação, parte da superfície desta amostra passa a

ser recoberta com grupos -OH, que aumentam a proporção de hidrogênio na amostra, sem considerar a adsorção de água do ambiente. Porém, quando essa adsorção é considerada, a presença de grupos -OH superficiais prejudicam a adsorção, por promover um impedimento espacial/físico para que as moléculas de água se prendam à superfície das nanopartículas. Essa diminuição da quantidade de água adsorvida pode ser verificada, também, pela análise de TGA (Item 3.3.2). Com isso, mesmo com aumento da quantidade de hidrogênio na amostra ativada, o resultado do CHNS mostra uma diminuição na proporção deste elemento, em comparação com a amostra não ativada.

Após a funcionalização, a análise da composição das nanopartículas mSiO₂-cA-NH₂ apresentou um aumento na quantidade de nitrogênio e carbono, quando comparado à amostra calcinada e ativada (mSiO₂-cA). Esse aumento pode ser atribuído a presença de APTMS na amostra (BEAGAN, ALOTAIBI, *et al.*, 2022). Além disso, pode-se verificar uma proporção N/C de 0,32 para esta amostra, consideravelmente maior do que a proporção de 0,08 encontrada para a amostra mSiO₂-NH₂. Esse fato é mais uma forma de verificação do sucesso da funcionalização da amostra mSiO₂-cA-NH₂. Diferente da amostra mSiO₂-NH₂, cuja fonte de carbono e hidrogênio é, predominantemente, o CTAB, a amostra mSiO₂-cA-NH₂ tem como fonte desses elementos o APTMS (Figura 22). Esta molécula possui, em comparação com o CTAB, uma maior proporção de átomos N/C. A reação de funcionalização se dá pela inserção de grupos aminopropil na superfície das nanopartículas, que apresentam uma razão N/C de 0,33, muito próxima à observada para a amostra funcionalizada. A funcionalização efetiva dessa amostra também pode ser observada nas análises de TGA (Item 3.3.2).

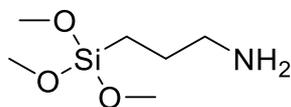


Figura 22. Estrutura química do APTMS (3-aminopropil trimetoxisilano, C₆H₁₇NO₃Si).

3.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As nanopartículas de sílica foram analisadas por análise termogravimétrica com o objetivo de determinar sua estabilidade térmica. As informações obtidas foram utilizadas tanto para a determinação da temperatura dos ensaios de adsorção como na definição dos

parâmetros de outros ensaios de caracterização, como o BET. A Figura 23 mostra as curvas de perda de massa das amostras de nanopartículas de sílica sintetizadas neste trabalho, bem como a derivada dessas curvas.

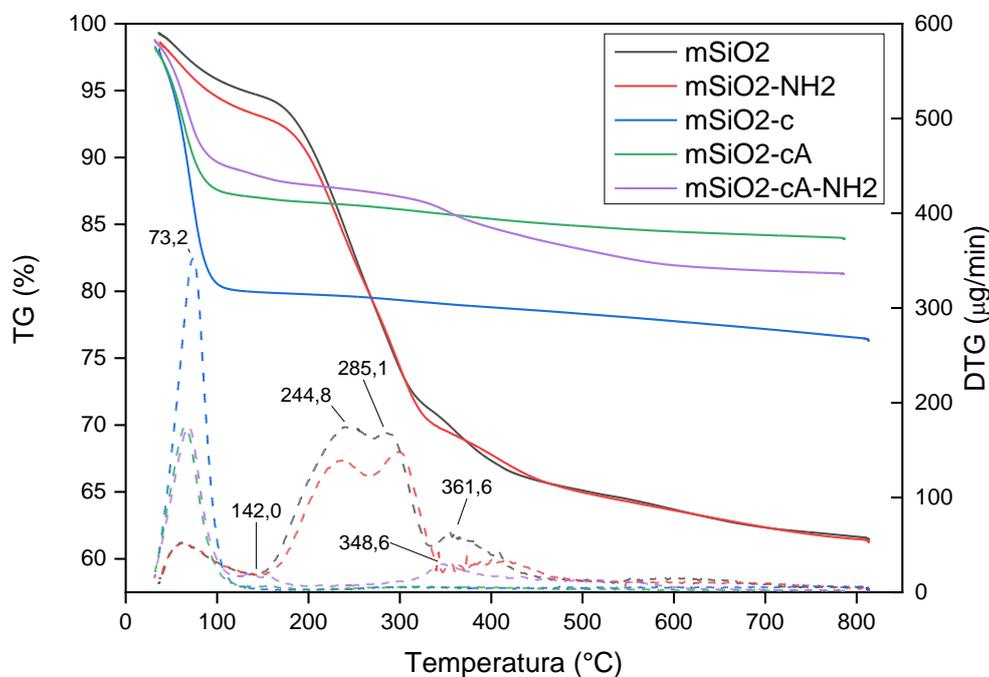


Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica (—) e suas derivadas (---) para as amostras de sílica.

As curvas de perda de massa das amostras $mSiO_2$ e $mSiO_2-NH_2$ são semelhantes e apresentam três regiões distintas de perda de massa, que podem ser visualizadas com maior clareza na curva da DTG, que mostra a derivada da curva da perda de massa das amostras. A primeira etapa de perda de massa para essas amostras ocorre entre 40 e 140 °C (equivalente a ~ 5 e 7% de perda de massa, respectivamente) e está relacionada com a perda de água e etanol adsorvidos nos poros das nanopartículas, que foram utilizados como solventes durante a síntese (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019).

A segunda etapa de perda de massa, que ocorre a partir de 200 °C, está relacionada com a remoção do surfactante dos poros das nanopartículas. Segundo PUTZ, CECILIA, *et al.* (2015), a perda de massa referente a remoção do CTAB ocorre em duas etapas, que compreendem a decomposição parcial e a redução desse composto orgânico a óxidos de carbono. A primeira etapa (~240 °C) está associada à degradação da cadeia alquílica e a segunda etapa, em maior temperatura (~290 °C), à degradação da cabeça polar do

surfactante. A formação de CO₂ pela degradação do surfactante e oxidação de outros compostos orgânicos que podem estar aprisionados nos poros do material, como o etanol, também é reportada por outros autores (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019). Além disso, a etapa de perda de massa que se inicia em temperaturas a partir de 200 °C também pode ser relacionada a desidroxilação dos grupos silanol remanescentes na estrutura das nanopartículas (LU, 2013).

Uma terceira etapa de degradação, menor que as anteriores, ocorre entre 330 e 460 °C. Esta etapa está relacionada com a remoção de amônia utilizada como catalisador da síntese, aprisionada nos poros das nanopartículas (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019).

Geralmente, nanopartículas sintetizadas pelo método de Stöber apresentam perdas de massa em diferentes estágios e em uma ampla faixa de temperaturas, que podem dificultar a determinação da perda de massa referente a funcionalização das amostras. Durante o preparo pelo método de Stöber, acontece a hidrólise do TEOS, seguida de sua condensação, para a formação das nanopartículas de sílica. Dependendo das condições da síntese, a hidrólise e condensação do TEOS podem não ser completas e ocorrer uma reticulação parcial da matriz de sílica, com a presença de grupos etóxi no lugar de átomos de oxigênio que deveriam estar ligados a átomos de silício por ligações de hidrogênio. Além disso, a presença de microporos, frequentes em nanopartículas sintetizadas por este método, podem causar o aprisionamento de compostos utilizados na síntese, como água, etanol e amônia. Conseqüentemente, a degradação dos grupos etóxi e a remoção de resquícios de reagentes podem se sobrepor a etapas de degradação do material, como a desidroxilação dos grupos silanol. Por isso, a perda de massa de grupos funcionais pode representar uma contribuição mínima no termograma, especialmente quando sua concentração é baixa. Essa dificuldade de visualização pode ser superada quando os grupos funcionais superficiais estão presentes em maior concentração ou quando a molécula utilizada na funcionalização possui alto peso molecular (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019). No caso das nanopartículas mSiO₂-NH₂ sintetizadas neste trabalho, a funcionalização não pôde ser distinguida das demais etapas de perda de massa apresentadas pelas nanopartículas mSiO₂ e mSiO₂-NH₂. De acordo com a análise elementar (Item 3.3.1), as duas amostras apresentam uma quantidade de átomos de nitrogênio aproximadamente iguais, sendo este ligeiramente maior na amostra funcionalizada. Isto justifica o fato de que os resíduos finais das duas amostras apresentam aproximadamente a mesma massa.

A curva de perda de massa da amostra $mSiO_2$ -c apresenta um comportamento diferente do descrito anteriormente para as amostras $mSiO_2$ e $mSiO_2$ -NH₂. No termograma é possível observar uma etapa de perda de massa brusca, com pico bem definido, entre 40 °C e 110 °C. Esta etapa de perda de massa está relacionada com a desidratação da amostra, por meio da dessorção de moléculas de água adsorvidas nos poros das nanopartículas (LU, 2013). Após a calcinação da amostra, realizada a 600 °C, os poros do material, antes ocupados por moléculas de surfactante e excesso de reagentes, são desocupados, ficando disponíveis para a adsorção de moléculas de água presentes no ambiente. Ao aquecer a amostra, durante o ensaio termogravimétrico, essas moléculas de água são removidas, representando cerca de 20% de perda de massa. Por conta do tratamento térmico, a etapa de dessorção de água dessa amostra é responsável por uma perda de massa maior do que das amostras não calcinadas, que não possuem esses poros disponíveis para a adsorção (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019).

Ao final da análise, a amostra calcinada apresentou um resíduo com 76% de sua massa inicial, enquanto as amostras não calcinadas apresentaram um resíduo de 61%. Um resultado semelhante foi encontrado por ALSWIELEH, ALSHAHRANI, *et al.* (2019), que observaram uma perda de massa menor que 20% para amostras calcinadas e superior a 40% para amostras não calcinadas, resultando em um resíduo final com cerca 80 e 60% de sua massa inicial, respectivamente. Essa diferença pode ser justificada pela remoção de CTAB das amostras não calcinadas, que ocorre durante o ensaio de TGA. Nesse caso, há uma grande perda de massa referente a degradação do surfactante.

Comparando as curvas termogravimétricas das amostras calcinadas, $mSiO_2$ -c, $mSiO_2$ -cA e $mSiO_2$ -cA-NH₂, pode-se perceber algumas diferenças. A primeira delas diz respeito à primeira etapa de perda de massa, que apresenta uma porcentagem aproximada de 10 e 12% de perda de massa para as amostras $mSiO_2$ -cA-NH₂ e $mSiO_2$ -cA, respectivamente, em contraste com os cerca de 20% apresentados pela amostra $mSiO_2$ -c. Esse comportamento pode ser associado à uma menor quantidade de moléculas de água adsorvidas na superfície dessas nanopartículas, em comparação com a amostra calcinada (LU, 2013). Com a ativação da superfície, são inseridos grupos superficiais -OH na estrutura das nanopartículas, que prejudicam a adsorção de água, como discutido anteriormente no Item 3.3.1. Assim, esse resultado pode ser considerado mais um indício de que a superfície das nanopartículas foi ativada com sucesso.

A amostra mSiO₂-cA-NH₂ apresentou, ainda, duas etapas de perda de massa adicionais, em comparação com as amostras mSiO₂-c e mSiO₂-cA. A primeira delas ocorre na temperatura de 142 °C e pode ser associada à perda de resíduos de etanol e água superficiais. Segundo KUNC, BALHARA, *et al.* (2019), essa perda de massa em temperaturas mais elevadas é comum em amostras funcionalizadas e pode corresponder também aos grupos etóxi não hidrolisados das moléculas de APTES (ou APTMS no caso deste trabalho).

A segunda etapa de degradação apresentada por essa amostra ocorre em temperaturas entre 300 e 400 °C, seguida por pequena perda de massa em temperaturas até 600 °C. Na faixa entre 100-350 °C, essa perda de massa pode ser atribuída à condensação dos grupos silanol residuais da superfície e dos grupos silanol formados após a funcionalização, ligados aos grupos aminopropil (RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020). Em temperaturas maiores, entre 350 e 600 °C, a perda de massa apresentada é relativa à degradação dos grupos aminopropil (RUIZ-CAÑAS, CORREDOR, *et al.*, 2020). Dessa forma, os resultados mostram que a funcionalização da amostra mSiO₂-cA-NH₂ foi realizada com sucesso, por meio da ligação covalente desses grupos na superfície das nanopartículas.

Por fim, pode-se perceber uma diferença entre a massa residual das amostras mSiO₂-cA-NH₂ e mSiO₂-cA ao final da análise. Essa diferença de cerca de 3% é mais um indício de que a funcionalização foi efetiva. Usando como referência a perda de massa da amostra mSiO₂-cA, a perda de massa adicional é causada, principalmente, pela decomposição dos grupos aminopropil enxertados na superfície das nanopartículas mSiO₂-cA-NH₂. Assim, a diferença de perda de massa pode ser diretamente relacionada ao grau de modificação da superfície, em que um aumento da perda de massa na análise termogravimétrica implica em uma amostra com maior grau de funcionalização (LU, 2013).

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nas nanopartículas sintetizadas, bem como para confirmar a cobertura de sílica e a introdução de grupos funcionais na superfície.

A Figura 24 mostra o espectro de FTIR das amostras e a Tabela 8 destaca as principais ligações presentes nos espectros de FTIR, características das amostras de sílica e de magnetita, bem como do CTAB e do APTMS utilizados nas sínteses e funcionalizações.

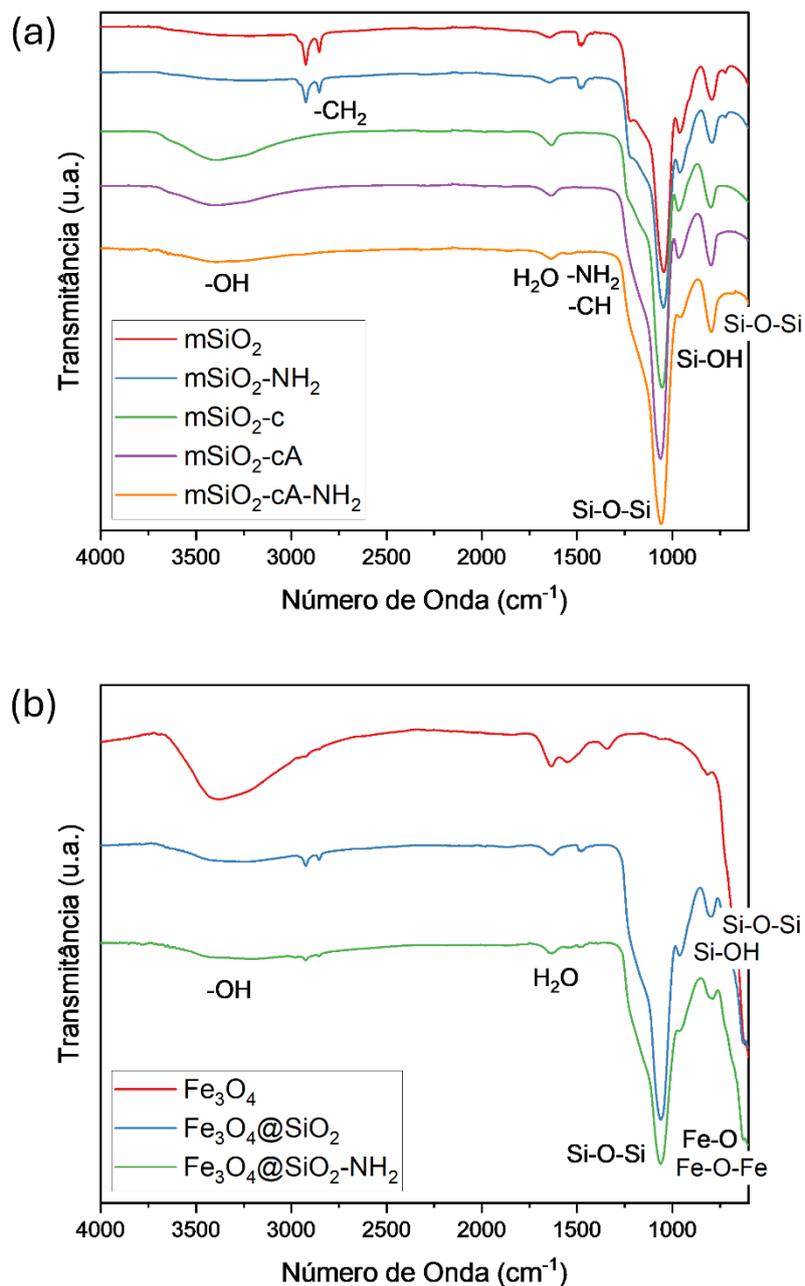


Figura 24. Espectro de FTIR para as amostras (a) de sílica e (b) de magnetita. São destacadas algumas ligações presentes nos espectros de FTIR.

Tabela 8. Ligações presentes nos espectros de FTIR das amostras de nanopartículas de sílica e de magnetita, bem como as ligações características do CTAB e do APTMS, reagentes utilizados nas sínteses.

Sílica	
Estiramento assimétrico Si-O-Si	1050 cm ⁻¹
Vibração Si-OH	965 cm ⁻¹
Estiramento simétrico Si-O-Si	800 cm ⁻¹
Vibração Si-OH	3700-3000 cm ⁻¹
Presença de H ₂ O	1640 cm ⁻¹
Magnetita	
Vibração Fe-O-Fe	620 cm ⁻¹
Vibração Fe-O	~600 cm ⁻¹
Estiramento Fe-OH	3376 cm ⁻¹
Presença de H ₂ O	1633 cm ⁻¹
CTAB	
Estiramento assimétrico -CH ₂	2924 cm ⁻¹
Estiramento simétrico -CH ₂	2854 cm ⁻¹
Estiramento -CH	1480 cm ⁻¹
APTMS	
Vibração -NH ₂	1600 e 1460 cm ⁻¹

Todas as nanopartículas de sílica apresentam as bandas características desse material, em 1050 e 800 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações Si-O-Si presentes na rede de sílica, respectivamente (PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015, RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017). Apresentam, ainda, banda em 965 cm⁻¹, relacionada a vibração dos grupos Si-OH, que indicam a presença de grupos silanol (FEIFEL, LISDAT, 2011, PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015). Entretanto, há uma modificação na estrutura das amostras calcinadas em comparação às demais, decorrente do tratamento térmico. Nessas amostras, a intensidade da banda em 965 cm⁻¹ é menor que das amostras não-calcinadas, indicando uma desidratação dos grupos silanol durante a calcinação.

Além das bandas referentes à estrutura da sílica, todas as amostras apresentam uma banda larga entre 3700 e 3000 cm⁻¹, referente à vibração da ligação Si-OH, que está relacionada a presença de água e/ou etanol na amostra (LU, 2013). Comparando os dois tipos de nanopartículas, pode-se perceber que as amostras calcinadas possuem uma banda

de maior intensidade que as demais, com pico em 3393 cm^{-1} . Essa mudança no espectro acontece, principalmente, na amostra $\text{mSiO}_2\text{-c}$ e pode ser atribuída a maior higroscopicidade dessa amostra, pelo fato de que, nas amostras sem calcinação, o surfactante ocupa os poros das moléculas e, após o tratamento térmico, esses poros ficam disponíveis para a adsorção de água (PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015). Com a ativação superficial, a amostra $\text{mSiO}_2\text{-cA}$ apresenta uma diminuição da intensidade dessa banda, decorrente da hidratação dos grupos silanol na superfície interna e externa das partículas, diminuindo a área disponível para adsorção de moléculas de água do ambiente. O mesmo pode ser observado para a amostra $\text{mSiO}_2\text{-cA-NH}_2$ (PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015, RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017). Além disso, outro indício de mudança estrutural após a calcinação pode ser percebido por meio da banda em 1640 cm^{-1} , associada a presença de água molecular (RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017). Nas amostras calcinadas, a intensidade desta banda é maior que das demais, indicando, também, a adsorção de água nos poros das nanopartículas (PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015).

Outras bandas, presentes apenas no espectro de FTIR das amostras não calcinadas, estão relacionadas a presença de surfactante. No espectro das amostras mSiO_2 e $\text{mSiO}_2\text{-NH}_2$, estão presentes bandas em 2924 e 2854 cm^{-1} , referentes, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos -CH_2 , presentes na cadeia do CTAB. Está presente, também, uma banda em 1480 cm^{-1} , relativa à vibração de estiramento da ligação -CH das cadeias alquílicas do surfactante (ALSWIELEH, ALSHAHRANI, *et al.*, 2019). Todas essas bandas desaparecem após a calcinação das amostras, indicando a remoção completa do surfactante (PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015), assim como concluído após a análise térmica (Item 3.3.2).

Com relação à funcionalização da amostra $\text{mSiO}_2\text{-NH}_2$ com APTMS, houve a sobreposição das bandas em 1600 e 1460 cm^{-1} , relacionadas a vibração dos grupos -NH_2 (BERKTAS, GHAFAR, *et al.*, 2020), com as bandas referentes à vibração dos grupos C-H presentes no CTAB. De forma semelhante, houve uma dificuldade na visualização da funcionalização da amostra $\text{mSiO}_2\text{-cA-NH}_2$. No caso dessa amostra, há a presença de uma banda discreta em 1460 cm^{-1} , porém de difícil visualização, que poderia ser atribuída a presença da ligação -NH_2 . Assim, não foi possível concluir, com os resultados do FTIR, se as funcionalizações foram eficientes. Um resultado semelhante foi encontrado por BERKTAS, GHAFAR, *et al.* (2020), que não conseguiram observar a presença da banda referente ao -NH em suas amostras funcionalizadas e concluíram que isto ocorreu devido

a sobreposição com a banda dominante da sílica. Por outro lado, esses autores conseguiram perceber indícios de funcionalização por meio das bandas em 1600 e 1500 cm^{-1} , atribuídas às vibrações do grupo $-\text{NH}_2$, indicando a presença dos grupos terminais do reagente APTES, utilizado para a funcionalização em seu trabalho.

Todas as nanopartículas de magnetita apresentam banda em 620 cm^{-1} e em aproximadamente 600 cm^{-1} , referentes a presença de ferro. A primeira está relacionada às vibrações do tipo $\text{Fe}_t\text{-O-Fe}_o$ (onde Fe_t corresponde ao Fe ocupando a posição tetraédrica e Fe_o corresponde ao Fe ocupando a posição octaédrica do espinélio). A segunda está relacionada com a vibração da ligação Fe-O dos sítios tetraédricos (ASAB, ZEREFFA, *et al.*, 2020). Outra banda reportada na literatura, referente às vibrações do tipo Fe-O dos sítios octaédricos apareceria na faixa de 440 a 470 cm^{-1} (ASAB, ZEREFFA, *et al.*, 2020). Entretanto, devido às limitações do equipamento utilizado na análise, que trabalha na faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} , não foi possível a sua visualização. Além disso, alguns autores reportam a banda visualizada em $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ na faixa entre 560 e 588 cm^{-1} (ASAB, ZEREFFA, *et al.*, 2020, SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019), porém ROACHO-PÉREZ, RUIZ-HERNANDEZ, *et al.* (2020), que também realizaram a análise de FTIR entre 4000 e 600 cm^{-1} , concluíram que esta banda é referente ao estiramento da ligação Fe-O.

Além das bandas referentes ao óxido de ferro, a amostra Fe_3O_4 apresenta banda em 3376 cm^{-1} , que está relacionada à presença de água adsorvida e ao estiramento da ligação Fe-OH dos grupos superficiais $-\text{OH}$ das nanopartículas (GEMEAY, KESHTA, *et al.*, 2020). Outra banda relacionada à presença de água aparece em 1633 cm^{-1} e é referente a presença de água molecular (ELMOBARAK, ALMOMANI, 2021a).

As nanopartículas de magnetita cobertas com sílica apresentam as mesmas bandas reportadas para as nanopartículas de magnetita sem recobrimento, além de novas bandas referentes à presença de sílica. As bandas em 1070, 967 e 801 cm^{-1} , como descrito anteriormente para as amostras de sílica, representam o estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, a vibração da ligação Si-OH e o estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, respectivamente (FEIFEL, LISDAT, 2011, PUTZ, CECILIA, *et al.*, 2015, RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017). Ademais, há uma diminuição da intensidade das bandas referentes ao ferro em 623 e $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, que, segundo GEMEAY, KESHTA, *et al.* (2020), é mais um indício do recobrimento das nanopartículas magnéticas com uma casca de sílica. A amostra de magnetita recoberta com sílica e funcionalizada, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, apresenta as mesmas bandas observadas para a amostra recoberta, sem

funcionalização. Dessa forma, assim como no caso das amostras de sílica funcionalizadas, não foi possível concluir se a funcionalização com APTMS foi efetiva por meio da análise de FTIR.

Ao comparar o espectro das nanopartículas de magnetita recobertas com as nanopartículas de sílica, é possível perceber as bandas em 2924 e 2854 cm^{-1} , referentes às ligações $-\text{CH}_2$ e em 1480 cm^{-1} , referente às ligações $-\text{CH}$, relacionadas a presença de CTAB nas nanopartículas. Entretanto, a intensidade dessas bandas nos espectros das nanopartículas de magnetita recoberta é menor do que nos espectros das amostras de sílica não-calcinadas. Apesar de o surfactante estar presente na metodologia de recobrimento, sua quantidade é menor, em comparação à síntese das mSiO_2 . Assim, a etapa de lavagem alternada com água e etanol pode ter sido suficiente para a sua remoção parcial, especialmente no caso da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, onde a remoção aparenta ter sido completa.

3.3.4 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi utilizada para a obtenção do diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas. O tamanho das partículas é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de novos materiais, pois as propriedades químicas e físicas associadas às nanopartículas são fortemente dependentes do tamanho. Quanto menor o tamanho das partículas, maior a sua relação área/volume, resultando em uma maior área superficial específica. Dessa forma, um maior número de sítios estão disponíveis para funcionalização ou para interação com outras moléculas, em aplicações como a remoção de contaminantes de um efluente, por meio da adsorção, por exemplo (LIM, YEAP, *et al.*, 2013).

A Figura 25 mostra as curvas de distribuição de tamanho das partículas. As análises foram realizadas em triplicata. A Tabela 9 mostra os valores dos diâmetros hidrodinâmicos médios das nanopartículas sintetizadas neste trabalho, bem como os desvios com relação à média. No caso das nanopartículas magnéticas, são apresentados, também, os tamanhos dos aglomerados formados por essas partículas.

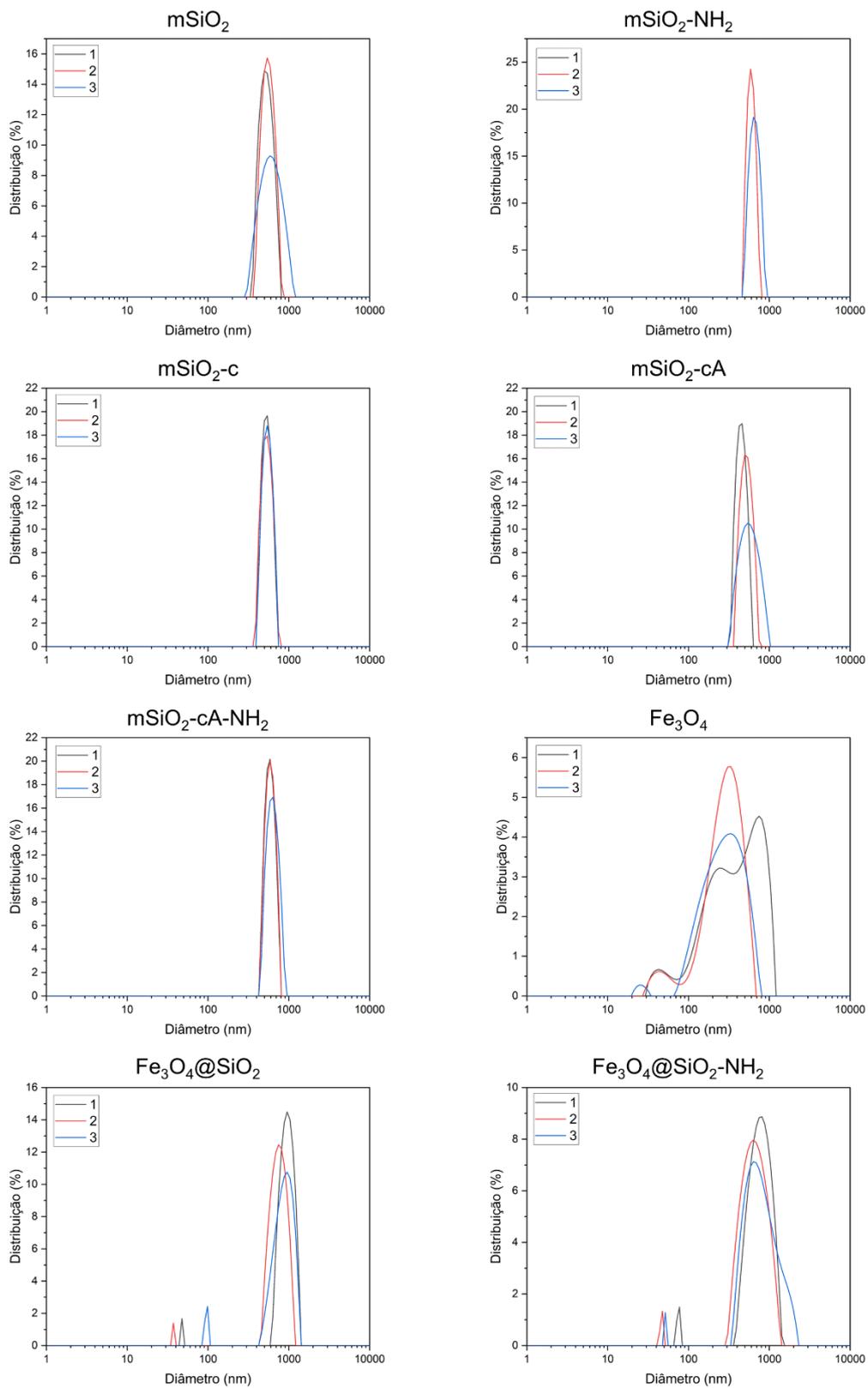


Figura 25. Curvas de distribuição de tamanho das nanopartículas. São mostradas as três leituras realizadas pelo equipamento para cada amostra.

Tabela 9. Médias dos diâmetros hidrodinâmicos das amostras mSiO₂, mSiO₂-NH₂, mSiO₂-c, mSiO₂-cA, mSiO₂-cA-NH₂, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ e Fe₃O₄@SiO₂-NH₂.

Amostra	Tamanho (nm)	Agregados (nm)
mSiO ₂	559,7 ± 119,8	-
mSiO ₂ -NH ₂	621,1 ± 79,9	-
mSiO ₂ -c	542,6 ± 76,9	-
mSiO ₂ -cA	519,4 ± 96,2	-
mSiO ₂ -cA-NH ₂	607,5 ± 87,3	-
Fe ₃ O ₄	40,5 ± 7,7	270,5 ± 130,0
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	60,3 ± 1,3	869,3 ± 194,3
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	57,8 ± 1,6	779,0 ± 246,3

Os diâmetros hidrodinâmicos observados para todas as amostras de sílica são semelhantes, próximos de 600 nm. Este valor é consistente com o valor de aproximadamente 600 nm reportado por LANČ, SYSEL, *et al.* (2018), cuja metodologia de síntese foi utilizada como base para a síntese das nanopartículas de sílica deste trabalho. Embora os diâmetros hidrodinâmicos de todas as nanopartículas de sílica sejam estatisticamente iguais, as nanopartículas funcionalizadas, mSiO₂-NH₂ e mSiO₂-cA-NH₂, apresentam diâmetro médio superior às nanopartículas não funcionalizadas, o que pode indicar o sucesso da funcionalização. Essa pequena diferença no diâmetro hidrodinâmico médio pode estar relacionada ao ancoramento de grupos funcionais na superfície dessas partículas. Mesmo presentes, esses grupos funcionais pequenos não seriam capazes de contribuir para um aumento significativo do valor do diâmetro médio de nanopartículas de tamanho próximo a 600 nm.

A etapa de calcinação a que a amostra mSiO₂-c foi submetida não foi capaz de modificar seu tamanho, apesar de ser responsável por modificações importantes na sua estrutura. De acordo com os resultados da análise termogravimétrica (Item 3.3.2), ao aquecer a amostra, são removidos resquícios dos reagentes utilizados na síntese, como o CTAB e o hidróxido de amônio, que podem estar aprisionados nos poros e na superfície das nanopartículas. Além disso, ocorrem, ainda, reações de desidroxilação dos grupos silanol presentes na superfície. Assim, o tratamento térmico pode ocasionar mudanças estruturais nas nanopartículas de sílica, sendo responsável, por exemplo, pelo aumento de sua área superficial específica, propriedade importante para sua aplicação como adsorvente (KUNC, BALHARA, *et al.*, 2019, LU, 2013).

Diferente das análises de DLS das amostras de sílica, que foram realizadas em água, as análises das amostras de magnetita com e sem recobrimento foram realizadas em uma solução de citrato de sódio 0,3% p/p, de acordo com a metodologia reportada por GUIMARÃES (2017). Segundo estudos realizados por CUNHA (2018), nanopartículas de magnetita tendem a aglomerar em água e a presença de citrato auxilia na estabilidade dessas partículas. Isso ocorre porque o grupo carboxilato (COO^-) presente no ácido cítrico adsorve na superfície das nanopartículas, promovendo a sua estabilização por meio de forças eletrostáticas (RĂCUCIU, CREANGĂ, *et al.*, 2006).

As curvas de distribuição de tamanho para as partículas magnéticas mostram uma distribuição bimodal, com a presença de nanopartículas pequenas e aglomerados de partículas. Por exemplo, para a nanopartícula Fe_3O_4 , os diâmetros hidrodinâmicos foram de, aproximadamente, 40 nm, com a presença de aglomerados de nanopartículas de tamanho médio de 270 nm. Este comportamento bimodal também foi observado por ASIMAKIDOU, MAKRIDIS, *et al.* (2020), que analisaram amostras de nanopartículas de magnetita em água por DLS e obtiveram picos na distribuição de tamanho em 170 e 780 nm. Para essa mesma amostra, os diâmetros obtidos pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) se encontraram entre 39 e 53 nm. Assim, os autores concluíram que os resultados do DLS mostravam apenas aglomerados de nanopartículas. Por outro lado, CUNHA (2018) analisou nanopartículas de magnetita em soluções contendo íons citrato, e obteve valores de diâmetro hidrodinâmico de 23,31 nm, mais próximos aos encontrados neste trabalho.

Diferente do observado para as amostras de sílica, os diâmetros hidrodinâmicos das nanopartículas magnéticas não são estatisticamente iguais entre si. Com o recobrimento das nanopartículas magnéticas por uma casca de sílica, há um aumento do tamanho das partículas, de 40 nm (Fe_3O_4) para cerca de 60 nm ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$). Como há uma diferença de 20 nm entre os valores observados para as nanopartículas recobertas e não recoberta, pode-se inferir que foi formada uma casca de sílica com espessura de, aproximadamente, 10 nm (metade do aumento no diâmetro da partícula). Dessa forma, pode-se concluir que o recobrimento das nanopartículas com sílica foi eficiente. Além disso, há ainda um aumento no valor do diâmetro hidrodinâmico dos aglomerados das partículas magnéticas após o recobrimento. Isto pode ser um indício do encapsulamento de mais de um núcleo magnético por partícula, como pode ser observado no MET (Item 3.3.7).

O recobrimento das nanopartículas de magnetita com sílica tende a melhorar sua estabilidade em água, diminuindo a aglomeração. Isto ocorre devido ao enfraquecimento das forças atrativas e diminuição das interações dipolo entre as partículas (SANTOS, CUNHA, *et al.*, 2021). Nanopartículas de magnetita em suspensão tendem a aglomerar devido a forças de atração do tipo dipolo magnético. Com o recobrimento, há uma estabilização dessas partículas, por meio da diminuição da força de interação magnética, que é parcialmente bloqueada pela camada de sílica (SUN, DUAN, *et al.*, 2005). Além disso, a constante de Hamaker da sílica em água é menor do que a da magnetita, indicando menores forças atrativas entre as partículas recobertas, o que diminui a aglomeração (FAURE, SALAZAR-ALVAREZ, *et al.*, 2011). Outro fator a ser levado em consideração é a carga superficial das nanopartículas. Com o recobrimento com sílica, o potencial zeta das nanopartículas muda, alterando também a sua estabilidade (Item 3.3.5). A melhor estabilidade das nanopartículas de sílica recobertas pode ser vista pelo menor desvio entre as medidas de diâmetro hidrodinâmico, comparadas às nanopartículas de magnetita, mostrados na Tabela 9.

Apesar de imprescindível que, para algumas aplicações, o diâmetro das nanopartículas seja pequeno e que não haja aglomeração, por exemplo em aplicações biomédicas (DENG, KALIN, *et al.*, 2021), a aglomeração de nanopartículas pode ser benéfica em outras aplicações. Por exemplo, em aplicações onde é necessária a coleta das nanopartículas por meio de campos magnéticos, em separações em tempo real, como é o caso da aplicação proposta por este trabalho, a aglomeração das nanopartículas pode não ser um fator prejudicial. Quando nanopartículas magnéticas se aglomeram em *clusters* de tamanho na faixa de nanômetros a micrômetros, são mais fáceis de serem coletadas, já que o fenômeno magnético é um fenômeno cooperativo (LIM, YEAP, *et al.*, 2013).

3.3.5 Potencial zeta

A Figura 26 mostra os resultados da análise de potencial zeta das nanopartículas de sílica e magnetita preparadas neste trabalho. Os pontos isoelétricos de cada amostra são apresentados na Tabela 10.

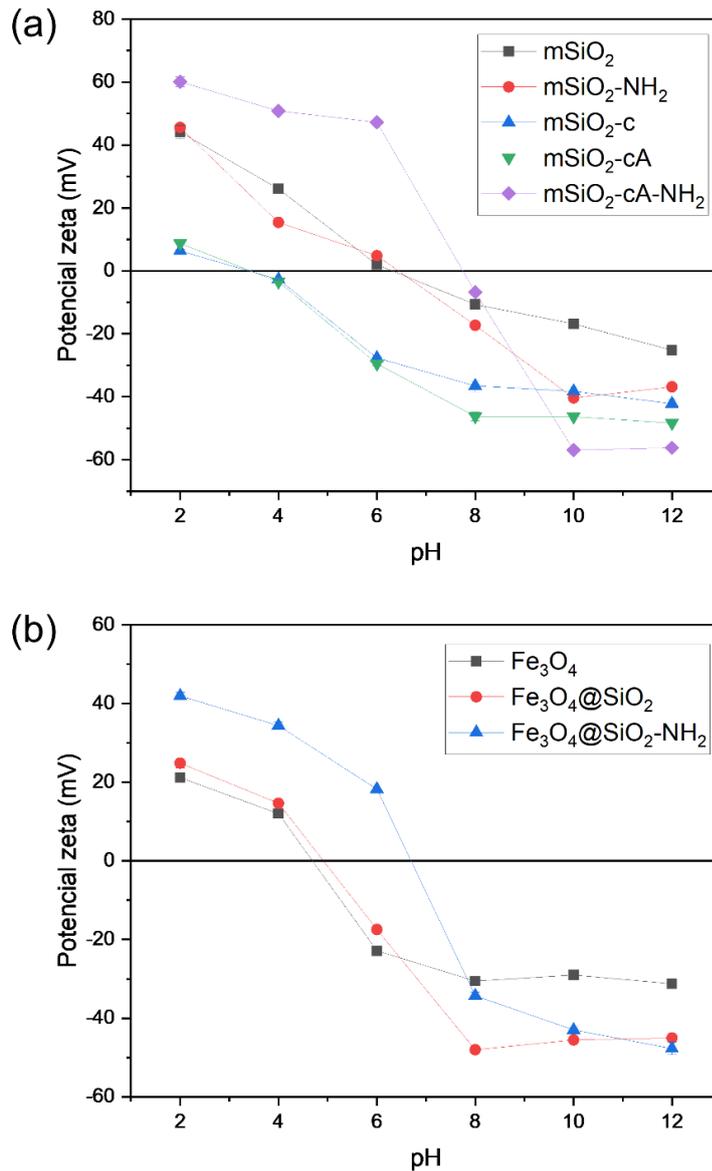


Figura 26. Curvas de potencial zeta em função do pH para as amostras (a) de sílica: mSiO₂, mSiO₂-c, mSiO₂-cA, mSiO₂-NH₂ e mSiO₂-cA-NH₂; e (b) de magnetita: Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ e Fe₃O₄@SiO₂-NH₂.

Tabela 10. Pontos isoeletricos das amostras de sílica e de magnetita.

Amostra	Ponto isoeletrico (mV)
mSiO ₂	6,3
mSiO ₂ -NH ₂	6,4
mSiO ₂ -c	3,4
mSiO ₂ -cA	3,4
mSiO ₂ -cA-NH ₂	7,7
Fe ₃ O ₄	4,7
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	4,9
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	6,7

Os resultados da análise do potencial zeta em função do pH para as amostras de sílica mostram um comportamento diferente do esperado, com ponto isoelétrico consideravelmente maior do que o valor próximo a 2 reportado por outros autores (CORREDOR, MAINI, *et al.*, 2018, SUN, DUAN, *et al.*, 2005). O valor elevado do potencial zeta da amostra mSiO₂, de 6,3, pode ser atribuído a presença de surfactante na estrutura porosa dessas nanopartículas. Assim como pode ser observado nas análises de análise elementar e FTIR, as etapas de lavagem com etanol e água não foram suficientes para a remoção completa do CTAB da estrutura das nanopartículas. Assim, por ser um surfactante catiônico, a presença do CTAB influencia fortemente a química de superfície dessas nanopartículas, tornando-as positivas em uma ampla faixa de pH. Um comportamento semelhante foi observado por SOARES, FERNANDES, *et al.* (2019), que compararam a modificação de nanopartículas de magnetita com sílica por diferentes metodologias. A metodologia que usou CTAB como surfactante deu origem a nanopartículas com ponto isoelétrico superior àquelas obtidas pelo método sem CTAB. Por isso, os autores atribuíram o elevador do pI à presença dos grupos catiônicos trimetilamônio na superfície de suas nanopartículas.

A amostra mSiO₂-NH₂ apresentou um ponto isoelétrico de 6,4, muito próximo ao da amostra de sílica não funcionalizada. De forma semelhante aos demais resultados apresentados para essa amostra, não é possível atribuir o comportamento superficial observado à funcionalização com APTMS. A funcionalização com APTMS seria responsável pelo aumento do ponto isoelétrico dessa amostra, em comparação com a amostra de sílica mSiO₂, porém esse aumento não foi observado. Assim como nos resultados de TGA e FTIR, não é possível afirmar que haja a presença de grupos -NH₂ na estrutura dessas nanopartículas. Assim, de forma semelhante à amostra mSiO₂, o comportamento superficial das nanopartículas mSiO₂-NH₂ pode ser atribuído a presença de grupos trimetilamônio.

O comportamento superficial das nanopartículas mSiO₂-c, por outro lado, se difere das demais nanopartículas de sílica. Essas nanopartículas foram calcinadas a 600°C, o que foi capaz de remover todo o surfactante de sua estrutura. Entretanto, ao serem submetidas a altas temperaturas, essas nanopartículas tiveram sua estrutura degradada, como discutido no Item 3.3.2, fazendo com que a concentração de grupos silanol, que conferem um caráter ácido a essas nanopartículas (SCHIESTEL, BRUNNER, *et al.*, 2004) fosse diminuída. Dessa forma, o ponto isoelétrico dessas nanopartículas foi

de 3,4, pouco superior ao esperado para nanopartículas de sílica. Com a ativação superficial, houve a inserção de grupos -OH na superfície das nanopartículas mSiO₂-cA, conforme observado nos resultados de TGA e CHNS. Entretanto, essa modificação superficial não pôde ser observada nas análises de potencial zeta, onde a amostra ativada obteve um valor de ponto isoelétrico de 3,4, igual ao da amostra calcinada. Apesar disso, a ativação foi responsável pelo aumento da estabilidade da amostra, que pode ser observada por valores de potencial zeta maiores, em módulo, em condições de pH alcalino (VAZQUEZ, GONZALEZ, *et al.*, 2017).

As nanopartículas mSiO₂-cA-NH₂ apresentaram ponto isoelétrico de 7,7, semelhante ao valor de, aproximadamente, 7,5, encontrado por SCHIESTEL, BRUNNER, *et al.* (2004) para nanopartículas de sílica funcionalizadas com APTES (3-aminopropiltriétoxissilano). Isso indica o sucesso da funcionalização dessa amostra com APTMS, resultando na inserção de grupos superficiais -NH₂. Nesse caso, é esperado que em pH ácido as aminas primárias provenientes da funcionalização sejam protonadas, resultando em um potencial zeta positivo e elevado. Em pH neutro, apenas uma parte das aminas primárias se encontra protonada, resultando em um potencial zeta próximo de zero. Por fim, em pH alcalino, esses grupos funcionais se encontram desprotonados, o que justifica o comportamento negativo da superfície, assim como o observado neste trabalho (SCHIESTEL, BRUNNER, *et al.*, 2004).

A análise de potencial de zeta para as amostras de magnetita tiveram um resultado semelhante ao observado por outros autores. A amostra Fe₃O₄ apresentou um ponto isoelétrico de 4,7. Esse valor foi semelhante ao valor de 4,86 encontrado por LIU, NIU, *et al.* (2015), que prepararam nanopartículas de magnetita por uma metodologia semelhante a utilizada neste trabalho. Apesar disto, esse valor foi ligeiramente inferior ao encontrado por outros autores (VIKESLAND, REBODOS, *et al.*, 2016, WANG, ZHENG, *et al.*, 2010), o que pode estar relacionado com a oxidação de sua superfície (SOARES, FERNANDES, *et al.*, 2019).

As nanopartículas de magnetita recobertas com sílica, Fe₃O₄@SiO₂, apresentaram um ponto isoelétrico de 4,9, que se encontra entre o valor observado para as nanopartículas Fe₃O₄ e para as nanopartículas mSiO₂. O esperado para essa amostra seria um valor de ponto isoelétrico próximo ao da amostra de sílica preparada por um método semelhante ao recobrimento, neste caso a amostra mSiO₂. A análise de FTIR dessa amostra mostrou que não há a presença de CTAB nessas amostras, o que justifica o valor

inferior ao observado para a amostra de sílica. Apesar disto, o comportamento observado para essa amostra não foi o mesmo que outros autores observaram, onde o pI foi aproximadamente 2, assim como das amostras de sílica pura (SU, QIU, *et al.*, 2018, SUN, DUAN, *et al.*, 2005, WANG, ZHENG, *et al.*, 2010, ZOU, PENG, *et al.*, 2014). Esse fato pode ser atribuído à quantidade de TEOS utilizada durante o recobrimento, que pode ter gerado uma fina casca de sílica ao redor das nanopartículas de magnetita. Segundo SINGH, KIM, *et al.* (2012), a espessura da casca de sílica pode ser relacionada a variações no comportamento do potencial zeta de nanopartículas de magnetita modificadas com sílica. Segundo resultados obtidos por esses autores, quanto maior a espessura da camada de sílica, mais semelhante o comportamento superficial das nanopartículas recobertas com as nanopartículas de sílica pura. Outra possibilidade para este comportamento é a cobertura incompleta das nanopartículas pela casca de sílica (MANDEL, STRASSER, *et al.*, 2015).

Assim como no caso da amostra $mSiO_2$ -cA-NH₂, a funcionalização da amostra $Fe_3O_4@SiO_2$ com APTMS resultou em um aumento do ponto isoelétrico da amostra $Fe_3O_4@SiO_2$ -NH₂, em comparação com a amostra não funcionalizada. O valor do ponto isoelétrico observado para esta amostra foi de 6,7, semelhante ao observado por WANG, ZHENG, *et al.* (2010). Segundo os autores, o aumento do ponto isoelétrico da amostra funcionalizada, em comparação com a amostra de magnetita recoberta com sílica é atribuído à presença de grupos funcionais superficiais -NH₂.

Além das informações acerca do ponto isoelétrico das nanopartículas, a análise do potencial zeta em função do pH é capaz de fornecer informações acerca da estabilidade das nanopartículas em meio aquoso. Quanto maior o valor do potencial zeta, em módulo, maior a tendência à repulsão entre partículas, o que promove sua estabilização e previne a aglomeração (VAZQUEZ, GONZALEZ, *et al.*, 2017). Essa informação pode ser útil na escolha dos nanoadsorventes ideais para serem utilizados em cada pH durante os ensaios de adsorção. Por exemplo, de acordo com os resultados obtidos, em pH ácido, as amostras com maior estabilidade são a $mSiO_2$ -cA-NH₂ e a $Fe_3O_4@SiO_2$ -NH₂, enquanto que em pH básico as amostras com menor tendência a aglomerar são as amostras $mSiO_2$ -cA-NH₂ e $mSiO_2$ -cA. Dessa forma, nos testes de adsorção em pH próximo a 4, por exemplo, as amostras $mSiO_2$ -cA-NH₂ e $Fe_3O_4@SiO_2$ -NH₂ poderiam ser escolhidas como principais candidatas a nanoadsorventes.

3.3.6 Área específica e porosidade (Método BET)

Foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção das amostras de sílica e de magnetita com nitrogênio a 77 K, com o objetivo de determinar se o método de síntese empregado foi eficiente na geração de nanopartículas mesoporosas e obter informações acerca das propriedades texturais desses materiais. A Figura 27 mostra as isotermas obtidas para as amostras. A amostra Fe₃O₄ não foi analisada pelo fato de que nanopartículas de magnetita são conhecidamente materiais não porosos, não sendo a técnica BET indicada para o cálculo de suas propriedades texturais.

Com relação às amostras de sílica, as isotermas obtidas para todas as amostras são classificadas como do Tipo IV, características de materiais mesoporosos, classicamente utilizados como adsorventes. Durante o experimento de adsorção com N₂ a 77 K, para esse tipo de material, as moléculas de N₂ formam, inicialmente, uma monocamada nas paredes dos mesoporos e, posteriormente, conforme esses poros são preenchidos por multicamadas, ocorre a condensação capilar, representada na isoterma por uma histerese entre a curva de adsorção e dessorção (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

Apesar de todas as amostras apresentarem isotermas do Tipo IV, as histereses e propriedades texturais apresentadas por elas são diferentes. As amostras mSiO₂ e mSiO₂-NH₂ apresentam histereses do tipo H3, que podem ser causadas pela presença de macroporos (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015). Apesar de haver a presença de mesoporos nessas amostras, esses poros se encontram preenchidos pelo surfactante utilizado durante a síntese. Como discutido anteriormente, o processo de lavagem e secagem desses materiais não foi eficiente na remoção do CTAB dos poros dessas nanopartículas. Dessa forma, os mesoporos não se encontram acessíveis e apenas os poros maiores, de onde o surfactante foi removido durante o procedimento de lavagem, foram efetivamente formados. Esse fato se evidencia, também, na área específica baixa apresentada por essas amostras (Tabela 11). Outra interpretação para a presença da histerese do tipo H3 nessas amostras é a presença de poros com formato do tipo fenda (CONDON, 2006). O mesmo comportamento foi observado por PUTZ, CECILIA, *et al.* (2015), que sintetizaram nanopartículas de sílica também utilizando CTAB como surfactante e realizaram sua secagem a 60 °C. Porém, esse não parece ser o caso dos nanomateriais sintetizados neste trabalho.

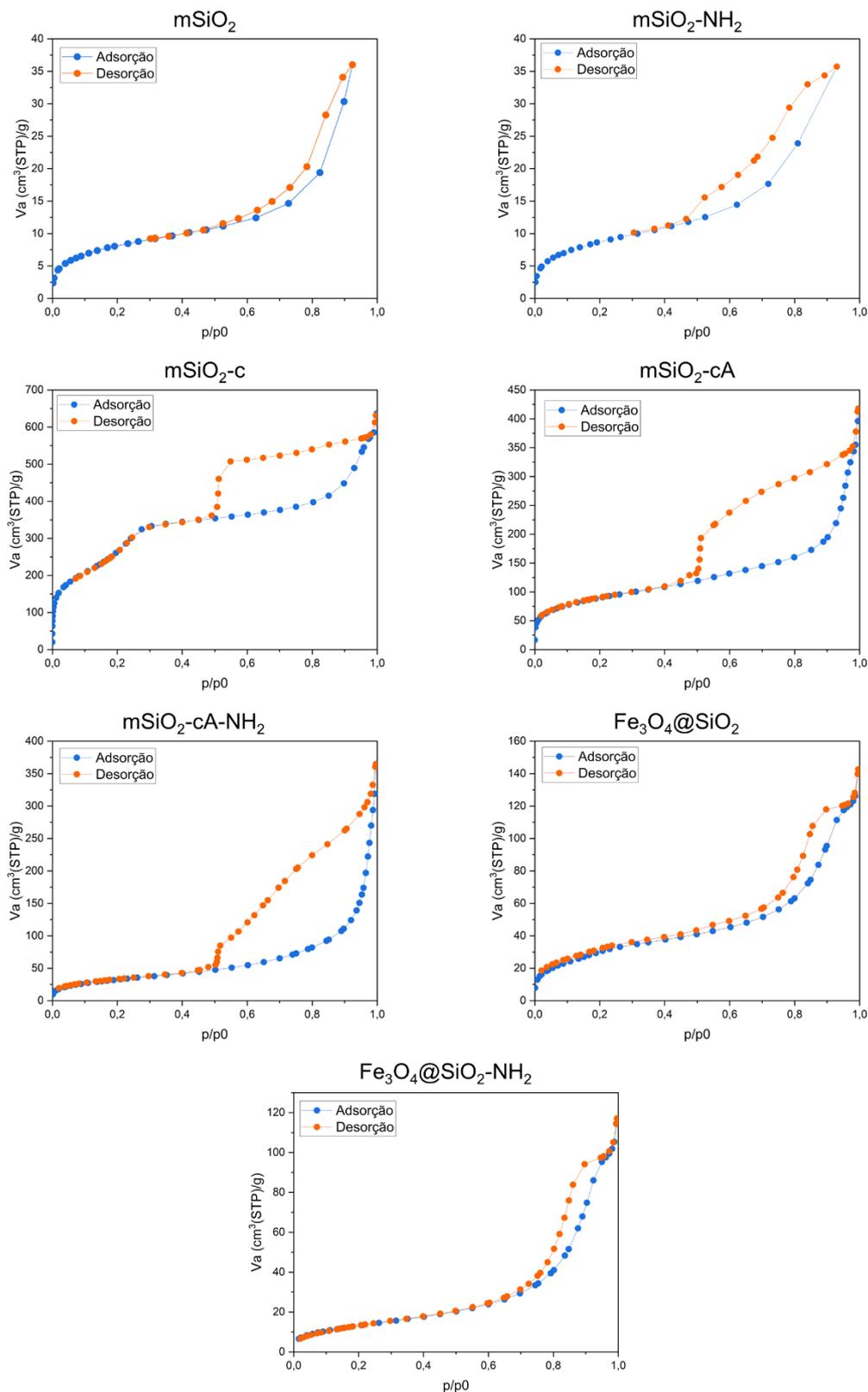


Figura 27. Isothermas de adsorção e dessorção com N_2 a 77 K para as amostras mSiO_2 , $\text{mSiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{mSiO}_2\text{-c}$, $\text{mSiO}_2\text{-cA}$, $\text{mSiO}_2\text{-cA-NH}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Por outro lado, as amostras calcinadas, $mSiO_2-c$, $mSiO_2-cA$ e $mSiO_2-cA-NH_2$, apresentam histerese do tipo H2(a), característico de estruturas porosas complexas. Esse tipo de histerese pode ser atribuído ao bloqueio dos poros ou à percolação do gás em poros que possuem formato de “garrafas” com bocas estreitas (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015), além de haver a possibilidade da presença de poros interconectados (CONDON, 2006). O mesmo foi observado por RAMELI, JUMBRI, *et al.* (2018), que concluíram que a estrutura do material apresentava poros desordenados, sem uma definição homogênea de tamanho e formato. Os autores também concluíram que o formato dos poros era do tipo “garrafa de tinta” com gargalo estreito, que geralmente está associado à ocorrência de obstrução dos poros. Esse fenômeno se dá, geralmente, devido à constrição dos poros durante a evaporação do condensado capilar. Dessa forma, o líquido dos poros evapora a uma determinada pressão levando a uma dessorção em etapas, característica de uma histerese do tipo H2 (RAMELI, JUMBRI, *et al.*, 2018).

A isoterma da amostra $mSiO_2-c$ apresenta um aumento abrupto do volume adsorvido na região de baixa pressão. Essa característica foi observada por outros autores e pode ser atribuída à presença de microporos na amostra (ALOTAIBI, SHUKLA, *et al.*, 2021, BCHELLAOUI, HAYAT, *et al.*, 2017). O mesmo pode ser concluído ao se observar o valor do parâmetro C do método BET, que para esta amostra foi de 177. Valores elevados deste parâmetro (> 150) podem estar associados à presença de microporos (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015). Quando essa amostra é submetida a ativação dos grupos -OH superficiais, dando origem à amostra $mSiO_2-cA$, a estrutura do material é modificada e, conseqüentemente, o comportamento inicial da isoterma se altera. Os microporos são preenchidos e sua área superficial específica diminui de 835 para 319 m^2/g (Tabela 11). O mesmo comportamento é observado para a amostra $mSiO_2-cA-NH_2$, que tem sua área superficial específica diminuída ainda mais após a funcionalização. O mesmo comportamento de diminuição da área específica por meio do preenchimento dos poros após modificações de superfície foi observado por outros autores (RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017). Mesmo com a modificação da estrutura porosa das amostras, todas seguem apresentando propriedades texturais características de materiais mesoporosos, com áreas superficiais específicas maiores do que de materiais não-porosos. Essa característica é desejável para a aplicação desses materiais como adsorventes (THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015).

O tamanho médio de poros apresentado pela amostra mSiO₂-c é menor do que das amostras não calcinadas, como pode ser observado na Tabela 11. Essa modificação na estrutura porosa das amostras pode ser justificada pela consolidação da estrutura ordenada da sílica durante o tratamento térmico, como discutido no Item 3.3.2. Dessa forma, há também um aumento no volume total de poros na amostra calcinada. O mesmo comportamento foi observado por PUTZ, CECILIA, *et al.* (2015), que reportaram uma diminuição no tamanho dos poros e um aumento de cerca de 10 a 25 vezes no volume de poros de amostras de sílica preparadas com CTAB e catalisadas com amônia após a calcinação a 700 °C. A adição de CTAB, e sua remoção completa durante a calcinação, também é responsável pelo aumento da área superficial específica da amostra mSiO₂-c. Além disso, segundo VAZQUEZ, GONZALEZ, *et al.* (2017), a adição de CTAB no preparo de nanopartículas de sílica produz amostras com maior quantidade de poros interconectados, que são responsáveis pelo aumento na área superficial específica. Com a ativação superficial e funcionalização (amostras mSiO₂-cA e mSiO₂-cA-NH₂), o tamanho médio dos poros e o volume de poros diminuem, o que pode ser atribuído a inserção dos grupos funcionais na superfície interna e externa das nanopartículas (RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017).

Tabela 11. Propriedades texturais das amostras obtidas pelo método BET.

Amostra	A _{SBET} (m ² /g)	C	V _m (cm ³ /g)	d _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
mSiO ₂	30	60	7	7,8	0,06
mSiO ₂ -NH ₂	33	62	7	7,2	0,06
mSiO ₂ -c	835	177	192	5,5	0,91
mSiO ₂ -cA	319	165	73	4,2	0,57
mSiO ₂ -cA-NH ₂	118	78	27	4,2	0,48
Fe ₃ O ₄ *	39	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	115	38	26	12,1	0,20
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	49	53	11	12,1	0,17

*A área superficial específica da amostra Fe₃O₄ foi calculada utilizando o diâmetro médio observado no resultado do MEV, considerando a amostra como uma esfera não-porosa.

Com relação às amostras de magnetita encapsuladas em sílica, as isotermas obtidas também são classificadas como do Tipo IV. São observados *loops* de histerese do tipo H3, semelhantes aos observados para as amostras mSiO₂ e mSiO₂-NH₂. O mesmo comportamento foi observado por GEMEAY, KESHTA, *et al.* (2020). Apesar da

semelhança com as amostras citadas anteriormente, a área superficial específica da amostra Fe₃O₄@SiO₂ foi cerca de 3 vezes maior que das amostras de sílica, indicando, mais uma vez, a remoção do surfactante utilizado na síntese durante o processo de lavagem. Ao comparar as duas nanopartículas magnéticas encapsuladas, é possível perceber uma diminuição da superfície específica com a funcionalização, assim como no caso da comparação entre as amostras mSiO₂-cA e mSiO₂-cA-NH₂, o que pode estar relacionado com a inserção dos grupos funcionais na superfície interna e externa dos nanomateriais (RAFIGH, HEYDARINASAB, 2017).

Na Tabela 11 é apresentada, também, a área superficial específica da amostra Fe₃O₄, que não foi analisada pelo método BET. No caso desta amostra, a área superficial específica teórica foi calculada por meio da Equação 12 (SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019), onde A_S é a área superficial específica, ρ é densidade e r é o raio da partícula. A densidade das nanopartículas de magnetita foi assumida como 5,17 g/cm³ (SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019) e o raio da partícula foi obtido através de análise de microscopia eletrônica de varredura. Para este cálculo, foi assumido que as nanopartículas são esféricas, conforme resultados obtidos pelo MEV.

$$A_S = \frac{3}{\rho r} \quad (12)$$

Com relação à aplicação das nanopartículas na adsorção de ácidos naftênicos, é esperado que amostras com maior área superficial e maior porosidade tenham melhor desempenho como adsorventes, desde que esses materiais tenham seus poros acessíveis para a adsorção (HUANG, YOUNG, *et al.*, 2014). A Figura 28 mostra as isotermas de todas as amostras na mesma escala, para comparação. De acordo com os resultados obtidos, a amostra mSiO₂-c apresenta o maior potencial de aplicação como adsorvente.

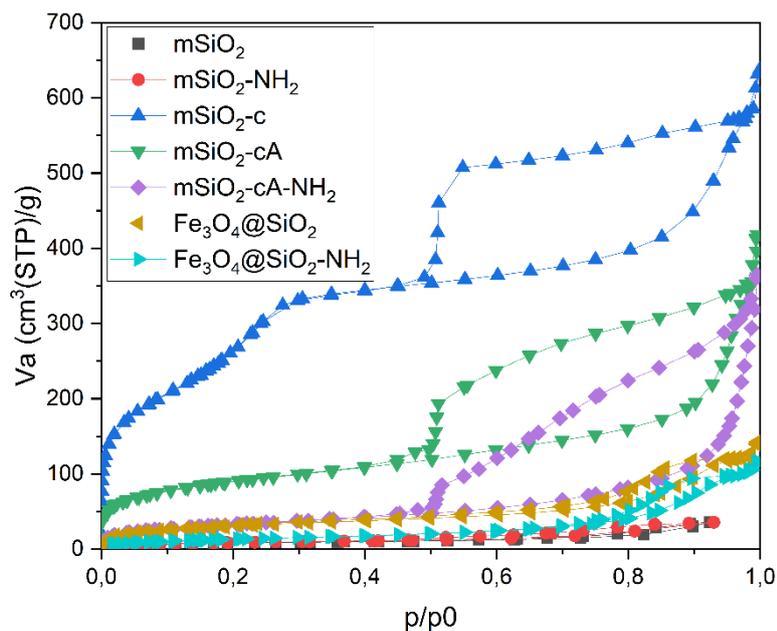


Figura 28. Comparação entre as isotermas de adsorção das amostras de nanopartículas sintetizadas neste trabalho.

3.3.7 Microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (MEV e MET)

A caracterização da morfologia das nanopartículas sintetizadas neste trabalho foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de verificar o encapsulamento das nanopartículas de magnetita em sílica. A Figura 29 mostra as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura para as amostras de sílica.

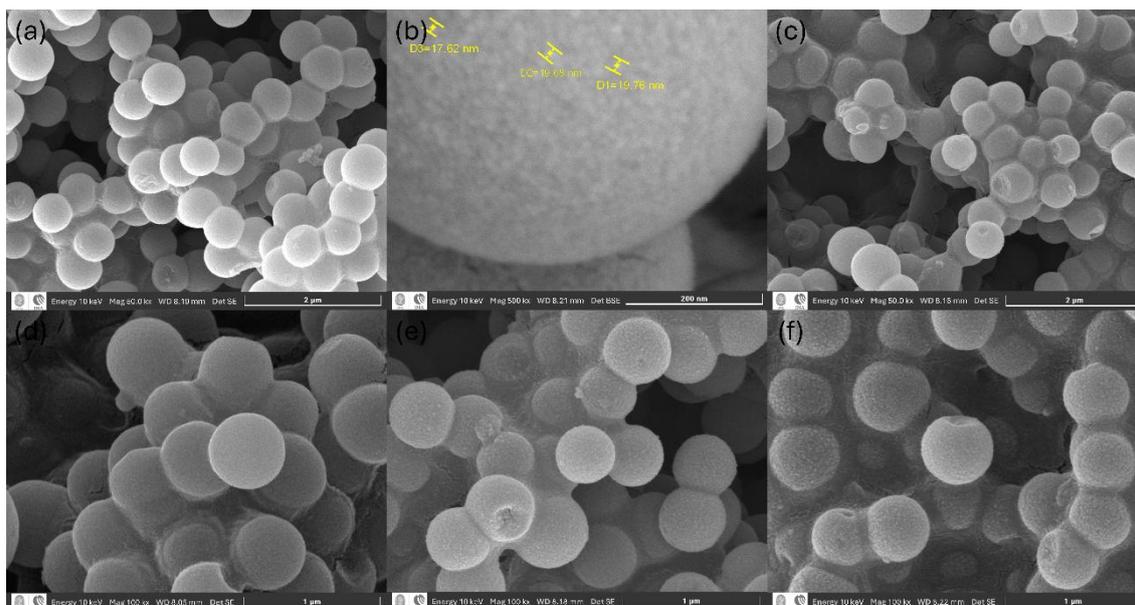


Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a, b) $mSiO_2$; (c) $mSiO_2-NH_2$; (d) $mSiO_2-c$; (e) $mSiO_2-cA$; (f) $mSiO_2-cA-NH_2$. As escalas mostradas nas imagens são de, respectivamente, 2 μm , 200 nm, 2 μm , 1 μm , 1 μm e 1 μm .

Todas as nanopartículas de sílica apresentaram formato esférico e distribuição homogênea de tamanho, assim como observado por outros autores (HERNANDEZ-LEON, SARABIA-SAINZ, *et al.*, 2017, WANG, HOU, *et al.*, 2012). As nanopartículas $mSiO_2$ e $mSiO_2-NH_2$ apresentam diâmetro de cerca de 600 a 700 nm. Este resultado está de acordo com o esperado e observado por LANČ, SYSEL, *et al.* (2018), autores cuja metodologia de síntese foi adaptada neste trabalho. Esta faixa de tamanhos foi observada também pela análise de DLS (Item 3.3.4). Na superfície de ambas as partículas pode ser observada uma rugosidade de formato circular/esférico, de cerca de 19 nm (Figura 29b), que pode ser atribuída às micelas de CTAB, utilizado como surfactante durante a síntese. PATEL, DHARAIYA, *et al.* (2014) estudaram o comportamento das micelas de CTAB variando o pH e observaram que em pH 10 as micelas possuem cerca de 19 nm de diâmetro. Este foi o pH utilizado na síntese das nanopartículas de sílica deste trabalho. Esse fato indica o sucesso do uso deste surfactante como agente promotor de porosidade. Entretanto, de acordo com as análises de TGA, FTIR e potencial zeta, o surfactante não foi completamente removido das nanopartículas durante as lavagens pós-síntese, sendo necessária a calcinação para a sua remoção.

Após a calcinação, houve uma redução do diâmetro das partículas $mSiO_2-c$ para cerca de 500 a 600 nm. Este resultado está de acordo com o discutido nos resultados do

método BET (Item 3.3.6) e da análise termogravimétrica (Item 3.3.2), que sugere uma consolidação da estrutura da sílica durante a calcinação. O mesmo comportamento foi observado para amostra mSiO₂-cA, porém esta nanopartícula apresenta maior rugosidade superficial, que pode ser atribuída à ancoragem de grupos -OH em sua superfície (WANG, HOU, *et al.*, 2012). De forma semelhante, com a funcionalização da amostra mSiO₂-cA-NH₂, há um novo aumento da rugosidade, indicando a ancoragem de grupos provenientes do APTMS utilizado na funcionalização. Além disso, as imagens do MEV para essa nanopartícula mostram uma degradação em sua superfície, modificando parcialmente sua morfologia. Essa degradação pode ter ocorrido devido ao fato de que a amostra de sílica calcinada foi submetida à ultrassom antes dos processos de ativação e funcionalização.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para as amostras magnéticas são apresentadas na Figura 30.

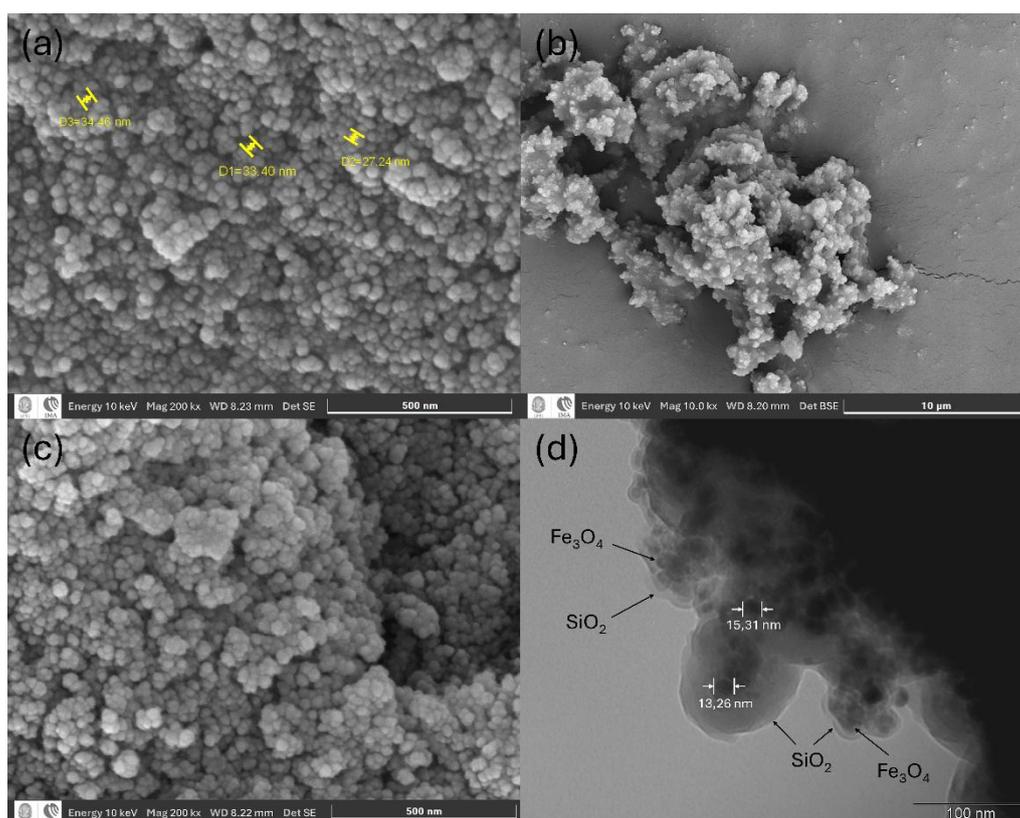


Figura 30. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras: (a) Fe₃O₄; (b) Fe₃O₄@SiO₂ e (c) Fe₃O₄@SiO₂-NH₂; (d) imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Fe₃O₄@SiO₂. As escalas mostradas nas imagens são de, respectivamente, 500 nm, 10 μm; 500 nm e 100 nm.

Assim como as nanopartículas de sílica, as nanopartículas magnéticas possuem formato esférico e distribuição de tamanho homogênea. Entretanto, devido às limitações do equipamento utilizado, as imagens do MEV para essas nanopartículas, que tem menor tamanho, não apresentam tanta nitidez quanto as imagens das nanopartículas de sílica.

As nanopartículas Fe_3O_4 apresentaram diâmetro de cerca de 30 nm, semelhante aos resultados observados por MA, LU, *et al.* (2012), que avaliaram o tamanho e morfologia de nanopartículas de magnetita comerciais. Este resultado também foi semelhante ao encontrado na análise de DLS deste trabalho.

A morfologia e tamanho da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi avaliada pelas microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Assim como a amostra Fe_3O_4 , essas nanopartículas possuem morfologia esférica e tamanho de cerca 30 nm, ao serem observadas pelo MEV. A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar a formação da casca de sílica ao redor das nanopartículas de magnetita. De acordo com essa análise, foram encapsulados mais de um núcleo de magnetita por nanopartícula (Figura 30d). Os núcleos de magnetita observados pelo MET possuem diâmetro de cerca de 15 nm, que foram encapsulados por cascas de sílica caracterizadas por sua coloração mais clara na imagem da microscopia (CAMACHO-FERNÁNDEZ, GONZÁLEZ-QUIJANO, *et al.*, 2021). Em ambas as microscopias, houve uma dificuldade de visualização das nanopartículas isoladas, sendo observados grandes aglomerados de partículas. De forma semelhante, a microscopia da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ revelou a presença de aglomerados de nanopartículas esféricas, com diâmetros de cerca de 30 nm.

3.4 Conclusões

Foram sintetizados oito tipos de nanopartículas: nanopartículas de sílica mesoporosa (mSiO_2), nanopartículas de sílica mesoporosa calcinada ($\text{mSiO}_2\text{-c}$), nanopartículas de sílica mesoporosa funcionalizadas com APTMS ($\text{mSiO}_2\text{-NH}_2$), nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas e ativadas ($\text{mSiO}_2\text{-cA}$), nanopartículas de sílica mesoporosa calcinadas, ativadas e funcionalizadas com APTMS ($\text{mSiO}_2\text{-cA-NH}_2$), nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) e nanopartículas de magnetita encapsuladas em sílica e funcionalizadas com APTMS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).

As nanopartículas $mSiO_2$ e $mSiO_2-NH_2$ apresentaram propriedades semelhantes. Durante a síntese dessas nanopartículas, o CTAB utilizado como surfactante não foi completamente removido dos poros do material, o que foi visualizado nas análises de CHNS, pela presença de átomos de carbono e nitrogênio; de TGA, pela etapa de perda de massa do CTAB; de FTIR, pela presença das bandas características do surfactante; de potencial zeta, pelo ponto isoelétrico maior do que o esperado, devido às cargas positivas do surfactante catiônico; e de análise textural, pela baixa área superficial específica e presença apenas de mesoporos grandes. Por outro lado, com a calcinação da amostra $mSiO_2-c$, houve a remoção completa do surfactante, que pôde ser percebida pelas mesmas análises. Com isto, as propriedades texturais e superficiais dessa amostra se diferiram das amostras anteriores: com a remoção do CTAB, os poros da amostra ficaram acessíveis, gerando um aumento na sua área superficial específica e porosidade. Entretanto, a calcinação foi responsável, também, pela degradação de grupos silanol superficiais e, com isto, a carga superficial dessas nanopartículas no ponto isoelétrico foi maior do que o esperado para a sílica.

Como não houve a remoção do CTAB pela lavagem e sua presença influenciou as propriedades das nanopartículas $mSiO_2$ e $mSiO_2-NH_2$, a funcionalização com APTMS foi realizada na amostra previamente calcinada. Para isto, foi necessária uma etapa preliminar de ativação da superfície das nanopartículas $mSiO_2-c$, que tiveram seus grupos superficiais $-OH$ degradados durante a calcinação. Estes grupos superficiais são essenciais para a reação de funcionalização superficial deste material. De acordo com os resultados apresentados pela análise de CHNS e TGA, a etapa de ativação superficial das nanopartículas $mSiO_2-cA$ foi efetiva para inserção de grupos $-OH$ superficiais. As mesmas análises, somadas à análise de potencial zeta, foram responsáveis pela conclusão de que a funcionalização das nanopartículas $mSiO_2-cA-NH_2$ com APTMS foi efetiva, e que grupos funcionais básicos foram inseridos em sua estrutura.

A caracterização das amostras Fe_3O_4 e $Fe_3O_4@SiO_2$ mostrou resultados semelhantes ao esperado, de acordo com a literatura. Na análise de FTIR, foram observadas as bandas da estrutura da magnetita em ambas as amostras e da sílica na amostra $Fe_3O_4@SiO_2$, indicando que o recobrimento ocorreu. Nas imagens obtidas pelo MET, é possível visualizar o encapsulamento de mais de um núcleo magnético por partícula. Também há indícios do recobrimento pelo aumento do diâmetro dessas nanopartículas, observado na caracterização do seu diâmetro hidrodinâmico. A

funcionalização da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foi verificada pela análise de potencial zeta, onde houve uma modificação de sua carga superficial atribuída à funcionalização.

Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas com diferentes propriedades, com o objetivo de avaliar seu desempenho na adsorção de contaminantes orgânicos dissolvidos na água produzida, em especial os ácidos naftênicos. Essas nanopartículas apresentam propriedades interessantes para a aplicação como nanoadsorventes, como a elevada área superficial específica apresentada, principalmente, pela nanopartícula $\text{mSiO}_2\text{-c}$. A introdução de grupos superficiais -NH_2 tem o objetivo de aumentar a interação com os ácidos naftênicos durante os testes de desempenho de adsorção, favorecendo a remoção desses contaminantes da água produzida. Dessa forma, as nanopartículas $\text{mSiO}_2\text{-cA-NH}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ podem ser excelentes candidatas para esta aplicação.

Entretanto, as demais nanopartículas sintetizadas neste trabalho não podem ser consideradas apenas um degrau necessário à obtenção das nanopartículas funcionalizadas. Todas as nanopartículas possuem características atrativas para a aplicação como nanoadsorventes. Nanopartículas magnéticas, por exemplo, possuem a grande vantagem de serem magnetizadas temporariamente ao se aplicar um campo magnético, o que pode facilitar sua coleta após o processo de adsorção em escalas piloto e reais. Dessa forma, todas as nanopartículas sintetizadas neste trabalho foram submetidas aos testes de desempenho de adsorção, descritos no CAPÍTULO IV.

CAPÍTULO IV: TESTES DE DESEMPENHO DE ADSORÇÃO

Neste capítulo, será apresentada uma revisão teórica sobre o método de adsorção e uma revisão bibliográfica acerca da aplicação de nanomateriais na adsorção de compostos orgânicos da água produzida. A seguir, serão abordados os métodos de preparo e caracterização da água produzida sintética utilizada como modelo nos testes de desempenho de adsorção propostos por este trabalho. Serão definidas as metodologias dos testes de adsorção, incluindo os experimentos exploratórios, planejamento de experimentos para avaliação da influência da temperatura e pH no processo, testes de cinética e termodinâmica. Por fim, serão descritos e discutidos os resultados obtidos.

4.1 Revisão teórica e bibliográfica

Nesta seção, será apresentada uma revisão teórica sobre o método de adsorção e uma revisão bibliográfica sobre a aplicação de adsorventes no tratamento da água produzida.

4.1.1 Adsorção

A adsorção é um processo superficial onde moléculas de um gás ou líquido se concentram na superfície de um sólido, prendendo-se a ela e formando uma camada ou filme de moléculas na superfície. Nesse processo, o sólido é chamado de adsorvente e a espécie que se acumula em sua superfície é chamada de adsorvato (PUNIA, BHARTI, *et al.*, 2021, WAHI, CHUAH, *et al.*, 2013). Uma representação do processo de adsorção e as terminologias frequentemente utilizadas são mostradas na Figura 31.



Figura 31. Representação do processo de adsorção.

Diversas forças atrativas podem atuar em conjunto para que a adsorção ocorra e dependendo das forças envolvidas nesse processo, a adsorção pode ser classificada em fisissorção ou quimissorção. No caso da fisissorção, ou adsorção física, a interação entre o adsorvente e o adsorvato ocorre de forma relativamente fraca, por meio de forças de Van der Waals. Por outro lado, na quimissorção, ou adsorção química, a interação entre o adsorvente e o adsorvato ocorre por meio de uma ligação química, o que caracteriza uma interação mais forte que a fisissorção (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, TRAN, YOU, *et al.*, 2017). No caso da remoção de contaminantes da água produzida, a quimissorção não é desejável, pois não é possível recuperar o adsorvente após o uso e, nesse caso, é necessário descartá-lo. Em contrapartida, na fisissorção as interações envolvidas são mais fracas, sendo possível a recuperação e reutilização do adsorvente (LIANG, ESMAEILI, 2021).

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, como pH, dosagem de adsorvente, temperatura, tamanho de partícula e área superficial do adsorvente. Outros fatores que podem influenciar o processo incluem o tamanho das moléculas de adsorvato em comparação com o tamanho do poro do adsorvente, o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato, a concentração de poluentes e a presença de mais de um tipo de adsorvato, que podem competir pelos sítios ativos do adsorvente (AKTAR, 2021, LIANG, ESMAEILI, 2021, SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

O pH é um dos fatores mais importantes no processo de adsorção e pode influenciar diretamente a eficiência de remoção dos contaminantes da água produzida. O pH do meio pode afetar tanto a ionização do adsorvato em solução quanto a natureza da superfície do adsorvente. Em pH baixo, a fase aquosa adquire carga positiva (H^+) e, em pH elevado, carga negativa (HO^-). Além disso, o ponto de zero cargas (pH_{pzc}), pH no qual a carga superficial do adsorvente é zero, também influencia o processo de adsorção. Abaixo do ponto de zero cargas a superfície do material se encontra carregada positivamente e pode adsorver poluentes carregados negativamente, via interações eletrostáticas. Por outro lado, acima do ponto de zero cargas, a superfície do sólido possui cargas negativas e pode adsorver contaminantes com carga positiva. Dessa forma, a carga dos contaminantes e a carga superficial do adsorvente tem um grande impacto no processo de sorção (AKTAR, 2021, LIANG, ESMAEILI, 2021). Um exemplo da influência do pH na adsorção de contaminantes da água produzida é o uso de nanopartículas de magnetita para a adsorção de gotas de óleo carregadas negativamente, onde a adsorção se dá via interações eletrostáticas em pH ácido, quando a superfície do adsorvente se encontra carregada positivamente (LIANG, ESMAEILI, 2021).

A dosagem de adsorvente utilizada no processo de adsorção é outro parâmetro importante e está relacionada com área superficial do adsorvente e a quantidade de sítios ativos nele presentes. A quantidade de sítios ativos aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente utilizada, o que permite uma maior remoção de contaminantes. Entretanto, o valor ótimo da dosagem do adsorvente deve ser determinado, pois com o aumento da quantidade de adsorvente, pode haver uma redução da capacidade de adsorção. Isso ocorre quando nem todos os sítios disponíveis interagem com o adsorvato durante o processo de adsorção. Por causa da influência do número de sítios ativos disponíveis, materiais com maior área superficial podem ser utilizados em uma dosagem menor, reduzindo o custo do processo de tratamento (AKTAR, 2021, LIANG, ESMAEILI, 2021).

A importância da temperatura no processo de adsorção se deve ao fato de que ela pode afetar as características do adsorvente, a estabilidade do adsorvato e as interações entre o adsorvente e o adsorvato. Com o aumento da temperatura, a viscosidade da solução diminui, facilitando a transferência dos poluentes do *bulk* para a superfície do adsorvente. Além disso, o aumento da temperatura afeta de forma diferente a quimissorção e a fisissorção. Na quimissorção, com aumento da temperatura, há

inicialmente um aumento da remoção, seguindo por uma redução na adsorção em temperaturas mais altas. Em contrapartida, na fisissorção, o aumento da temperatura desfavorece o processo de remoção (AKTAR, 2021).

Como a adsorção é um processo superficial, outro fator importante para o processo é a área específica do adsorvente. Partículas maiores possuem menor área específica, quando comparados a partículas menores. Além disso, materiais porosos têm maior área específica que materiais não-porosos de mesmo tamanho (AKTAR, 2021). Por causa da dependência da área específica na quantidade de sítios ativos para a adsorção, materiais nanoestruturados têm sido estudados com objetivo de serem aplicados como nanoadsorventes, aumentando, assim, a eficiência do processo de adsorção (GOH, ONG, *et al.*, 2019).

Quando se trata da remoção de óleo emulsionado, que está presente na água produzida, os fatores que influenciam na eficiência do processo de separação são as propriedades do adsorvente, que incluem a energia livre de superfície, tamanho e porosidade; as propriedades das fases dispersa e contínua, como tamanho da gota, tensão interfacial, densidade dos componentes, viscosidade e presença de surfactantes; e as condições de operação, como concentração da emulsão, temperatura e pH (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

No caso da adsorção de óleo presente em emulsões, a migração das moléculas apolares de óleo para a superfície do sólido depende das características hidrofóbicas do adsorvente. O mecanismo de sorção é um processo que acontece por interações hidrofóbicas entre o adsorvato e o adsorvente, e por forças eletrostáticas. Dessa forma, os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente desempenham um papel fundamental na desemulsificação da emulsão. Além disso, a presença de íons metálicos na estrutura do adsorvente pode contribuir para a remoção do óleo por meio de interações físicas. O mecanismo de sorção pode, também, ser explicado pela interação do óleo com a superfície do adsorvente, onde ocorre o aprisionamento do óleo na superfície do adsorvente por meio de adsorção física, facilitada pela presença de irregularidades na superfície. Em ambos os casos, a estrutura do adsorvente desempenha um papel importante na adsorção (LIANG, ESMAEILI, 2021).

Os adsorventes podem ser apresentar de diversas formas, incluindo pós, *pallets*, contas ou grânulos. Podem apresentar estrutura porosa, com poros finos e volume de

poros de até 50% do volume total da partícula. A característica mais importante de um adsorvente é uma alta área específica, que pode ser conferida por uma estrutura porosa, por exemplo. Um sólido altamente poroso pode ser sintético ou natural e, em certas circunstâncias, pode ter propriedades de peneiras moleculares. Muitos materiais adsorventes são amorfos e contêm uma rede complexa de microporos ($D < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($D > 50 \text{ nm}$), que podem estar interconectados (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, THOMMES, KANEKO, *et al.*, 2015). Além da porosidade, a diminuição do tamanho das partículas do material resulta em uma alta relação área/volume, que está relacionada com uma alta área específica. Por isso, o uso de nanomateriais como adsorventes tem atraído a atenção da indústria. Esses nanomateriais possuem uma grande quantidade de sítios ativos, que resultam em uma maior capacidade de adsorção e eficiência (LIANG, ESMAEILI, 2021).

Diferentes tipos de materiais adsorventes têm sido estudados no tratamento da água produzida. Esses materiais podem ser naturais ou sintéticos, incluindo polímeros sintéticos, fibras de materiais naturais e minerais inorgânicos (KAYVANI FARD, MCKAY, *et al.*, 2016, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

Os polímeros sintéticos, por exemplo poliuretano, polipropileno e polietileno, são amplamente utilizados devido a sua alta hidrofobicidade. Entretanto, apresentam uma degradação lenta, o que gera preocupações ambientais. Outra desvantagens desses materiais é que são suscetíveis a entupimento, pelo bloqueio de seus poros (KAYVANI FARD, MCKAY, *et al.*, 2016).

Os adsorventes naturais são aqueles obtidos da crosta terrestre, de fontes biológicas, de resíduos da agricultura ou da indústria alimentícia. Esses adsorventes, por serem obtidos a partir de resíduos que seriam descartados, são considerados mais econômicos quando comparados aos adsorventes comerciais (YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020). Os adsorventes inorgânicos são muito utilizados (KAYVANI FARD, MCKAY, *et al.*, 2016). Dentre eles, as argilas representam uma classe de materiais que exibem capacidades de adsorção de compostos orgânicos promissoras. Além disso, são considerados amigáveis ao ambiente. Podem ser utilizadas diferentes argilas como adsorventes, por exemplo sepiolita, atapulgita, bentonita e argilas orgânicas (GOH, ONG, *et al.*, 2019, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020). Materiais obtidos a partir de fibras naturais geralmente possuem boa capacidade de adsorção (KAYVANI FARD, MCKAY, *et al.*, 2016). Nos últimos anos, diversos tipos de resíduos foram estudados com o objetivo

de remover óleo de águas residuárias, como biocarvão de palha de trigo (SHI, HU, *et al.*, 2020), carvão ativado obtido a partir de serragem de diferentes madeiras (COSTA, ROMÃO, *et al.*, 2012, IRANMANESH, HARDING, *et al.*, 2014), pó de casca de beringela (GULISTAN, IBRAHIM, *et al.*, 2016) e romã (IBRAHIM, GULISTAN, *et al.*, 2016) e pó de folhas de oliveira (IBRAHIM, SABRI, *et al.*, 2017).

Dentre os materiais utilizados como adsorventes, o carvão ativado é um dos mais utilizados na remoção de contaminantes de água. Possui propriedades adsorptivas únicas, conferidas por sua grande porosidade e alta área específica. Geralmente, o carvão ativado em pó é mais eficiente que carvão ativado granulado, devido a sua maior relação área/volume e conseqüente maior área específica. Uma desvantagem do uso do carvão ativado na remoção de compostos orgânicos da água produzida é que grandes concentrações de óleo podem causar entupimento dos poros, reduzindo a capacidade de adsorção desses materiais. Além disso, o seu uso é limitado por seu alto custo, quando comparado a outros adsorventes (GOH, ONG, *et al.*, 2019, LIANG, ESMAEILI, 2021).

Recentemente, nanomateriais têm sido utilizados como nanoadsorventes, devido a sua alta área específica, alta capacidade de adsorção, alta eficiência e possibilidade de reutilização (LIANG, ESMAEILI, 2021). Além de seu pequeno tamanho, esses materiais podem ser funcionalizados superficialmente para melhorar ainda mais a interação com os contaminantes, aumentando a sua capacidade de adsorção. A efetividade de nanopartículas na adsorção é influenciada pelo seu tamanho e forma, química de superfície, solubilidade, composição química e cristalinidade (GOH, ONG, *et al.*, 2019). Exemplos de nanomateriais utilizados na remoção de contaminantes orgânicos da água produzida incluem nanotubos de carbono (KAYVANI FARD, MCKAY, *et al.*, 2016, KAYVANI FARD, RHADFI, *et al.*, 2016), nanopartículas de alumina (FRANCO, NASSAR, *et al.*, 2014), nanopartículas de sílica (FRANCO, MARTÍNEZ, *et al.*, 2014) e nanopartículas magnéticas (SIMONSEN, STRAND, *et al.*, 2019).

Independentemente do tipo de adsorvente escolhido para a remoção de contaminantes, alguns testes e estudos devem ser realizados para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente e para determinar os fenômenos envolvidos no processo. A performance do adsorvente pode ser determinada pela capacidade de adsorção. Estudos termodinâmicos e cinéticos podem ser utilizados para determinar o tempo necessário para a adsorção e como o processo de adsorção ocorre (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

4.1.1.1 Capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção dos adsorventes pode ser avaliada em estudos em batelada (Figura 32). Nesses experimentos, o adsorvente é misturado com a água a ser tratada, com concentração inicial de contaminantes conhecida, por um certo tempo, em pH e temperatura pré-determinados. Após o tempo estabelecido, a concentração final do adsorvato na solução é medida. Ao final do processo, a separação do adsorvente da solução pode ser feita por centrifugação, sedimentação, filtração ou separação magnética, no caso de adsorventes magnéticos. O adsorvente separado pode ser regenerado e reutilizado em outro processo em batelada (AKTAR, 2021, LÜ, ZHANG, *et al.*, 2017).

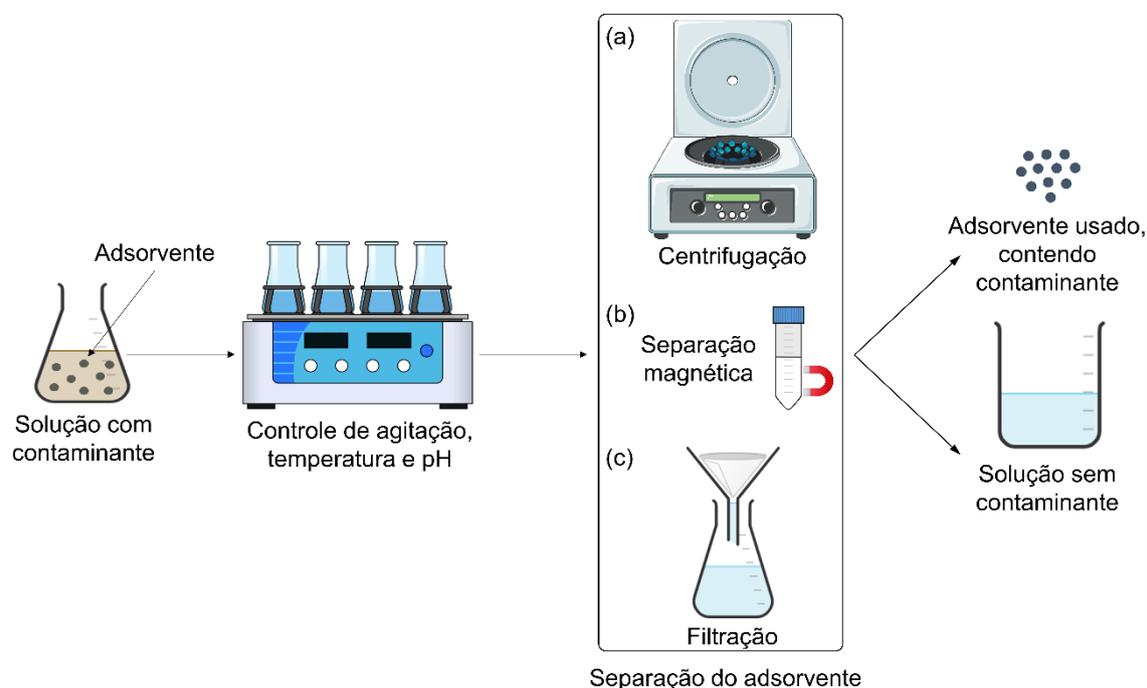


Figura 32. Representação esquemática da remoção de contaminantes de uma solução por meio do processo de adsorção em batelada. A separação do adsorvente pode ser realizada, por exemplo, por: (a) centrifugação, (b) separação magnética e (c) filtração.

A performance da adsorção pode ser expressa pela quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ou pela porcentagem de remoção do adsorvato. A quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, q_e , é geralmente calculada usando o balanço de material no sistema, por meio de um processo de adsorção em batelada. Nesse caso, o adsorvato que desapareceu da solução deve estar adsorvido no adsorvente (TRAN, YOU, *et al.*, 2017). A Equação 13 mostra o cálculo da capacidade de adsorção.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (13)$$

Onde: C_0 (mg/L) é a concentração inicial do adsorvato na solução, C_e (mg/L) é a concentração do adsorvato no equilíbrio, m (g) é a massa seca do adsorvente, V (L) é o volume da solução que contém o adsorvato, e m/V é definida como a dosagem ou razão sólido/líquido. Dependendo do estudo, a capacidade de adsorção q_e pode ser expressa em diferentes unidades. No caso de processos práticos e de engenharia, as unidades usuais são mg/g (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

A performance de adsorção pode, também, ser calculada pela porcentagem de adsorvato removido da solução (Equação 14). Entretanto, essa porcentagem é aproximada e deve ser usada com cautela, já que pode levar a conclusões equivocadas. Apesar disso, essa é uma medida útil para uma comparação rápida entre diferentes adsorventes (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

4.1.1.2 Cinética de adsorção

Durante os experimentos de adsorção, é importante que o tempo de equilíbrio seja definido corretamente, já que todas as medidas experimentais para os dados utilizados na confecção de uma isoterma devem ser coletadas no equilíbrio. Assim, os estudos da cinética de adsorção possuem um papel importante na identificação do tempo ótimo de contato do processo de adsorção (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

Além de determinar o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido, a cinética de adsorção é utilizada para determinar a taxa de adsorção e investigar qual é a etapa determinante do processo (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020). Pode ser expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo e envolve a transferência de massa de um ou mais contaminantes de uma solução para a superfície e interior da partícula do adsorvente (VIDAL, LIMA, *et al.*, 2014).

Geralmente, os modelos cinéticos de adsorção podem ser classificados em dois tipos: modelos cinéticos de reação e modelos cinéticos de difusão. Os modelos cinéticos de reação são derivados da cinética de reações químicas. Por outro lado, os modelos cinéticos de difusão são baseados em três etapas: difusão do adsorvato da solução até a partícula de adsorvente; difusão do adsorvato nos poros; e adsorção e dessorção das moléculas de adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

Dentre os modelos cinéticos existentes, os mais comumente utilizados no estudo da adsorção de contaminantes da água produzida são os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (TRAN, YOU, *et al.*, 2017, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

4.1.1.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 15) é baseado na capacidade de adsorção dos sólidos e foi proposto por Lagergren em 1918. Esse modelo representa adsorção física e é amplamente aplicado no estudo de adsorção em sistemas sólido-líquido (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, VIDAL, LIMA, *et al.*, 2014, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

Onde: q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; q_t (mg/g) é a capacidade de adsorção no tempo t , em minutos; e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A Equação 15 pode ser integrada para se obter a Equação 16, aplicando as seguintes condições de contorno: quando $t = 0$, $q_t = 0$ e quando $t = t$, $q_t = q_t$, (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, VIDAL, LIMA, *et al.*, 2014).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (16)$$

O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser aplicado para a adsorção quando a concentração de adsorvato na solução é elevada (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020). Todavia, na maioria dos casos, esse modelo é apropriado apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

4.1.1.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda (Equação 17) ordem foi inicialmente proposto por Blanchard *et al.* em 1984 e posteriormente reportado por Ho em 1995 (TRAN, YOU, *et al.*, 2017). Esse modelo assume que a etapa limitante do processo é a quimissorção e que a capacidade máxima de adsorção depende principalmente dos sítios ativos na superfície do adsorvente. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem tem a vantagem de que pode ser utilizado para soluções com baixas concentrações de adsorvato (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Onde: q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; q_t (mg/g) é a capacidade de adsorção no tempo t , em minutos; e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

A Equação 17 pode ser integrada para se obter a Equação 18, aplicando as seguintes condições de contorno: quando $t = 0$, $q_t = 0$ e quando $t = t$, $q_t = q_t$ (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (18)$$

Uma das hipóteses mais importantes do modelo de pseudo-segunda ordem é que a concentração inicial do adsorvato na solução não deve ser alterada consideravelmente durante o processo de sorção. Entretanto, para que os valores de q_e e q_t sejam

determinados em experimentos, especialmente os em batelada, é necessário que a concentração solução mude com o tempo. Isso sugere um potencial problema durante a aplicação desse modelo (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

4.1.1.2.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula (Equação 19) foi proposto por Weber e Morris em 1962 e, normalmente, é aplicado para materiais porosos. Esse modelo considera que a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade do processo de adsorção, que ocorre por fisissorção (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, VIDAL, LIMA, *et al.*, 2014).

$$q_t = k_{di}\sqrt{t} + C \quad (19)$$

Onde: q_t (mg/g) é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida em um tempo t , em minutos; k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula; C (mg/g) é uma constante relacionada com a resistência à difusão, associada a espessura da camada limite.

Um alto valor de C corresponde a um maior efeito limitante da camada limite durante a difusão (TRAN, YOU, *et al.*, 2017). Os valores de k_{di} aumentam com o aumento da temperatura da solução. Isso ocorre porque, com o aumento da temperatura, a taxa de difusão do adsorvato nos poros do adsorvente aumentam, fazendo com o que a taxa de difusão intrapartícula, limitante do processo de adsorção, nesse caso, também aumente (AKTAR, 2021).

O modelo de difusão intrapartícula pode ser útil para identificar os caminhos de adsorção/reação e os mecanismos de adsorção, além de prever a etapa que controla o processo. Em um processo de sorção sólido-líquido, a transferência do adsorvato é frequentemente caracterizada pela difusão por um filme (difusão externa), difusão de superfície e difusão nos poros, ou difusão de superfície e de poros combinada (Figura 33). Brevemente, se um *plot* de q_t por $t^{1/2}$ for linear e passa pela origem, a adsorção é governada inteiramente pela difusão intrapartícula. Em contraste, se o gráfico resultar em múltiplas regiões lineares, o processo de adsorção é controlado por um mecanismo multi-etapas (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

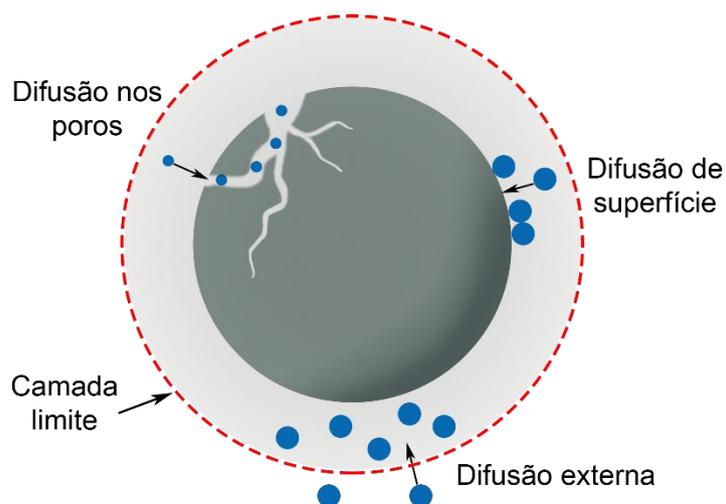


Figura 33. Etapas da cinética de adsorção em partículas porosas: difusão externa, difusão de superfície e difusão nos poros.

Os modelos cinéticos de adsorção mais utilizados no tratamento da água produzida, bem como os mecanismos descritos por cada um deles, são resumidos na Tabela 12.

Tabela 12. Modelos cinéticos comuns nos estudos da adsorção de contaminantes da água produzida.

Modelo	Equação	Mecanismo
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	Fisissorção
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	Quimissorção
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{di}\sqrt{t} + C$	Difusão intramolecular

4.1.1.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos que descrevem a dependência da quantidade de poluentes adsorvida no equilíbrio com a concentração da fase líquida, também no equilíbrio, em uma determinada temperatura (SOBOLČIAK, POPELKA, *et*

al., 2021). Esses modelos ajudam a prever qual é o mecanismo de adsorção e como ocorrem as interações entre o adsorvente e o adsorvato durante o processo de adsorção (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

O formato da isoterma obtida pode fornecer informações importantes acerca do processo de adsorção (Figura 34). As isotermas favorável e extremamente favorável possuem concavidade para baixo, o que indica que as quantidades adsorvidas são elevadas, mesmo quando a concentração de adsorvato na fase líquida é baixa. Quando a isoterma apresenta concavidade voltada para cima, como no caso da isoterma não favorável, é necessária uma grande concentração de adsorvato na solução para que a quantidade adsorvida aumente. Na isoterma irreversível, que pode ser considerada um caso limite da adsorção extremamente favorável, a quantidade adsorvida não depende da concentração de adsorvato. Por fim, na isoterma linear, a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração de adsorvato na solução. Nesse caso, não é possível obter um valor de capacidade de adsorção máxima, já que a curva da isoterma não atinge um platô (MELO, LIMA, *et al.*, 2014).

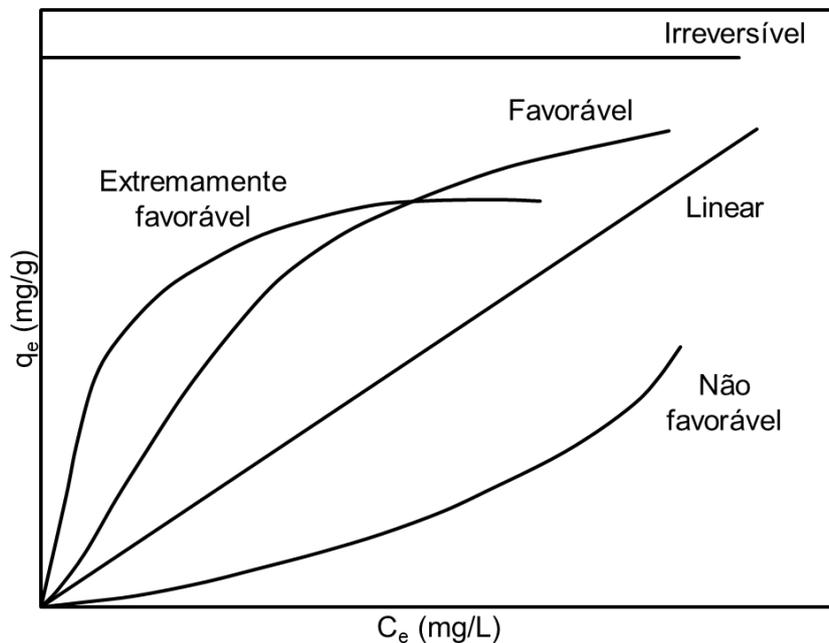


Figura 34. Possíveis formas das isotermas de adsorção. Adaptado de MELO, LIMA, *et al.* (2014) e TRAN, YOU, *et al.* (2017).

As isotermas mais comuns nos estudos da remoção de contaminantes da água residuárias são os modelos de Langmuir e Freundlich, utilizados para o cálculo da capacidade de adsorção dos adsorventes (q_m). Especificamente sobre o tratamento da água produzida, além das isotermas de Langmuir e Freundlich, também são utilizadas as isotermas de Sips, Dubinin-Radushkevich e Temkin (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

4.1.1.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (Equação 20) leva o nome do cientista que a propôs, em 1918, e foi originalmente aplicada a adsorção de gases em uma superfície sólida. Apesar disso, é a isoterma mais comum na literatura, tanto para gases quanto para líquidos. Entretanto, a adsorção de líquidos nem sempre se ajusta às hipóteses assumidas por esse modelo: as espécies adsorvidas podem apenas formar uma monocamada; um número fixo de sítios ativos acessíveis estão disponíveis na superfície e todos possuem a mesma energia; a adsorção é reversível; a entalpia de adsorção é independente do grau de cobertura; uma molécula individual pode ser adsorvida em um sítio livre; quando um sítio está ocupado por um adsorvato, não ocorre mais adsorção naquele sítio; a probabilidade de adsorção é independente da ocupação de sítios vizinhos (não há interação entre as moléculas de adsorvato) (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, SWENSON, STADIE, 2019, TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (20)$$

Onde: C_e (mg/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio, q_e (mg/g) é capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio, q_m (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção (referente a monocamada), e $K_L = k_a/k_d$ (L/mg) é a constante de adsorção de Langmuir (constante de equilíbrio), que está relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

Quando um processo de adsorção segue a isoterma de Langmuir, pode-se inferir que o adsorvente possui um número finito de sítios ativos idênticos disponíveis para

interação com o adsorvato e que não há interação lateral entre as moléculas de adsorvato. Nesse caso, há uma distribuição homogênea de adsorvato na superfície do adsorvente, com energia de ativação e entalpia de adsorção constantes. Quando todos os sítios ativos estão ocupados por moléculas de adsorvato, a adsorção para (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020). Para que um sólido seja considerado um bom adsorvente, uma alta capacidade máxima de adsorção, q_m , e um alto valor de K_L são desejáveis (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

Se os dados experimentais são corretamente descritos pela isoterma de Langmuir, pode-se calcular o fator de separação R_L (Equação 21), uma constante adimensional que indica o comportamento da isoterma (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (21)$$

Onde: R_L (adimensional) é o fator de separação do sistema sólido-líquido, K_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir e C_0 (mg/L) é a concentração inicial de adsorvato na solução.

Dependendo do valor obtido para o fator de separação, o comportamento das isotermas pode ser dividido em quatro casos (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021):

- Caso 1: $R_L > 1$: A adsorção é desfavorável (aumento da energia livre de Gibbs de adsorção).
- Caso 2: $1 > R_L > 0$: A adsorção é favorável (diminuição da energia livre de Gibbs).
- Caso 3: $R_L = 1$: Caracteriza uma adsorção linear (sítios de adsorção desocupados são ocupados de forma aleatória pelo adsorvato, de forma proporcional a sua concentração e apenas um sítio ativo é ocupado por uma espécie).
- Caso 4: $R_L = 0$: A adsorção é um processo irreversível.

A maior desvantagem da utilização do modelo de Langmuir é que ele é falho na descrição da adsorção em superfícies rugosas. Superfícies rugosas e não-homogêneas possuem múltiplos tipos de sítios ativos disponíveis para a adsorção, e alguns parâmetros,

como o calor de adsorção, variam de sítio para sítio (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

4.1.1.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 22) foi proposta de forma empírica em 1906 para a descrição da adsorção de gases em um sólido, mas é frequentemente utilizada para descrever a adsorção em solução. Esse modelo considera a não-idealidade e a reversibilidade da adsorção. Diferente da isoterma de Langmuir, é utilizada para a adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas, com uma distribuição não uniforme (exponencial) do calor de adsorção. Para uma superfície homogênea, o calor de adsorção por massa de soluto adsorvido é constante, enquanto que, para uma superfície heterogênea, depende do grau de cobertura (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (22)$$

Onde: q_e (mg/g) é capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio; $1/n$ é o fator de heterogeneidade; n caracteriza a intensidade da adsorção, a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos sítios ativos; K_F ((mg/g)(L/g)ⁿ) é a constante de adsorção de Freundlich, que indica a capacidade de adsorção relativa; e C_e (mg/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

Um valor de n entre 1 e 10 indica que a adsorção tende a ser favorável. Quanto maior o valor de n , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor de n for igual a 1, as energias são idênticas para todos os sítios ativos, indicando uma adsorção linear. Quando $1/n > 1$, o adsorvente é capaz de adsorver o adsorvato apenas quando em altas concentrações na solução, indicando que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente do que pelo adsorvato. Por outro lado, quando $1/n < 1$, o adsorvente tem potencial para adsorver o adsorvato mesmo em baixas concentrações (MELO, LIMA, *et al.*, 2014, RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

A isoterma de Freundlich não é capaz de prever a adsorção em concentrações elevadas. Entretanto, como os testes de adsorção geralmente são realizados em uma faixa de concentrações moderadas, este modelo pode ser utilizado para o ajuste dos dados (AKTAR, 2021, MELO, LIMA, *et al.*, 2014).

4.1.1.3.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips (Equação 23) é uma combinação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich. Em altas concentrações de adsorvato, o modelo prevê a adsorção em monocamadas (Langmuir); enquanto que em baixas concentrações de adsorvato, o modelo segue a isoterma de Freundlich (AKTAR, 2021, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020). Variáveis como o pH, concentração de poluentes e temperatura atuam como fatores controladores do processo de adsorção nesse modelo (AKTAR, 2021).

$$q_e = \frac{q_m (K_s C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_s C_e)^{\frac{1}{n}}} \quad (23)$$

Onde: q_e (mg/g) é capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio; q_m (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção; K_s (mg/L) é a constante de adsorção de Sips; e $1/n$ está relacionado com a heterogeneidade da superfície. Se o valor de $1/n$ é próximo de zero, a superfície do adsorvente pode ser considerada heterogênea e o modelo segue a isoterma de Freundlich. Por outro lado, se o valor de $1/n$ é próximo de 1, a superfície possui sítios ativos homogêneos e o modelo se reduz a isoterma de Langmuir (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

Essa isoterma considera a distribuição de energia na superfície do adsorvente e é utilizada para prever a adsorção em superfícies heterogêneas. Além disso, essa isoterma não possui a desvantagem da isoterma de Freundlich, que prevê um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da concentração de adsorvato (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

4.1.1.3.4 Isoterma de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 24) leva em consideração o efeito da estrutura porosa dos adsorventes, sendo aplicável para materiais com superfícies heterogêneas. Esse modelo tem sido utilizado para descrever diversos sistemas de adsorção de contaminantes da água produzida e é baseado na teoria da adsorção potencial. Além disso, considera que o processo de adsorção é relacionado com o volume de microporos preenchidos (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020).

O mecanismo de adsorção é expresso usando uma distribuição gaussiana de energia na superfície heterogênea. Nesse modelo, o adsorvente segue um modelo de preenchimento dos poros, que possui as seguintes suposições: adsorção em multicamadas por meio de forças de Van der Waals; a adsorção é física; o adsorvente é microporoso (YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020). Ademais, essa isoterma é dependente da temperatura e, por isso, é desejável que os dados utilizados para a confecção dos gráficos das isotermas sejam obtidos em diferentes temperaturas (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (24)$$

Onde: q_e (mol/g) é capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio; q_m (mol/g) é a capacidade máxima de adsorção; β (mol² kJ⁻²) é uma constante relacionada a energia de adsorção e ε (kJ/mol) é o potencial de adsorção, também chamado de potencial de Polanyi. O potencial de Polanyi para adsorção de gás corresponde a mudança na energia livre de Gibbs do adsorvente após a adsorção de 1 mol de gás (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

O modelo de Dubinin-Radushkevich também foi adaptado para a adsorção de líquidos. Nesse caso, o termo ε é definido pela Equação 25, onde C_s é a concentração de saturação do soluto na água e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021).

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) \quad (25)$$

Esse modelo de adsorção também pode ser utilizado para auxiliar a distinção entre a fisissorção e a quimissorção, por meio do cálculo da energia média de adsorção, E (Equação 26). Caso o valor da energia média de adsorção seja menor que 8 kJ/mol, pode-se considerar que a adsorção ocorre por meio de interações físicas. Por outro lado, quando E é maior que 8 kJ/mol, a adsorção é entendida como quimissorção (MELO, LIMA, *et al.*, 2014, RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (26)$$

4.1.1.3.5 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin (Equação 27) é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação e leva em consideração as interações entre o par adsorvente-adsorvato. Exceto por concentrações extremamente baixas ou elevadas, esse modelo assume que o calor de adsorção (ΔH_{ads}) diminui de forma linear com o aumento cobertura da superfície do adsorvente (MELO, LIMA, *et al.*, 2014, RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad (27)$$

Onde: q_e (mg/g) é capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio; C_e (g/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio; K_T (L/g) é a constante da isoterma de Temkin, relacionada a máxima energia de ligação; e b (J.g/mol.mg) é a constante de Temkin, relacionada com calor de adsorção. Um valor de b positivo indica que o processo de adsorção é endotérmico, enquanto que um valor negativo indica um processo exotérmico (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

A Tabela 13 resume as principais isotermas de adsorção utilizadas nos estudos da remoção de contaminantes da água produzida.

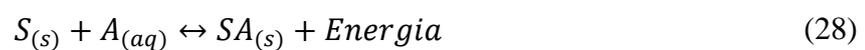
Tabela 13. Isotermas de adsorção comuns nos estudos da adsorção de contaminantes da água produzida.

Isoterma	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Sips	$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_S C_e)^{\frac{1}{n}}}$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$

4.1.1.4 Termodinâmica de adsorção

A taxa de adsorção e quantidade máxima adsorvida são os fatores mais importantes na determinação do potencial de adsorção de um material. Entretanto, além deles, a determinação de parâmetros termodinâmicos é importante por diversos fatores. Por exemplo, com eles é possível determinar a espontaneidade do processo de adsorção; obter informações acerca da heterogeneidade da superfície do adsorvente; e indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção). Além disso, o estudo termodinâmico do processo de adsorção é útil, também, para o melhor entendimento dos mecanismos e fenômenos envolvidos na interação entre o adsorvente o adsorvato (LIMA, VIDAL, *et al.*, 2014, RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

Na adsorção, há liberação de energia, com o recobrimento da superfície de um adsorvente (S) por um adsorvato (A), através de forças da atuação de forças atrativas (Equação 28):



Dessa forma, sempre que a variação da energia livre de Gibbs de adsorção for negativa, o processo de adsorção será espontâneo (AKTAR, 2021, LIMA, VIDAL, *et al.*, 2014). A variação na energia livre de Gibbs de adsorção, em uma dada temperatura, é dada pela Equação 29.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (29)$$

Onde: ΔG_{ads} (J/mol) é a variação na energia livre de Gibbs de adsorção; ΔH_{ads} (J/mol) é a variação da entalpia de adsorção; ΔS_{ads} (J/mol K) é a variação na entropia de adsorção; e T (K) é a temperatura do sistema.

Para um processo espontâneo, um gráfico de ΔG_{ads} por T é sempre linear e o ΔH_{ads} e o ΔS_{ads} podem ser obtidos através da interseção da reta com o eixo das ordenadas e da inclinação da reta, respectivamente. Valores negativos da variação da energia livre de Gibbs de adsorção, em conjunto com valores positivos da variação da entropia de adsorção, são característicos da espontaneidade do processo. Além disso, valores positivos da variação da entalpia de adsorção mostram a característica endotérmica do processo de adsorção (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

A variação da energia livre de Gibbs de adsorção pode, também, ser calculada pela Equação 30.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K \quad (30)$$

Onde: ΔG_{ads} (J/mol) é a variação na energia livre de Gibbs de adsorção; R (8,314 J/mol.K) é a constante universal dos gases; T (K) é a temperatura do sistema; e K (adimensional) é a constante de equilíbrio.

Combinando as duas equações anteriores, obtém-se uma relação entre a constante de equilíbrio e as variações da entalpia e da entropia de adsorção, conhecida como Equação de van't Hoff (Equação 31). Para a obtenção do ΔH_{ads} e do ΔS_{ads} , deve ser confeccionado um gráfico de $\ln K$ por $1/T$. Assim, a interseção com o eixo das ordenadas

e a inclinação da reta podem ser utilizados para o cálculo destes parâmetros termodinâmicos (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020).

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (31)$$

A constante de equilíbrio pode ser obtida por diferentes metodologias, incluindo a utilização de dados de isothermas (Langmuir, Freundlich etc.), o coeficiente de partição e o coeficiente de distribuição. Em todos os casos, é importante verificar a consistência dimensional da constante de equilíbrio. Neste trabalho, a Equação 32 foi utilizada para o cálculo da constante de equilíbrio (SARKAR, 2013).

$$K = \frac{C_{ae}}{C_e} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (32)$$

Onde: K (adimensional) é a constante de equilíbrio; C_{ae} (mg/L) é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio; C_0 (mg/L) é a concentração inicial de adsorvato; e C_e (mg/L) é a concentração de adsorvato no equilíbrio.

Além de verificar a consistência dimensional da constante de equilíbrio utilizada, outros cuidados devem ser tomados durante o cálculo dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção. Em primeiro lugar, é necessário que o coeficiente de regressão linear (R^2) da Equação de van't Hoff seja alto e próximo de 1. Além disso, se a concentração de adsorvato utilizada para a obtenção dos dados das isothermas de adsorção for muito baixa, a constante de adsorção deve, preferencialmente, ser calculada utilizando os coeficientes de partição ou distribuição. Caso contrário, as constantes de equilíbrio obtidas a partir das isothermas de adsorção podem ser utilizadas (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

A partir dos dados termodinâmicos, é possível obter informações sobre a natureza do processo de adsorção. No caso da fisissorção, onde as forças envolvidas no processo são fracas, do tipo Van der Waals, a energia liberada pelo processo de adsorção é pequena, da mesma ordem de grandeza que uma condensação. Nesse caso, os valores de ΔH_{ads}

obtidos são de até 25 kJ/mol. Por outro lado, no caso da quimissorção, as forças envolvidas no processo de adsorção são consideradas ligações químicas, e a energia liberada pelo processo é maior, resultando em ΔH_{ads} maior que 40 kJ/mol. Na prática, esses valores são úteis, mas não são absolutos. Em todo o caso, quanto maior a energia liberada, maior a propensão da formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato (LIMA, VIDAL, *et al.*, 2014).

4.1.2 Tratamento de água produzida por adsorção

Considerando as limitações de espaço e peso apresentadas pelas plataformas *offshore*, responsáveis pela maior parte da produção de petróleo brasileira, e as características singulares da água produzida de cada localidade, o desenvolvimento de processos de tratamento e de equipamentos capazes de atingir as exigências de emissão por descarte definidas na legislação é um desafio na gestão da água produzida. Assim, um processo de tratamento diferenciado, composto por novos equipamentos combinados com processos de tratamento convencionais, deve ser desenvolvido para adaptar as condições de operação atuais (LIU, LI, *et al.*, 2021, PETROBRAS, 2021a).

Dentre os métodos de tratamento existentes, a adsorção se destaca como um tratamento de polimento pela sua capacidade de remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações, com menor tempo operacional, simplicidade de operação e custo mais baixo que outros métodos de tratamento (YOUSEF, QIBLAWEY, *et al.*, 2020). Assim, diferentes materiais são reportados na literatura como adsorventes para o tratamento de água oleosa, incluindo emulsões óleo/água. Esses materiais incluem adsorventes naturais, polímeros e materiais inorgânicos (KAYVANI FARD, RHADFI, *et al.*, 2016). A Figura 35 mostra o crescimento do número de publicações a respeito do tratamento da água produzida por adsorção nos últimos anos, o que demonstra a relevância do tema.

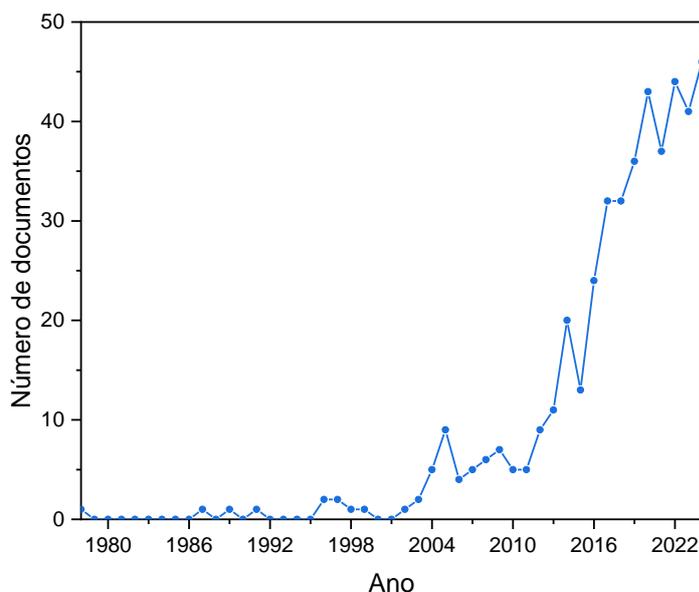


Figura 35. Número de publicações por ano sobre o tratamento da água produzida por adsorção. Dados obtidos na base de dados Scopus, utilizando as palavras-chave “produced water”, “oilfield water”, “treatment” e “adsorption”, em 11/12/2024.

Com relação à remoção de ácidos naftênicos da água produzida, diversos tipos de adsorventes vêm sendo estudados. A Tabela 14 mostra um compilado de trabalhos entre os anos de 2015 e 2025 que estudaram a adsorção de ácidos naftênicos de águas produzidas sintéticas e água produzida real. Nessa tabela, são destacados o tipo de adsorvente utilizado, as condições operacionais dos testes de adsorção, o composto a ser adsorvido, o método de quantificação e os principais resultados obtidos.

De acordo com os estudos selecionados, vários tipos de sistemas vêm sendo estudados na adsorção de ácidos naftênicos da água produzida. A maioria deles utiliza soluções sintéticas contendo ácidos naftênicos em soluções uni ou multicomponente, que são quantificados por técnicas analíticas como HPLC, UV-Vis e FTIR, dentre outras. Alguns estudos também utilizaram água produzida real, como é o caso dos trabalhos de COSTA LOUZADA, WESCHENFELDER, *et al.* (2023) e MIGLIORIN, FRANCO, *et al.* (2022). Além disso, SINGH, NAIK *et al.* (2020) estudaram a adsorção de uma mistura de ácidos naftênicos comerciais, com o objetivo de utilizar uma matriz sintética mais próxima da água produzida real. Com relação aos adsorventes, a maioria dos estudos utiliza carvão ativado e biocarvões (COSTA LOUZADA, WESCHENFELDER, *et al.*, 2023, ISLAM, MCPHEDRAN, *et al.*, 2018, LOPES, SILVA, *et al.*, 2022, MACHADO, PERONDI, *et al.*, 2025, MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015, MEDEIROS,

CHELME-AYALA, *et al.*, 2023a, MÔNACO, FERREIRA, *et al.*, 2020, NIASAR, DAS, *et al.*, 2019, NIASAR, LI, *et al.*, 2016, SAMRAT ALAM, COSSIO, *et al.*, 2016, SINGH, NAIK, *et al.*, 2020, STRONG, NAZARI, *et al.*, 2023). Também foram estudados adsorventes comerciais (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021), zeólita mesoporosa (MIGLIORIN, FRANCO, *et al.*, 2022) e polímeros (VIEIRA, FUHR, *et al.*, 2024). A respeito das condições operacionais, foram avaliadas uma ampla concentração inicial de ácidos naftênicos, entre 5 e 1000 mg/L. Também foram estudadas diversas temperaturas e dosagens de adsorventes que variaram entre 0,05 e 500 g/L. Essa diferença de condições utilizadas pelos diferentes autores destacados na Tabela 14 ocorre, provavelmente, pela diferença da composição da água produzida em diferentes localidades (AL-GHOUTI, AL-KAABI, *et al.*, 2019). Assim, podem ser encontradas diferentes concentrações de WSO e de ácidos naftênicos, dependendo da água produzida estudada e, com isso, podem ser demandadas diferentes condições operacionais para sua remoção, como dosagem de adsorvente, temperatura, pH e tempo de contato.

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025.

Ano	Referência	Adsorvente	Condições operacionais	Composto adsorvido	Método analítico	Resultados
2025	MACHADO, PERONDI, <i>et al.</i> (2025)	Biocarvão de polpa de eucalipto com diferentes tratamentos térmicos (B700, B800 e B900)	Experimentos em batelada: Ci = 30 mg/L; Dosagem: 1 g/L; pH: 4 e 8; T = 25 °C; Agitação: 190 RPM; Tempo: 0 a 240 min	Ácido ciclohexanocarboxílico	UV-Vis	pH 4: B700: q = 19,90 mg/L; B800: q = 24,80 mg/L; B900: q = 29,02 mg/L; pH 8: B700: q = 11,37 mg/L; B800: q = 8,32 mg/L; B900: q = 7,53 mg/L
2024	DE FARIAS, ELGUETA, <i>et al.</i> (2024)	Materiais a base de quitosana e óxido de grafeno reduzido por rota verde (G-Fe/CS/rGO) e convencional (C-Fe/CS/rGO); nanotubos de carbono funcionalizados com extrato de folhas de eucalipto (CNT-E)	Experimentos em batelada: Ci = 12,81 mg/L; Dosagem: 1 g/L; pH: 8; T = 25 °C; Agitação: 200 RPM; Tempo: 24 h	Ácido ciclohexanocarboxílico	HPLC	G-Fe/CS/rGO: q = 3,71 mg/g; C-Fe/CS/rGO: q = 2,72 mg/g; CNT-E: q = 1,53 mg/g
2024	VIEIRA, FUHR, <i>et al.</i> (2024)	Polímero reticulado a partir de borra de café	Experimentos em batelada: Ci = 20 mg/L; Dosagem: 1,2 g/L; pH: 1 - 8; T = 25 °C; Agitação: 200 RPM; Tempo: 4 h	Ácido ciclohexanocarboxílico	HPLC/MSD	pH 1: R = 10%; pH 2: R = 17%; pH 3: R = 49%; pH 4: R = 90%; pH 5: R = 99%; pH 6: R = 97%; pH 7: R = 47%; pH 8: R = 37%

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025 (Continuação).

Ano	Referência	Adsorvente	Condições operacionais	Composto adsorvido	Método analítico	Resultados
2023	COSTA LOUZADA, WESCHENFELDER, <i>et al.</i> (2023)	Carvão ativado granular vegetal de casca de coco	Experimentos em batelada: Ci = 206,5 mg/L; Dosagem: 4 g/L; pH: 4; T = 50 °C; Agitação: 150 RPM; Tempo: 24 h	Ácido ciclohexanocarboxílico	FTIR	q = 114,77 mg/g
				Ácido valérico	FTIR	q = 53,85 mg/g
				Ácido ciclohexanoacético	FTIR	q = 122,33 mg/g
			Experimentos em batelada: Ci = 206,5 mg/L; Dosagem: 4 g/L; pH: 5; T = 25 °C; Agitação: 150 RPM; Tempo: 48 h	Água produzida real	TOG (Analisador de óleo Horiba)	q = 15,33 mg/L
2023	MEDEIROS, CHELME-AYALA, <i>et al.</i> (2023b)	Material de mistura de turfa (PT) e areias fluviais do pleitosceno (PF-1 e PF-2)	Experimentos em batelada: Ci = 20 - 100 mg/L; Dosagem: 500 g/L (PF-1), 300 g/L (PF-2), 3 ou 5 g/L (PT); pH: 8,5; T = 20 °C; Agitação: 200 RPM; Tempo: 2 dias (PT), 3 e 6 dias (PF-1 e PF2)	Ácido decanoico	LC-MS	PT: q = 16,8 mg/g; PF-1: q = 0,143 mg/g; PF-2: q = 0,5 mg/g
			Experimentos em batelada: Ci = 46,3 mg/L; Dosagem: 5 ou 50 g/L (PT), 500 g/L (PF-1), 100 g/L (PF-2); T = 20 °C; Agitação: 200 RPM; Tempo: 2 dias (PT), 6 dias (PF-1 e PF-2)	Ácido 5-fenil valérico		PT: q = 10 mg/g; PF-1: q = 0,0813 mg/g; PF-2: q = 0,476 mg/g
				Água produzida do processamento de areias betuminosas	UPLC-QTOF-MS	PT: q = 1,9 mg/g; PF-1: q = 0,0362 mg/g; PF-2: q = 0,127 mg/g
2023	STRONG, NAZARI, <i>et al.</i> (2023)	Carvão ativado de coque de petróleo	Experimentos em batelada: Ci = 40 mg/L; Dosagem: 5 g/L; pH: 8; Agitação: 200 RPM; Tempo: 24 h	Ácido difenilacético Ácido ciclohexanoacético Ácido heptanoico	TOC	q = 62 mg/g q = 23 mg/g q = 27 mg/g

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025 (Continuação).

Ano	Referência	Adsorvente	Condições operacionais	Composto adsorvido	Método analítico	Resultados
2023	MEDEIROS, CHELME-AYALA, <i>et al.</i> (2023a)	Biochar de lodo de tratamento de águas residuárias	Experimentos em batelada: Ci = 61,8 mg/L; Dosagem: 2 g/L; pH: 8,5; T = 20 °C; Agitação: 200 RPM; Tempo: 24 h	Água produzida do processamento de areias betuminosas	UPLC-QTOF-MS	q = 2,3 mg/g; R = 7%
		Biochar de lodo de tratamento de águas residuárias ativado com ZnCl ₂	Experimentos em batelada: Ci(O ₂ -NA): 40,4 mg/L; Dosagem: 0,25 - 2,5 g/L; pH: 8,5; T = 20 °C; Agitação: 200 RPM; Tempo: 24 h			q = 26,6 mg/g; R = 82%
2022	MIGLIORIN, FRANCO, <i>et al.</i> (2022)	Zeólita mesoporosa	Experimentos em batelada: Ci = 500 mg/L; Dosagem: 1 - 5 g/L; T = 25 °C; pH: 3,2 a 8,8; Agitação: 150 RPM; Tempo: 1 h	Ácido ciclohexanocarboxílico	UV-Vis	pH 4 e Dosagem 3 g/L: q = 195 mg/g
			Experimentos em batelada: Dosagem: 1 - 11 g/L; T = 25 °C; pH: 6,42; Agitação: 150 RPM; Tempo: 50 min	Água produzida real		Dosagem 7 g/L: R = 92%
2021	LOPES, SILVA, <i>et al.</i> (2022)	Carvão ativado de osso de boi	Experimentos em batelada: Ci = 1000 mg/L; Dosagem: 1,67 g/L; T = 30 °C; Agitação: 145 RPM; Tempo: 6 h Experimentos em coluna: Ci = 2000 mg/L; Massa de adsorvente: 1 g; Altura do leito: 2,4 cm; Vazão: 2 - 12 mL/min; T = 30 °C	Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico	Titulação ácido-base com NaOH	q = 496,39 mg/g q = 316,62 mg/g

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025 (Continuação).

Ano	Referência	Adsorvente	Condições operacionais	Composto adsorvido	Método analítico	Resultados
2021	HENDGES, COSTA, <i>et al.</i> (2021)	Adsorventes comerciais: L 493, MN 202, MN 102, MN 502, CuY2, CuY1, MS 514, MS 522, BDF, MS, PS, BFS, RS	Experimentos em batelada: Ci = 500 mg/L, 100 g/L NaCl; Dosagem: 4 g/L; T = 50 °C; pH: 4 e 8; Agitação: 150 RPM; Tempo: 24 h	Ácido ciclohexanocarboxílico	FTIR	pH 4; MN 202: q = 100 mg/g; R = 88%
2020	MÔNACO, FERREIRA, <i>et al.</i> (2020)	Carvão ativado de casca de <i>O. phalerata</i>	Experimentos em batelada: Ci = 1000 mg/L; Dosagem: 0,067 - 2,67 g/L; T = 25 °C; Agitação: 150 RPM; Tempo: 1 h	Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico	Titulação ácido-base com NaOH	q = 417 mg/g; R = 37%
2020	SINGH, NAIK, <i>et al.</i> (2020)	Biochar de palha de arroz	Experimentos em coluna: Ci = 100 mg/L; Massa de adsorvente: 100 mg; pH: 3,6	Ácido benzoico	UV-Vis	q = 7,97 mg/g
		Biochar de bagaço				q = 1,98 mg/g
		Biochar de madeira de eucalipto				q = 1,31 mg/g
		Biochar de palha de arroz	Experimentos em batelada: Ci = 5 - 40 mg/L; Dosagem: 2 g/L; pH: 2; T = 288 - 318 K; Agitação: 120 RPM; Tempo: 4 h			T = 308 K: q = 7,1 mg/L
		Biochar de palha de arroz	Experimentos em coluna: Ci = 70 mg/L; V = 5 mL; Massa de adsorvente: 100 mg; pH: 2			Mistura comercial de ácidos naftênicos
Carvão ativado	R = 68,2% q = 10,39 mg/g					

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025 (Continuação).

Ano	Referência	Adsorvente	Condições operacionais	Composto adsorvido	Método analítico	Resultados
2019	NIASAR, DAS, <i>et al.</i> (2019)	Carvão ativado de coque de petróleo	Experimentos em batelada: Ci = 40 mg/L; T = 23 °C; pH = 6; Agitação: 170 RPM; Tempo: 48 h	Ácido 2-naftoico Ácido difenilacético Ácido ciclohexanopentanoico	HPLC UV-Vis	q = 451 mg/g q = 362 mg/g q = 320 mg/g
2018	ISLAM, MCPHEDRAN, <i>et al.</i> (2018)	Carvão ativado granular	Experimentos em batelada: Ci = 19,15 mg/L; Dosagem: 0,05 - 2 g/L; T = 21 °C; Tempo: 24 h	Água produzida do processamento de areias betuminosas	UPLC-TOFMS	Dosagem 0,05 g/L: q = 68,8 mg/g, R = 18%; Dosagem 2 g/L: q = 9,5 mg/g, R = 99%
2016	SAMRAT ALAM, COSSIO, <i>et al.</i> (2016)	Biochar	Experimentos em batelada: Ci = 0 - 12,5 mg/L; Dosagem: 10 e 20 g/L; pH: 8,65; Agitação: 60 RPM; Tempo: 24 h	Ácido láurico	QTRAP-MRM	Dosagem 10 g/L: 44%; Dosagem 20 g/L: R = 98%
				Ácido 1-metilciclohexanocarboxílico		Dosagem 10 g/L: R = 18%
		Coque de petróleo		Ácido láurico		Dosagem 10 g/L: R = 9%; Dosagem 20 g/L: R = 65%
				Ácido 1-metilciclohexanocarboxílico		Dosagem 10 g/L: R = 2,5%
		Biochar e coque de petróleo		Ácido láurico		Dosagem 10 g/L: R = 68%; Dosagem 20 g/L: R = 96%
				Ácido 1-metilciclohexanocarboxílico		Dosagem 10 g/L: R = 7%

Tabela 14. Trabalhos sobre a adsorção de ácidos naftênicos entre os anos de 2015 e 2025 (Continuação).

Ano	Referência	Adsorvente	Condições operacionais	Composto adsorvido	Método analítico	Resultados
2016	NIASAR, LI, <i>et al.</i> (2016)	Carvão ativado vegetal	Experimentos em batelada: Ci = 40 mg/L de cada ácido; Dosagem: 0,4 g/L; T = 23 °C; pH: 4 e 8; Agitação: 170 RPM; Tempo: 48 h	Ácido 2-naftoico	HPLC	pH 4: q = 305 mg/g; pH 8: q = 182 mg/g
		Carvão ativado de coque de petróleo	Experimentos em batelada: Ci = 40 mg/L de cada ácido; Dosagem: 0,4 g/L; T = 23 °C; pH: 4 e 8; Agitação: 170 RPM; Tempo: 48 h	Ácido difenilacético		pH 4: q = 300 mg/g; pH 8: q = 142 mg/g
				Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico		pH4: q = 430 mg/g; pH 8: q = 300 mg/g
				Ácido 2-naftoico	pH 4: q = 776 mg/g; pH 8: q = 360 mg/g	
				Ácido difenilacético	HPLC	pH 4: q = 624 mg/g; pH 8: q = 260 mg/g
				Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico		pH 4: q = 566 mg/g; pH 8: q = 399 mg/g
		Carvão ativado vegetal e carvão ativado de coque de petróleo	Experimentos em batelada: Dosagem: 0,4 g/L; T = 23 °C; pH: 2 - 8,57; Agitação: 170 RPM; Tempo: 48 h	Compostos orgânicos dissolvidos de água produzida do processamento de areias betuminosas	TOC	pH 2: R= 85%, pH 3,5: R = 99%; pH 4,55: R = 95%; pH 5,5: R = 85%; pH 6,15: R = 80%; pH 8: R = 50%; pH 8,57: R = 50%
2015	MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, <i>et al.</i> (2015)	Carvão ativado granular	Experimentos em batelada: Ci = 40 mg/L de cada ácido; Dosagem: 0,057 - 0,580 g/L; T = 23 °C; pH = 4, 7, 8 e 9; Agitação: 170 RPM; Tempo: 48 h	Ácido 2-naftoico Ácido difenilacético Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico Ácido 2-naftoico, Ácido difenilacético e Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico	UV-Vis/HPLC	pH 4: q = 357,9 mg/g pH 4: q = 317,7 mg/g pH 4: q = 452,6 mg/g pH 4: q = 326 mg/g; pH 8: q = 324 mg/g

Vários fatores podem influenciar a remoção de ácidos naftênicos da água produzida por adsorção, como o pH, dosagem de adsorvente e temperatura. Com relação ao pH, o melhor desempenho de adsorção pode ocorrer em diferentes pH, dependendo das características do ácido a ser removido e dos grupos ativos presentes no adsorvente. Por exemplo, VIEIRA, FUHR, *et al.* (2024) estudaram a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico com um polímero reticulado a partir de borra de café, em diferentes pH. Os autores observaram que o melhor desempenho ocorreu em pH próximo ao pKa do ácido, quando ele se encontra tanto na forma protonada quanto desprotonada. Nesse caso, o ácido interage com os diferentes sítios ativos do adsorvente, o que faz com que a adsorção seja mais eficiente. Por outro lado, vários autores observaram que a adsorção ocorre de forma mais eficiente em pH menor que o pKa do ácido naftênico, quando ele se encontra protonado e possui menor afinidade com o solvente, interagindo com o adsorvente por interações hidrofóbicas (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021, MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015, MIGLIORIN, FRANCO, *et al.*, 2022, NIASAR, LI, *et al.*, 2016).

Com relação a dosagem de adsorvente, é esperado que uma maior quantidade de adsorvente apresente uma maior remoção de contaminante da água produzida. Esse comportamento foi observado, por exemplo, por MEDEIROS, CHELME-AYALA, *et al.* (2023a), SAMRAT ALAM, COSSIO, *et al.* (2016) e ISLAM, MCPHEDRAN, *et al.* (2018). Por outro lado, MIGLIORIN, FRANCO, *et al.* (2022), que estudaram a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico com uma zeólita mesoporosa, observaram que, dentro da faixa estudada, a maior adsorção ocorreu utilizando uma dosagem intermediária de adsorvente. Isso pode acontecer, por exemplo, pela aglomeração do adsorvente, diminuindo sua área superficial e número de sítios ativos disponíveis para a adsorção. Além disso, os mesmos autores observaram que para o tratamento da água produzida real foi necessária uma maior dosagem de adsorvente para a obtenção de um desempenho semelhante ao verificado para a água produzida sintética.

A temperatura é outro fator importante no processo de adsorção. Dependendo do tipo de mecanismo envolvido no processo, o aumento da temperatura pode influenciar positiva ou negativamente o desempenho de adsorção. Por exemplo, VIEIRA, FUHR, *et al.* (2024) observaram que a melhor condição para a adsorção de ácido ciclohexanoacético foi a menor temperatura testada, 25 °C. Por outro lado, SINGH, NAIK, *et al.* (2020)

estudaram a adsorção de ácido benzoico na faixa de temperaturas entre 15 e 45 °C e obtiveram o melhor desempenho a 35 °C.

Além desses parâmetros, o tipo de contaminante presente também pode influenciar o desempenho de adsorção. Por exemplo, COSTA LOUZADA, WESCHENFELDER, *et al.*, (2023) observaram que ácidos naftênicos com estruturas semelhantes (ácido ciclohexanocarboxílico e ácido ciclohexanoacético) resultaram em uma capacidade de adsorção semelhante, enquanto um ácido naftênico com cadeia linear com menor número de carbonos (ácido valérico) apresentou uma menor capacidade de adsorção. De forma semelhante, STRONG, NAZARI, *et al.* (2023) observaram que a presença de anel aromático na estrutura do ácido naftênico (ácido difenilacético) pode resultar em capacidades de adsorção distintas daquelas apresentadas por ácidos que não apresentam insaturações em sua estrutura (ácido ciclohexanocarboxílico e ácido heptanoico).

Com relação com tipo de adsorvente, sua seleção e o desenvolvimento de novos materiais capazes de remover o óleo disperso e dissolvido da água produzida de forma eficiente também são importantes e dependem de diversos fatores, como a disponibilidade e o custo do material. Parâmetros a serem considerados na escolha do material adsorvente em potencial incluem a sua área superficial, densidade de cargas superficiais, capacidade de adsorção, estabilidade térmica e mecânica. Além disso, é importante que esses materiais sejam capazes de adsorver seletivamente o composto desejado e que possam ser reutilizados em novos ciclos de tratamento. Parâmetros importantes, no caso da remoção do óleo da água, incluem também a hidrofobicidade da estrutura dos adsorventes, além da presença de porosidade e tamanho de poros adequados (KAYVANI FARD, RHADFI, *et al.*, 2016).

Recentemente, nanopartículas têm sido estudadas e consideradas uma nova tecnologia com aplicação potencial em várias áreas. No tratamento da água produzida, nanoadsorventes podem ser utilizados de forma efetiva, especialmente quando outras técnicas não são eficientes (FRANCO, MARTÍNEZ, *et al.*, 2014). No nível da nanoescala, materiais apresentam propriedades diferenciadas, quando comparadas às propriedades do mesmo material na macroescala. Com a diminuição do tamanho das partículas, há um aumento em sua área específica e reatividade. Assim, materiais nanoestruturados apresentam, em geral, uma capacidade de adsorção de compostos orgânicos consideravelmente maior do que adsorventes como carvão ativado granulado

ou em pó (GEHRKE, GEISER, *et al.*, 2015, KUMAR, AHLAWAT, *et al.*, 2014). Dessa forma, a adsorção, um processo tradicional de tratamento, pode ser empregada em tecnologias inovadoras, utilizando nanomateriais como adsorventes, com o objetivo de desenvolver um novo método de tratamento para a água produzida.

Vários tipos de nanomateriais podem ser utilizados com esse propósito, como nanopartículas metálicas, magnéticas, de óxidos metálicos e mistos, poliméricas, cerâmicas, a base de carbono, nanoargilas e nanofibras (LIANG, ESMAEILI, 2021). Independentemente do tipo de nanomaterial, algumas características são desejáveis para uma melhor interação com o óleo e, conseqüentemente, sua remoção. Essas características incluem uma elevada superfície específica, cargas superficiais e hidrofobicidade. Além disso, corrugações e estruturas “tipo cabelo” na superfície podem promover a interação com o óleo por meio de forças capilares, aumentando, assim, a capacidade de adsorção (GOH, ONG, *et al.*, 2019).

Uma vantagem da utilização de nanoadsorventes, é que esses materiais podem ter a sua superfície modificada de forma a permitir a adsorção seletiva de um determinado contaminante (LIANG, ESMAEILI, 2021, SAIKIA, GOGOI, *et al.*, 2019). Além disso, os contaminantes, uma vez adsorvidos, podem ser posteriormente dessorvidos, por meio de modulações de temperatura e pH, por exemplo. A dessorção dos contaminantes torna possível a reutilização dos nanoadsorventes, reduzindo o custo do tratamento (SAIKIA, GOGOI, *et al.*, 2019).

4.2 Materiais e métodos

As metodologias de preparo e caracterização das soluções de água produzida sintética utilizadas neste trabalho serão apresentadas a seguir. Será abordada, também, a metodologia empregada nos testes de adsorção.

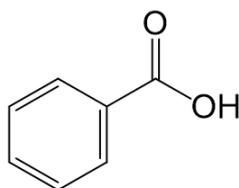
4.2.1 Metodologias de preparo e caracterização da água produzida sintética

A avaliação do desempenho de adsorção dos nanoadsorventes produzidos neste trabalho foi realizada utilizando soluções de água produzida sintética contendo um modelo de ácido naftênico ou uma mistura de ácidos naftênicos. A metodologia de preparo dessas soluções e sua caracterização com relação à concentração de ácidos é

descrita a seguir para o caso da água produzida sintética contendo ácido benzoico e uma mistura de ácidos naftênicos. Também foi preparada uma água produzida sintética contendo ácido ciclohexanoacético como modelo, que foi utilizada nos estudos exploratórios de adsorção (Apêndice B) e cujo preparo e caracterização são descritos no Apêndice A.

4.2.1.1 Preparo das soluções de água produzida unicomponente

O preparo das soluções sintéticas de água produzida foi realizado de acordo com o procedimento proposto por DE CARVALHO NETO, VIVIANI, *et al.* (2022). Inicialmente, foi preparada uma solução com apenas um componente ácido, utilizando o ácido benzoico como modelo de ácido naftênico (Figura 36). Este ácido foi escolhido por possuir uma estrutura química simples, com um pequeno número de carbonos e elevada solubilidade em água. Além disso, este ácido é considerado como um dos mais recalcitrantes presentes na água produzida, sendo demandado o estudo de técnicas eficientes para sua remoção (BERGFORS, HUYNH, *et al.*, 2021, FRANKEL, BHUIYAN, *et al.*, 2016). Para o seu preparo, foram utilizados os seguintes materiais: ácido benzoico ($C_6H_5COOH \geq 99,5\%$, Sigma Aldrich), cloreto de sódio (NaCl, grau PA, Isofar) e hidróxido de sódio (NaOH, micropérolas, grau PA, Vetec).



ácido benzoico

Figura 36. Estrutura química do ácido benzoico.

Em um balão volumétrico de 1 L, foi preparada uma matriz salina de pH alcalino, utilizando 100 g de cloreto de sódio e 2 g de hidróxido de sódio. O volume do balão foi completado com água deionizada, de forma a se obter uma solução de 100 g/L de NaCl e 0,05 mol/L de NaOH. Em seguida, a solução foi transferida para um frasco de vidro e submetida a agitação magnética. Após isso, foi adicionada uma certa quantidade de ácido benzoico de forma a obter a concentração de ácido desejada. O sistema foi mantido sob

agitação magnética por 72 h, para garantir a completa solubilização e homogeneização do ácido. As soluções preparadas foram armazenadas sob refrigeração.

4.2.1.1.1 Preparo da solução de água produzida sintética multicomponente

O preparo da solução de água produzida sintética multicomponente foi realizado seguindo metodologia experimental adaptada de IRANMANESH, HARDING, *et al.* (2014) e PESSOA (2022). Foi utilizada uma mistura de ácidos naftênicos comercial derivada do petróleo, com objetivo de se obter uma solução sintética com composição mais próxima da real. A metodologia experimental empregada foi escolhida de forma a minimizar a presença de compostos orgânicos dispersos na água produzida. Assim, os ácidos naftênicos se encontraram dissolvidos na água produzida sintética, na forma de WSO. Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido naftênico (naphthenic acid, Sigma Aldrich), cloreto de sódio (NaCl, grau PA, Isofar) e hidróxido de sódio (NaOH, micropérolas, grau PA, Vetec).

Inicialmente, foi preparada uma matriz salina com as mesmas concentrações utilizadas nas soluções de água produzida sintética unicomponente, 100 g/L de cloreto de sódio e 0,05 mol/L de hidróxido de sódio, em balão volumétrico de 500 mL. Esta solução foi transferida para um bécher, onde foram adicionados 814 μ L da mistura comercial de ácidos naftênicos. O sistema foi submetido a sonicação com potência de 595 W durante 30 minutos. A seguir, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde foi mantida em repouso por 24 h e filtrada em papel de filtro faixa azul (8 μ m) para separação da fração dispersa. A solução foi, então, armazenada sob refrigeração até o momento de sua utilização.

4.2.1.1.2 Caracterização das soluções de água produzida

A quantificação dos ácidos naftênicos presentes na água produzida sintética contendo ácido benzoico foi realizada por espectroscopia UV. Para a mistura de ácidos naftênicos comercial e para o ácido ciclohexanoacético, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) como método de quantificação.

Caracterização da água produzida sintética por UV

A caracterização da água produzida por espectroscopia UV foi realizada para as amostras contendo ácido benzoico, por se tratar de um ácido que absorve luz no espectro UV (GUO, HE, *et al.*, 2012). Os demais ácidos naftênicos utilizados neste trabalho (ácido ciclohexanoacético e mistura de ácidos naftênicos) não puderam ser analisados por esta técnica e foram caracterizados apenas pelo método descrito no Apêndice A e a seguir, pelo método de FTIR. Para a caracterização por UV, foram utilizados os seguintes reagentes: ácido clorídrico (HCl, grau PA, 37%, Neon), cloreto de sódio (NaCl, grau PA, Isofar) e hidróxido de sódio (NaOH, micropérolas, grau PA, Vetec).

O formato do espectro UV do ácido benzoico é alterado de acordo com o pH da solução (GUO, HE, *et al.*, 2012, KARIMOVA, LUO, *et al.*, 2020). Por isso, é importante que o pH de todas as amostras esteja ou acima ou abaixo do pKa do ácido benzoico para a análise. Para a padronização do procedimento, todas as amostras foram acidificadas até $\text{pH} < \text{pKa} = 4,2$, onde o ácido benzoico se encontra na forma protonada (GUO, HE, *et al.*, 2012, KARIMOVA, LUO, *et al.*, 2020). Além disso, foi necessário diluir as amostras para que se enquadrassem no limite de detecção do equipamento. Assim, o preparo das amostras para a análise por UV consistiu na mistura de 250 μL de amostra de água produzida sintética, 250 μL de HCl 2 mol/L e 8000 μL de matriz salina (100 g/L de NaCl e 0,05 mol/L de NaOH). Após o preparo, as amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de placas BioTek Epoch (Agilent), no Laboratório de Engenharia dos Fenômenos Interfaciais (LABEFIT – PEQ/COPPE/UFRJ).

Para a determinação da concentração das amostras, foi obtida uma curva de calibração de concentração, utilizando soluções de água produzida com concentrações conhecidas de ácido benzoico, entre 25 e 600 mg/L, preparadas seguindo a metodologia descrita no Item 4.2.1.1. A curva de calibração foi utilizada para correlacionar a absorvância da amostra com a sua concentração.

Caracterização da água produzida sintética por FTIR

A caracterização da água produzida sintética por meio de FTIR foi realizada de acordo com a metodologia proposta por DE CARVALHO NETO, VIVIANI, *et al.* (2022), que consiste na transferência dos ácidos da solução aquosa para um solvente orgânico, por meio de extração líquido-líquido e posterior análise dessa solução por

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Figura 37). Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido clorídrico (HCl, grau PA, 37%, Neon), n-heptano (C₇H₁₆, 99,5%, Isofar) e sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄, grau PA, Isofar).

Para o procedimento de extração líquido-líquido, 50 mL de água produzida tiveram seu pH ajustado em < 2 com uma solução de HCl, para favorecer a partição dos ácidos na fase orgânica. Após isso, a amostra foi transferida para um funil de separação, onde foram adicionados 3 mL de solvente orgânico (n-heptano) e prosseguiu-se a extração, com a coleta da fase orgânica. Esta etapa de extração foi repetida mais duas vezes, resultando em um volume total de fase orgânica de 9 mL. Em seguida, a fase orgânica foi submetida a filtração em funil com papel de filtro e sulfato de sódio anidro, com o objetivo de reter toda a umidade possivelmente presente na amostra, e coletada em um balão volumétrico de 10 mL. Por fim, o filtro foi lavado com o solvente orgânico, até completar o volume do balão. A solução orgânica obtida foi armazenada em recipiente vedado, ao abrigo de luz, até sua análise por FTIR.

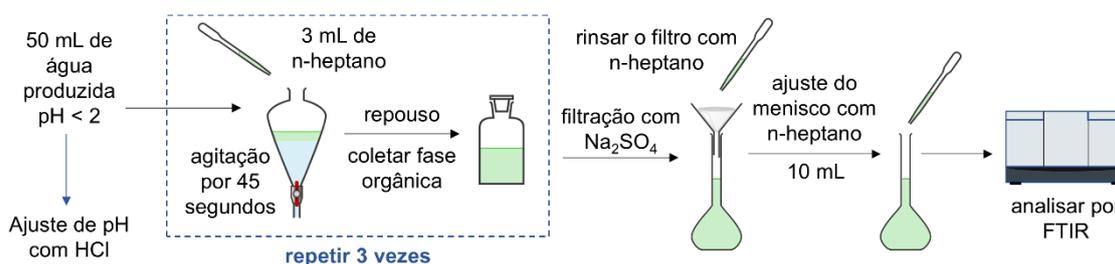


Figura 37. Representação esquemática da caracterização da água produzida por meio de extração dos ácidos naftênicos com n-heptano e posterior análise por FTIR.

As amostras contendo ácidos naftênicos foram analisadas em um Espectrômetro Nicolet™ iS50 FTIR (Thermo Scientific), com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, no Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) ou em um Espectrofotômetro IR-Tracer 100 (Shimadzu), também com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, no Laboratório de Engenharia dos Fenômenos Interfaciais (LABEFIT – PEQ/COPPE/UFRJ).

Para a quantificação dos ácidos naftênicos presentes na solução de água produzida sintética multicomponente, uma curva de calibração foi preparada pela dissolução de uma certa quantidade de ácido ciclohexanoacético em n-heptano. Nesse caso, o ácido

ciclohexanoacético foi utilizado como modelo para a confecção da curva de calibração. Essa solução foi diluída de forma a se obter diferentes concentrações de ácidos. As soluções de concentrações conhecidas foram analisadas por FTIR e a curva de calibração foi obtida para a correlação entre a absorbância da amostra e a sua concentração.

4.2.2 Testes de desempenho de adsorção

Diversos testes podem ser utilizados para a avaliação dos nanoadsorventes com relação ao seu desempenho de adsorção, como capacidade de adsorção, testes termodinâmicos e cinéticos. Em conjunto, esses testes são capazes de determinar não só a possibilidade da utilização desse material como adsorvente, mas também determinar os fenômenos envolvidos nesse processo (SOBOLČIAK, POPELKA, *et al.*, 2021, TRAN, YOU, *et al.*, 2017). A seguir, são descritas as metodologias empregadas nos testes de adsorção deste trabalho.

4.2.2.1 Estudos exploratórios: seleção dos adsorventes e condições experimentais

Foram realizados experimentos exploratórios com o objetivo de selecionar os nanoadsorventes a serem utilizados nos testes de desempenho de adsorção, bem como as condições experimentais a serem utilizadas. Nesta etapa, foi utilizado o ácido ciclohexanoacético ou o ácido benzoico como modelo de ácido naftênico a ser removido por adsorção.

Para a avaliação da capacidade de adsorção (Figura 38), foi utilizada uma solução de água produzida sintética de concentração inicial de ácido naftênico conhecida. Os testes de adsorção foram realizados em uma incubadora shaker (NT-712, Nova Técnica), com controle de agitação e temperatura. Nesta etapa do trabalho, foram testados todos os nanoadsorventes sintetizados.

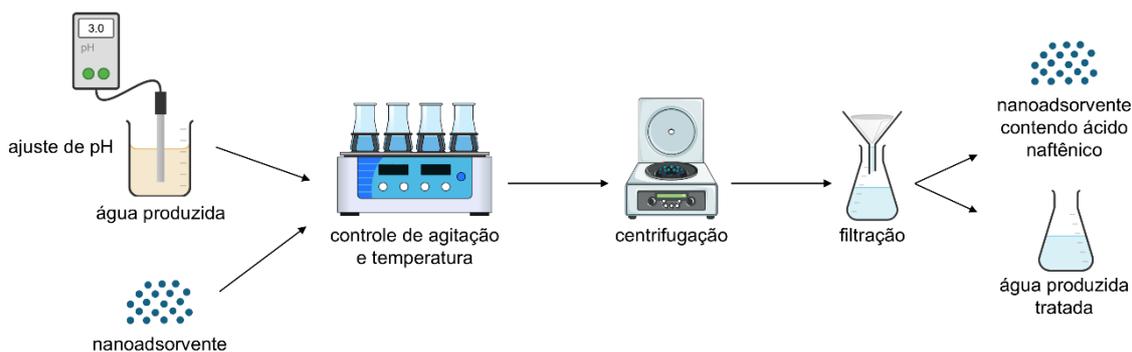


Figura 38. Representação esquemática da metodologia dos testes de adsorção.

Inicialmente, 50 mL da solução de água produzida sintética com concentração inicial conhecida tiveram seu pH ajustado até o valor do teste utilizando soluções de HCl. A seguir, a solução foi transferida para um Erlenmeyer e ambientada a uma temperatura predeterminada, sob agitação a 180 RPM, na incubadora shaker. Quando a temperatura foi estabilizada, o teste de capacidade de adsorção foi iniciado pela adição de uma certa massa de nanoadsorvente. O sistema foi, então, mantido sob agitação pelo tempo determinado para o teste. Ao final deste período, foi realizada a separação do líquido e do adsorvente, por centrifugação a 8000 RPM durante 10 min. Para garantir a completa separação, a solução sem nanopartículas visíveis foi filtrada utilizando papel de filtro faixa branca para dentro de um frasco de vidro, onde foi armazenada, sob refrigeração. A caracterização da concentração das amostras contendo ácido ciclohexanoacético foi realizada por FTIR e das amostras contendo ácido benzoico foi realizada por UV.

Após a definição dos parâmetros para os testes de adsorção, foi realizado um experimento de validação da metodologia, sem a presença de nanopartículas e outro sem a presença de ácidos naftênicos. O ácido benzoico também foi utilizado como modelo de ácido naftênico nos experimentos subsequentes, pela maior facilidade de determinação de sua concentração, em comparação com o ácido ciclohexanoacético.

4.2.2.2 Avaliação da influência da temperatura e do pH no processo de adsorção

A influência da temperatura e do pH no processo de adsorção foi avaliada por meio de planejamento experimental. Foi utilizado um Planejamento Experimental Fatorial Completo 3^2 com triplicata no ponto central (MONTGOMERY, 2001). Nesta etapa, foi utilizado o ácido benzoico como modelo de ácido naftênico, em uma

concentração inicial de 250 mg/L. A nanopartícula escolhida para este teste foi a mSiO₂ e foi utilizada uma massa de 200 mg do nanoadsorvente. O tempo do experimento foi definido como 24 h. As variáveis de entrada do problema (variáveis independentes) foram a temperatura e o pH, definidos de acordo com a Tabela 15, enquanto que a variável de saída (variável dependente) foi a absorvância da amostra após a adsorção.

Tabela 15. Especificação dos valores das variáveis de entrada do Planejamento Experimental. As variáveis são normalizadas nos níveis -1, 0 e +1.

Variável de entrada	-1	0	+1
T (°C)	30	45	60
pH	3	5,5	8

A Tabela 16 mostra os experimentos planejados, de acordo com as variáveis de entrada (VE) normalizadas e reais.

Tabela 16. Planejamento Experimental Fatorial Completo 3².

Experimento	VE normalizadas		VE reais	
	T	pH	T (°C)	pH
1	-1	-1	30	3
2	-1	0	30	5,5
3	-1	1	30	8
4	1	-1	60	3
5	1	0	60	5,5
6	1	1	60	8
7	0	-1	45	3
8	0	0	45	5,5
9	0	1	45	8
10	0	0	45	5,5
11	0	0	45	5,5

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram submetidos à análise estatística, no software Statistica 12. Na análise estatística, foi assumida uma distribuição normal de probabilidades e um intervalo de confiança de 95%. Os erros foram avaliados no ponto central, único ponto onde foram realizadas réplicas.

Um modelo empírico (Equação 33) foi utilizado no procedimento de estimação de parâmetros, com o objetivo de descrever matematicamente os efeitos das variáveis

avaliadas no planejamento experimental. O procedimento de estimação foi realizado por meio do método de Hooke-Jeeves e Quase-Newton para minimização da função objetivo (mínimos quadrados). Os modelos obtidos ao final do procedimento levam em consideração apenas os parâmetros significativos dentro do intervalo de confiança utilizado. Na equação do modelo, a_i são os parâmetros do modelo referentes aos efeitos principais, b_{ij} são os parâmetros do modelo referentes aos efeitos secundários, z_i e z_j são as variáveis independentes e y^c é a variável resposta (PINTO, SCHWAAB, 2007).

$$y^c = a_0 + \sum_{i=1}^{NX} a_i z_i + \sum_{i=1}^{NX-1} \sum_{j=i+1}^{NX} b_{ij} z_i z_j \quad (33)$$

4.2.2.3 Estudos cinético e termodinâmico

Estudos cinéticos e termodinâmicos foram realizados nas melhores condições encontradas durante o planejamento experimental, utilizando o ácido benzoico como modelo de ácido naftênico e o nanoadsorvente mSiO₂.

O estudo cinético foi realizado com o objetivo de definir o tempo necessário para que o processo de adsorção atingisse o equilíbrio, bem como identificar quais as etapas limitantes no processo (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, TRAN, YOU, *et al.*, 2017). O procedimento experimental para este teste seguiu a mesma metodologia definida no Item 4.2.2.1, com a variação do tempo do experimento entre 1 min e 24 h. Nestes testes, as seguintes condições experimentais foram mantidas: concentração inicial de ácido benzoico de 250 mg/L, 200 mg de nanoadsorvente, 30 °C, pH 3.

O estudo termodinâmico teve como objetivo a obtenção de informações acerca do processo de adsorção e de seus mecanismos. A partir deste estudo, também foram obtidos os parâmetros termodinâmicos ΔG_{ads} , ΔH_{ads} e ΔS_{ads} , que permitem a determinação da natureza do processo de adsorção e sua espontaneidade (LIMA, VIDAL, *et al.*, 2014, RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020). Neste caso, o procedimento experimental seguiu a metodologia definida no Item 4.2.2.1, com a variação da concentração inicial de ácido benzoico entre 25 e 500 mg/L e o tempo de 1 h, determinado a partir dos estudos cinético. As demais condições experimentais foram: 200 mg de nanoadsorvente, 30 °C, pH 3.

4.2.2.4 Desempenho de adsorção multicomponente

A adsorção de ácidos naftênicos de uma solução sintética multicomponente foi realizado com o objetivo de avaliar um sistema mais próximo da água produzida real. Os experimentos foram realizados seguindo a mesma metodologia descrita no Item 4.2.2.1. Foram utilizadas as seguintes condições experimentais: concentração inicial de ácidos naftênicos de 178 mg/L, 200 mg de nanoadsorvente, 30 °C, pH 8, 1 h.

4.2.2.5 Avaliação da recuperação dos ácidos naftênicos após a adsorção

A recuperação do ácido benzoico após a adsorção foi avaliada por meio da dissolução do adsorvente em meio básico. A solução foi escolhida devido à alta solubilidade de nanopartículas de sílica em meio alcalino (SPITZMÜLLER, NITSCHKE, *et al.*, 2023). Foi realizada a dissolução de 50 mg de nanopartículas mSiO₂ saturadas com ácido benzoico em 3 mL de uma solução de NaOH 1 mol/L, sob agitação magnética. Após a completa solubilização, foi realizada a precipitação das nanopartículas, por meio da adição de 6 mL de ácido acético 1 mol/L. Em seguida, as fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação a 8000 rpm durante 10 min e a fase líquida teve a concentração de ácido benzoico avaliada por meio de análise UV.

4.3 Resultados e discussão

As curvas de calibração obtidas para a caracterização das soluções de água produzida sintética são apresentadas e discutidas a seguir. Também serão apresentados os resultados dos testes de adsorção e serão discutidos os mecanismos envolvidos nesse processo.

4.3.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração de concentrações do ácido benzoico, do ácido ciclohexanoacético e da mistura comercial de ácidos naftênicos foram obtidas para que pudessem ser utilizadas posteriormente na determinação da concentração de ácido na água produzida sintética após a adsorção. No caso do ácido benzoico, a quantificação se faz de forma direta via UV, utilizando a solução de água produzida sintética. Por outro

lado, a concentração de ácido ciclohexanoacético e da mistura de ácidos na água produzida não pode ser quantificada diretamente e, por isso, é necessária uma etapa de extração dos ácidos com solvente orgânico antes da quantificação por FTIR. A seguir, são apresentadas as curvas de calibração utilizadas neste trabalho para a quantificação do ácido benzoico e da mistura de ácidos naftênicos. A curva de calibração para o ácido ciclohexanoacético é apresentada no Apêndice A.

4.3.1.1 Curva de calibração do ácido benzoico

A curva de calibração de concentração da solução de água produzida sintética preparada com o ácido benzoico como modelo de ácido naftênico foi obtida utilizando a técnica de UV. Inicialmente, foi obtido o espectro UV de uma solução de água produzida contendo 500 mg/L de ácido benzoico em espectrofotômetro de placas. Foi necessária a diluição dessa solução e sua acidificação com solução de HCl 2 mol/L para a obtenção do espectro. A acidificação é importante pois o pH influencia o formato do espectro UV do ácido benzoico (GUO, HE, *et al.*, 2012). Dessa forma, de acordo com a padronização escolhida neste trabalho, é necessário que o pH da solução analisada esteja abaixo do pKa do ácido benzoico, e que esse ácido se encontre protonado no momento da análise. O espectro UV da solução de água produzida contendo ácido benzoico, em $\text{pH} < \text{pKa}$, é mostrada na Figura 39.

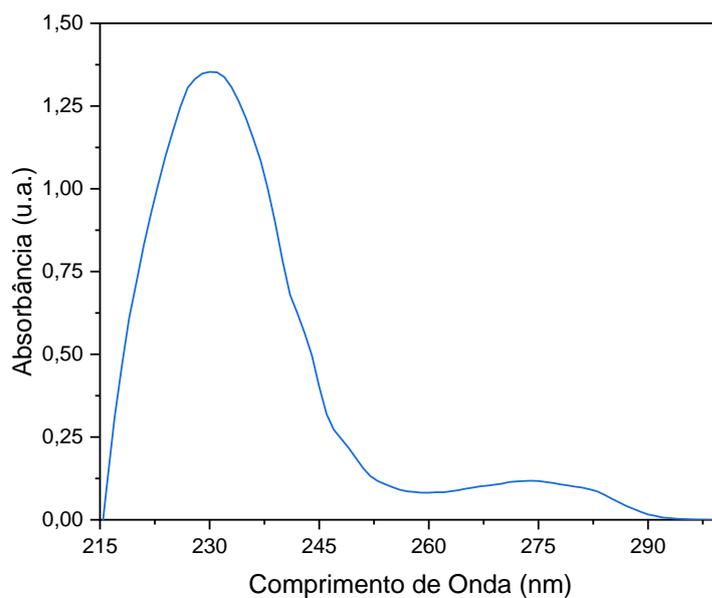


Figura 39. Espectro UV para o ácido benzoico presente na água produzida sintética na concentração de 500 mg/L, em $\text{pH} < \text{pKa}$.

De acordo com o espectro obtido, foi escolhido o comprimento de onda de 230 nm para a correlação da absorbância com a concentração de ácido. A absorbância de soluções de concentrações entre 25 e 600 mg/L de ácido benzoico foram obtidas para a confecção da curva de calibração. A curva de calibração de concentração do ácido benzoico é apresentada na Figura 40. A equação encontrada pelo ajuste linear foi: $y = 0,00257x$, onde y é a absorbância e x é a concentração. O ajuste teve coeficiente de correlação $R^2 = 0,9999$.

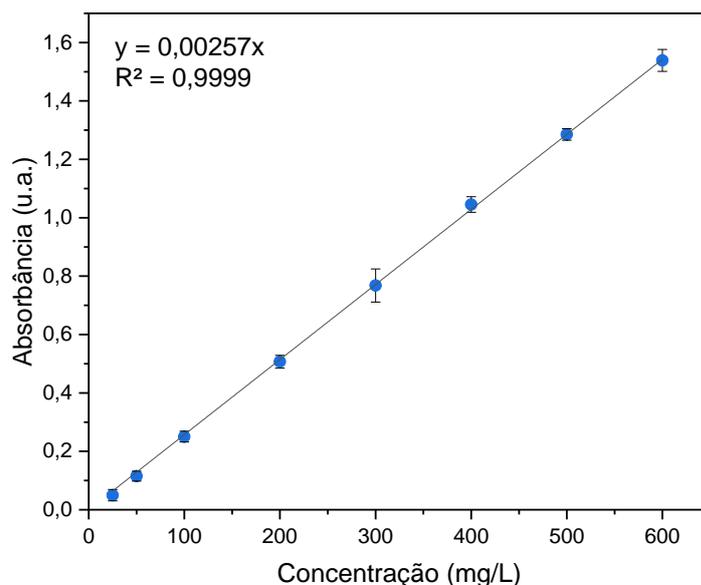


Figura 40. Curva de calibração de concentração do ácido benzoico via UV, no comprimento de onda de 230 nm.

4.3.1.2 Curva de calibração da mistura de ácidos naftênicos

A curva de calibração de concentração dos ácidos naftênicos presentes na mistura comercial foi obtida através da técnica de FTIR, após extração líquido-líquido utilizando n-heptano como solvente. A Figura 41 mostra o espectro de FTIR obtido para a água produzida sintética com mistura de ácidos naftênicos após a extração. Neste espectro, ambas as bandas características da carbonila são deslocadas para números de onda menores, em comparação com o espectro do ácido ciclohexanoacético (Apêndice A). Esse deslocamento pode ocorrer em ácidos que apresentam conjugação ou grupos aromáticos (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010). Assim, é provável que haja a presença não só de ácidos saturados, como também de ácidos com insaturações na mistura de ácidos naftênicos utilizada.

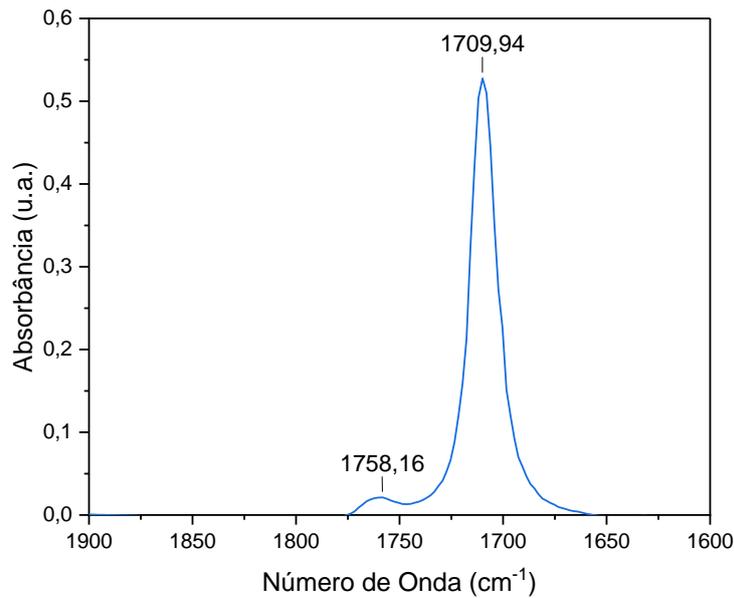


Figura 41. Espectro de FTIR entre os números de onda 1900 e 1600 cm^{-1} para a amostra de água produzida sintética contendo a mistura de ácidos naftênicos após extração líquido-líquido com n-heptano.

Como não é possível preparar soluções de concentração conhecida da mistura de ácidos naftênicos, por causa da metodologia de seu preparo, onde parte do ácido adicionado é perdido no procedimento, a curva de calibração da concentração da água produzida contendo a mistura de ácidos naftênicos não pôde ser preparada pela quantificação de soluções dessa mistura em água. Neste caso, foram utilizadas soluções de ácido ciclohexanoacético, um ácido modelo, dissolvido em n-heptano para a obtenção da curva de calibração, que é mostrada na Figura 42. A curva de calibração possui equação $y = 0,00317x$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,9987$.

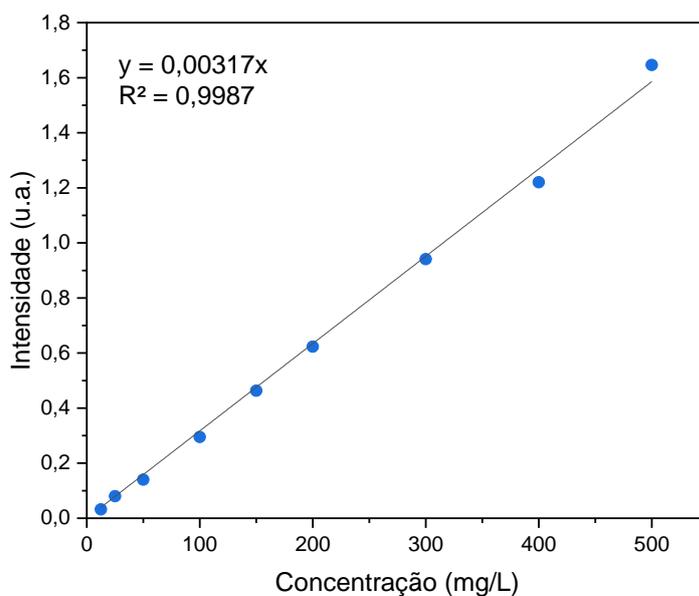


Figura 42. Curva de calibração de concentração da mistura de ácidos naftênicos via FTIR, no número de onda de, aproximadamente, 1710 cm^{-1} .

4.3.2 Estudos exploratórios: seleção dos adsorventes e condições experimentais

A etapa de estudos exploratórios foi realizada com o objetivo de determinar as condições experimentais apropriadas para os testes de adsorção e a definição do melhor adsorvente a ser utilizado nos testes. Nos experimentos iniciais, foi utilizado o ácido ciclohexanoacético como modelo de ácido naftênico na água produzida sintética. Esses experimentos foram utilizados para a definição da metodologia dos testes de adsorção e os resultados são apresentados no Apêndice B. A partir deles, foram definidas as condições para um teste de adsorção com ácido benzoico, utilizando todos os adsorventes sintetizados neste trabalho, com exceção da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

Em geral, o processo de adsorção é mais eficiente para moléculas orgânicas alifáticas do que para moléculas que contêm anéis aromáticos (SAMRAT ALAM, COSSIO, *et al.*, 2016). Dessa forma, o ácido benzoico é considerado um ácido recalcitrante, de difícil remoção em comparação com outros ácidos naftênicos (SINGH, NAIK, *et al.*, 2020). Por isso, o ácido benzoico foi escolhido para os demais experimentos deste trabalho com o objetivo de avaliar um cenário complexo. Assim, é esperado que os nanoadsorventes apresentem desempenho igual ou superior na adsorção de outros ácidos, em comparação aos resultados apresentados para o ácido benzoico. A Figura 43 e a Tabela 17 mostram os resultados do teste de adsorção com o ácido benzoico.

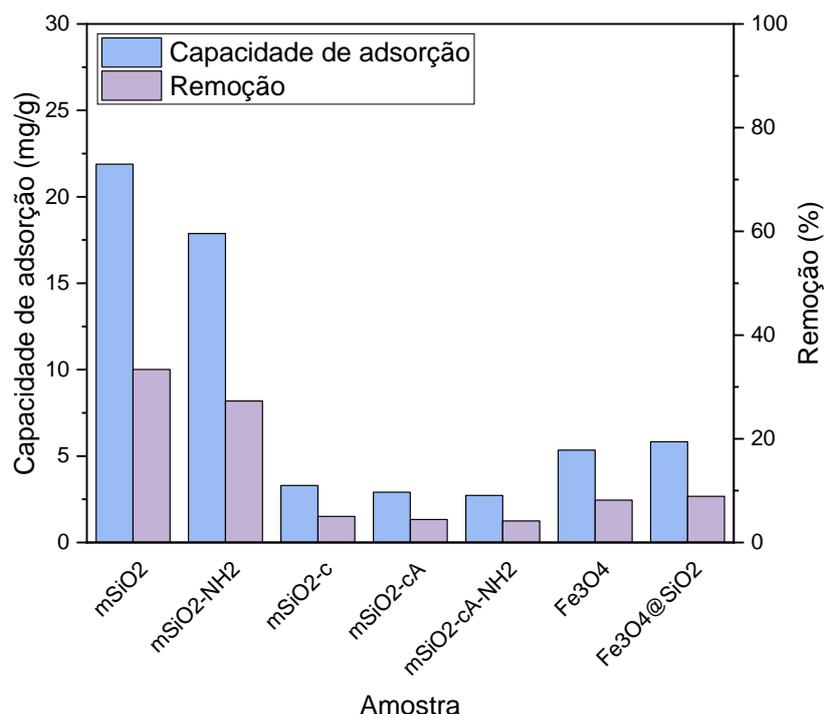


Figura 43. Resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de ácido benzoico obtidos no estudo exploratório com este ácido. Condições do experimento: $C_i = 262$ mg/L, $T = 30$ °C, pH 3, $V = 50$ mL, $m = 200$ mg, 24 h.

Tabela 17. Resultados de capacidade de adsorção, capacidade de adsorção por área e porcentagem de remoção de ácido benzoico obtidos no estudo exploratório com este ácido. Condições do experimento: $C_i = 262$ mg/L, $T = 30$ °C, pH 3, $V = 50$ mL, $m = 200$ mg, 24 h.

Amostra	q (mg/g)	R (%)	ASBET (m ² /g)	q/ASBET (mg/m ²)
mSiO ₂	21,9	33,4	30	0,7296
mSiO ₂ -NH ₂	17,9	27,3	33	0,5416
mSiO ₂ -c	3,3	5,0	835	0,0040
mSiO ₂ -cA	2,9	4,5	319	0,0091
mSiO ₂ -cA-NH ₂	2,7	4,2	118	0,0231
Fe ₃ O ₄	5,3	8,2	39	0,1371
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	5,8	8,9	115	0,0507

Os resultados foram semelhantes aos observados por outros autores para adsorção de ácido benzoico e outros ácidos naftênicos. Por exemplo, SINGH, NAIK, *et al.* (2020) estudaram a adsorção de ácido benzoico utilizando diferentes tipos de biocarvões. Em seus experimentos em batelada (35 °C, pH 2, $d = 2$ g/L, $C_i = 40$ mg/L), os autores obtiveram uma capacidade de adsorção de ácido benzoico de 7,9 mg/g. STRONG, NAZARI, *et al.* (2023) utilizaram carvão ativado de coque de petróleo na adsorção de

ácido ciclohexanoacético (pH 8, d = 5 g/L, Ci = 40 mg/L) e obtiveram uma capacidade de adsorção de 23 mg/g. Outros autores também obtiveram resultados semelhantes na adsorção de diferentes ácidos naftênicos (IRANMANESH, HARDING, *et al.*, 2014, MEDEIROS, CHELME-AYALA, *et al.*, 2023a).

Apesar da baixa área específica apresentada pelas amostras mSiO₂ e mSiO₂-NH₂, seu desempenho na adsorção do ácido benzoico foi superior às demais nanopartículas. Estas amostras apresentaram uma remoção por área elevada, significativamente maior do que as demais amostras, de 0,7296 e 0,5416 mg/m², respectivamente.

A nanopartícula Fe₃O₄@SiO₂, que apresentou melhor desempenho dentre as amostras testadas na adsorção do ácido ciclohexanoacético, também apresentou os melhores valores de capacidade de adsorção (5,8 mg/g) e porcentagem de remoção (8,9%) para o ácido benzoico, quando excluídas as amostras mSiO₂ e mSiO₂-NH₂, que não foram avaliadas para o primeiro ácido. Este resultado auxilia na validação do potencial de aplicação destas partículas na adsorção de outros ácidos naftênicos. Apesar disto e da vantagem das nanopartículas magnéticas com relação a sua remoção após a adsorção por meio da aplicação de um campo magnético, o que poderia tornar o processo mais simples (LATA, SAMADDER, 2016), os demais estudos realizados neste trabalho utilizaram a nanopartícula mSiO₂ como nanoadsorvente, de acordo com resultados promissores apresentados por essa amostra neste teste com ácido benzoico.

A última etapa dos experimentos exploratórios consistiu na validação da metodologia de adsorção e posterior quantificação do ácido benzoico. Nesta etapa, foram realizados dois experimentos.

No primeiro, foi avaliada a influência da dispersão das nanopartículas mSiO₂ na matriz salina utilizada na produção da água produzida sintética. Neste experimento, não foi utilizado ácido naftênico e o mesmo procedimento experimental da adsorção e quantificação do ácido benzoico foi realizado. A leitura da amostra final no UV teve como resultado uma absorvância idêntica à absorvância da amostra da matriz salina inicial, o que indica que a suspensão e a possível dissolução das nanopartículas não interferem na leitura do UV, validando este método de quantificação para o ácido benzoico.

O segundo experimento foi realizado utilizando uma água produzida sintética com concentração inicial de ácido benzoico de 263 mg/L, que foi submetida ao procedimento de adsorção, porém sem a adição de nanopartículas. Ao final do experimento, realizado

em duplicata, a leitura da absorbância no UV gerou como resultado uma concentração de $260,5 \pm 4,7$ mg/L. Este resultado mostra que o procedimento de adsorção, centrifugação, filtração, diluição e leitura no UV também não interferem no valor de absorbância e, conseqüentemente, na concentração da amostra. Assim, o procedimento experimental foi validado e os demais testes seguiram sem modificações na metodologia.

4.3.3 Avaliação da influência da temperatura e pH no processo de adsorção

Foi realizado um planejamento experimental para avaliar a influência da temperatura e do pH no processo de adsorção. A avaliação dos resultados do planejamento foi feita por meio da medida de absorbância da solução após o ensaio de adsorção. Foram realizados cálculos com os dados brutos de absorbância, de modo a maximizar a precisão estatística dos resultados. A Tabela 18 mostra o conjunto dos experimentos realizados, bem como os resultados de absorbância obtidos. Na tabela, são apresentados os valores normalizados e reais das variáveis de entrada (VE) e os valores reais da variável de saída (VS). As demais condições dos experimentos do planejamento experimental foram: concentração de ácido benzoico de 267 mg/L, 200 mg de massa de nanopartícula mSiO₂ e tempo de experimento de 24 h.

Tabela 18. Condições das variáveis de entrada normalizadas e reais e os valores de absorbância obtidos para cada experimento como variável de saída.

VE normalizadas		VE reais		VS
z1	z2	T (°C)	pH	Absorbância (u.a.)
-1	-1	30	3	0,467
-1	0	30	5,5	0,599
-1	1	30	8	0,602
1	-1	60	3	0,559
1	0	60	5,5	0,600
1	1	60	8	0,609
0	-1	45	3	0,488
0	0	45	5,5	0,593
0	1	45	8	0,609
0	0	45	5,5	0,588
0	0	45	5,5	0,575

Para a validação do planejamento, foi realizada uma análise estatística no ponto central, que é apresentada na Tabela 19. Nesta Tabela, é possível observar que os desvios padrões obtidos foram baixos, gerando erros experimentais de apenas 3%. Esses erros são considerados satisfatórios, e revelam a baixa dispersão das medidas experimentais.

Tabela 19. Análise estatística dos pontos centrais do planejamento experimental.

Média	Variância	Desvio Padrão	Erro (%)
0,585	8,63E-05	0,00929	3,18

Ao analisarmos conjuntos de experimentos na mesma temperatura, é possível observar qualitativamente que, para menores valores de pH, são obtidos menores valores de absorvância. De forma semelhante, ao analisar conjuntos de mesmo pH, observa-se que quanto menor a temperatura, menor o valor da absorvância. Este comportamento foi validado por meio da matriz de correlação entre as variáveis (Tabela 20).

Tabela 20. Matriz de correlação entre as variáveis do planejamento experimental.

	z1	z2	Abs
z1	1,00	0,00	0,26
z2	0,00	1,00	0,80
Abs	0,26	0,80	1,00

*Os valores estatisticamente significativos são representados em vermelho.

Na matriz de correlação, a matriz identidade destacada em cinza confirma a ortogonalidade do planejamento fatorial, onde as variáveis independentes não possuem correlação uma com a outra. Os valores destacados em vermelho na matriz de correlação mostram que há uma forte correlação positiva entre o pH e a absorvância, conforme análise qualitativa prévia. Por outro lado, apesar de haver uma correlação positiva entre a temperatura e a absorvância, essa correlação não é estatisticamente significativa.

Um resultado semelhante foi obtido por HENDGES, COSTA, *et al.* (2021), que avaliaram a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico de uma água produzida sintética. De acordo com as conclusões obtidas pelos autores, a maior eficiência de adsorção (observada pelo menor valor de absorvância) é obtida em valores de pH abaixo do pKa do ácido naftênico. Por outro lado, em pH 8, próximo ao pH da água produzida real, há

uma diminuição da eficiência do processo. Com relação à temperatura, os autores concluíram que esta variável tem pouca influência no processo experimental, assim como observado pela matriz de correlação da Tabela 20.

Os resultados de absorvância e os valores das variáveis de entrada normalizados foram utilizados para obter um modelo empírico de predição. O modelo obtido pela estimação de parâmetros é representado na Equação 34, que leva em consideração todos os parâmetros significativos e seus erros paramétricos. A avaliação estatística gerou um valor da função objetivo $FO = 0,0008708$ e um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9818$, que indicam um bom ajuste dos parâmetros ao modelo. A correlação entre os valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente é representada na Figura 44, que também ilustra o bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

$$\begin{aligned}
 Abs = & (0,5907 \pm 0,0054) + (0,0510 \pm 0,0049)z_2 \\
 & - (0,0213 \pm 0,0060)z_1 z_2 - (0,0352 \pm 0,0073)z_2^2 \\
 & + (0,0247 \pm 0,0060)z_1 z_2^2
 \end{aligned} \quad (34)$$

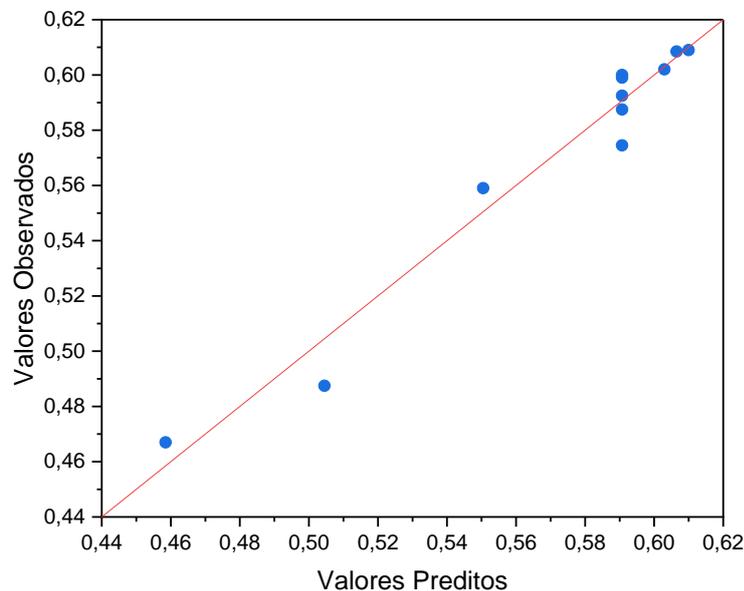


Figura 44. Correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo empírico.

O modelo empírico da Equação 34 foi utilizado para a obtenção de uma superfície de resposta, ilustrada pela Figura 45. A superfície de resposta permite a visualização gráfica do modelo, onde os menores valores de absorbância (maior eficiência de adsorção) são representados em verde e são obtidos para os menores valores de z1 (temperatura) e z2 (pH).

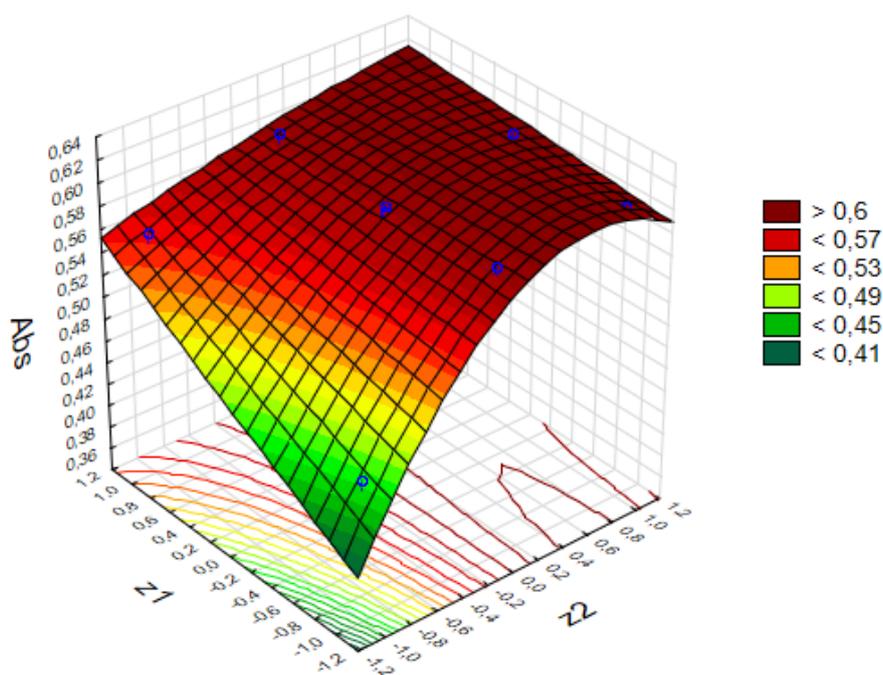


Figura 45. Superfície de resposta do planejamento experimental, gerada pelo Software Statistica.

Ainda com relação à Tabela 18, é possível observar que, para uma mesma temperatura, a influência do pH torna-se mais acentuada em pH 3, que está abaixo do pKa do ácido benzoico, de 4,2 (GUO, HE, *et al.*, 2012). De acordo com a equação de Henderson-Hasselbalch (Equação 35), o ácido benzoico encontra-se na forma protonada em pH 3, enquanto que em pH 5,5 e 8, o ácido encontra-se na sua forma iônica, que possui maior solubilidade em água (MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015).

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[base]}{[ácido]} \right) \quad (35)$$

Ao avaliar o par adsorvente / adsorvato em cada um dos pH, é possível inferir o mecanismo de adsorção em cada situação estudada. Em pH 3, a superfície do nanoadsorvente mSiO₂ encontra positivamente carregada ($\text{pH} < \text{pI}$), enquanto o ácido benzoico encontra-se protonado ($\text{pH} < \text{pKa}$). Nessa situação, a adsorção pode ser atribuída a interações hidrofóbicas entre a superfície do adsorvente e as moléculas do ácido naftênico (SINGH, Raghuvir, NAIK, *et al.*, 2020). Em pH 5,5, o nanoadsorvente possui a superfície positivamente carregada ($\text{pH} < \text{pI}$), enquanto o ácido benzoico encontra-se desprotonado ($\text{pH} > \text{pI}$). Nesse caso, a interação entre o adsorvente e o adsorvato ocorre majoritariamente por meio de interações eletrostáticas. Entretanto, por estar perto do pI do adsorvente (6,3) e do pKa do ácido, essas interações são fracas, justificando o melhor desempenho em pH 3. Finalmente, em pH 8, tanto o nanoadsorvente quanto o ácido naftênico estão negativamente carregados, o que favorece uma repulsão eletrostática entre ambos, diminuindo a adsorção.

Um resultado semelhante foi observado por NIASAR, LI, *et al.* (2016), que observaram que, apesar de ser esperado que a adsorção fosse favorecida quando o adsorvente apresentasse potencial de superfície negativo e o ácido se encontrasse negativamente carregado, quando a adsorção ocorreria por meio de interações eletrostáticas, a melhor condição para a adsorção não foi esta. Neste estudo, a melhor adsorção ocorreu em pH 4, quando o ácido encontrava-se protonado. Assim, os autores concluíram que a adsorção ocorre majoritariamente por forças hidrofóbicas, como forças de Van der Waals. O mesmo pode ser concluído para os experimentos em pH 3 do planejamento experimental.

Os resultados do planejamento experimental permitiram a definição dos parâmetros de temperatura e pH a serem utilizados nos estudos cinético e termodinâmico. Foram escolhidas as condições do experimento 1 (30 °C e pH 3), que obteve como resposta o menor valor de absorbância. As demais condições experimentais de concentração de ácidos naftênicos e massa de nanopartículas também foram mantidas.

4.3.4 Estudo cinético

O estudo cinético da adsorção foi realizado com o objetivo de compreender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção e determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio. O teste de adsorção do ensaio cinético foi realizado em batelada,

durante 24 h, nas seguintes condições: concentração inicial de ácido benzoico de 275 mg/L, 200 mg de massa de nanopartículas, pH 3 e 30 °C. Os resultados são apresentados na Figura 46, onde estão destacados os momentos iniciais do experimento.

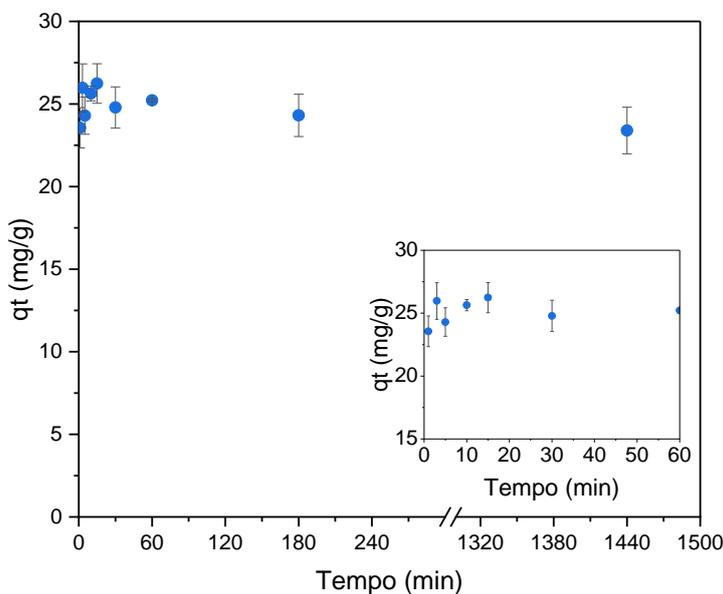


Figura 46. Capacidade de adsorção do ácido benzoico ao longo do tempo, utilizando a nanopartícula mSiO₂.

De acordo com os resultados obtidos, a cinética do processo pode ser considerada rápida, e o equilíbrio é atingido logo nos primeiros minutos do experimento. Isto pode estar relacionado com o grande número de sítios ativos disponíveis no início do processo e com a baixa área específica (30 m²/g) e porosidade do adsorvente. Após o preenchimento dos sítios ativos na superfície, o processo de adsorção é finalizado, já que não há uma quantidade expressiva de poros no material, e o equilíbrio é atingido (MÔNACO, FERREIRA, *et al.*, 2020).

Para auxiliar na compreensão da natureza do processo de adsorção, os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. O modelo de difusão intrapartícula também foi utilizado, com o objetivo de auxiliar no entendimento dos mecanismos envolvidos no processo (Figura 47). As equações destes

modelos estão descritas no Item 4.1.1.2. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 21.

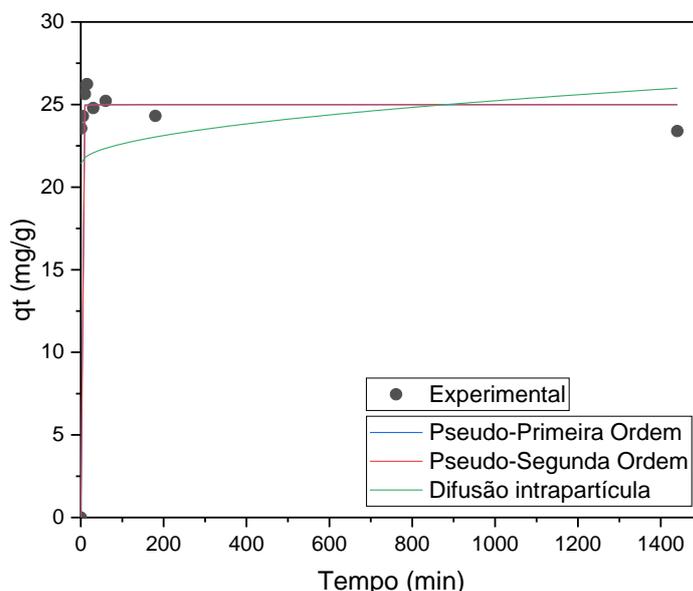


Figura 47. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Tabela 21. Parâmetros obtidos no ajuste matemático dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Modelo cinético	Parâmetro	
Pseudo-Primeira Ordem	k_1 (min^{-1})	2,8732
	q_e (mg/g)	24,9804
	R^2	0,9942
Pseudo-Segunda Ordem	k_2 (g/mg.min)	1,0132
	q_e (mg/g)	25,0108
	R^2	0,9933
Difusão intrapartícula	k_{di} (mg/g.min ^{0.5})	0,1205
	c (mg/g)	21,4174
	R^2	0,1729

O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foi semelhante. Apesar do ajuste semelhante, o modelo de pseudo-primeira ordem possui um valor de coeficiente de correlação pouco mais alto, o que pode indicar um melhor ajuste. Neste caso, a adsorção se dá pelo fenômeno de adsorção física e o modelo pode ser aplicado quando a concentração inicial de adsorvato

na solução é elevada (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020, TRAN, YOU, *et al.*, 2017). No caso do experimento de adsorção do ácido benzoico ao longo do tempo, a concentração final foi de cerca de 180 mg/L, uma concentração elevada, que pode justificar o bom ajuste dos dados experimentais a este modelo.

MEDEIROS, CHELME-AYALA, *et al.* (2023) estudaram a adsorção ácido 5-fenilvalérico utilizando areias fluviais do Pleistoceno como adsorvente e seus dados cinéticos também se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem. Os autores concluíram que esse modelo é relacionado com um processo multi-etapa, onde a transferência de massa é influenciada por diversos fatores, como as características físico-químicas do adsorvente e a natureza do adsorvato.

Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem está relacionado com o fenômeno de adsorção química, onde há a interação do adsorvato com os grupos funcionais do adsorvente (MÔNACO, FERREIRA, *et al.*, 2020). Apesar de o modelo se ajustar bem aos dados experimentais, não é possível afirmar que ocorre adsorção química. Nesse caso, a energia de adsorção deveria ser maior do que a encontrada no estudo termodinâmico, que será discutido na sequência, no Item 4.3.5.

O modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris foi estudado para avaliar as etapas envolvidas no processo de adsorção. Segundo o modelo proposto pelos autores, um gráfico de q_t versus $t^{0.5}$ pode ser utilizado para a distinção entre os fenômenos (Figura 48). Esse modelo considera as seguintes etapas durante o processo de adsorção: transporte do adsorvato na solução; difusão no filme (também chamado de difusão externa); e difusão intrapartícula. Segundo o modelo, se o gráfico apresenta uma reta que passa pela origem, a adsorção é controlada exclusivamente pela difusão intrapartícula. Por outro lado, quando o gráfico apresenta múltiplas regiões lineares, que não passam pela origem, como é o caso observado na Figura 48, o processo de adsorção é controlado por um mecanismo multi-etapas (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

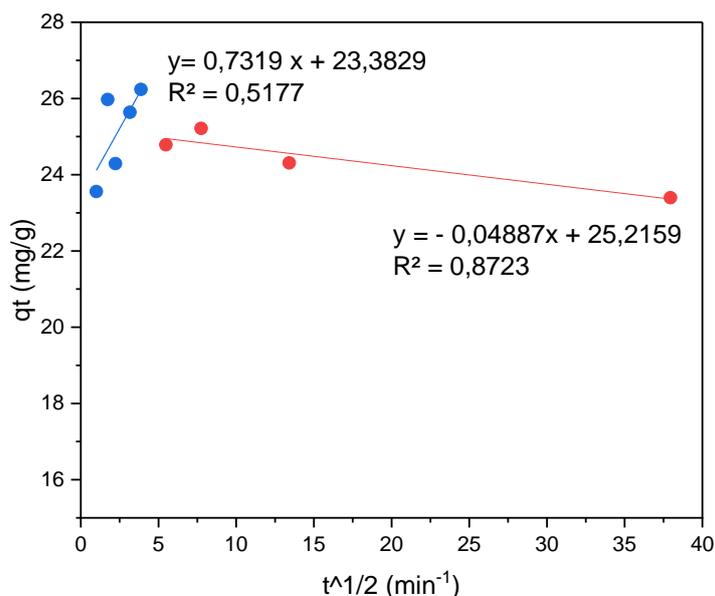


Figura 48. Modelo de Weber e Morris aplicado aos dados experimentais da cinética de adsorção do ácido benzoico utilizando a nanopartícula mSiO₂.

No gráfico da Figura 48, são observadas duas regiões lineares e a Tabela 21 apresenta o valor de $C = 21,4174$ mg/g. Quando o valor de C é diferente de zero, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade do processo de adsorção. Quanto maior o valor de C , maior é o efeito da camada limite na cinética do processo (VIDAL, LIMA, *et al.*, 2014). De acordo com os resultados apresentados, a etapa de difusão na solução (*bulk*) ocorre de forma rápida e não é possível ser visualizada no gráfico. A difusão nesta etapa é garantida pela agitação eficiente do experimento. A segunda etapa do processo, representada pela reta em azul, ocorre até os 15 primeiros minutos ($t^{0,5} = 3,9$ min⁻¹) e está relacionada com a difusão no filme. Nesta etapa, as moléculas de ácido benzoico são transportadas da fase *bulk* para a superfície através de uma camada hidrodinâmica. Após essa etapa, ocorre a difusão das moléculas do ácido benzoico para dentro dos poros do nanoadsorvente (difusão intrapartícula), representada pela reta em vermelho. Nesta etapa, a taxa de adsorção (inclinação da reta) é próxima de zero, indicando a forte resistência à transferência de massa (TRAN, YOU, *et al.*, 2017).

No sistema estudado neste trabalho, a etapa de difusão intrapartícula pode ser considerada lenta por causa da baixa porosidade do adsorvente. Como não existe grande quantidade de poros a serem preenchidos, após a etapa de difusão externa o sistema rapidamente atinge o equilíbrio e a adsorção cessa (TRAN, YOU, *et al.*, 2017). Além

disso, a presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente contribui para o efeito de impedimento estérico, também limitando a adsorção na etapa de difusão intrapartícula (SARKAR, 2013).

De acordo com os resultados obtidos no estudo cinético, foi determinado o tempo dos experimentos para os testes do estudo termodinâmico. Para a obtenção dos dados do estudo termodinâmico, é necessário que o sistema tenha atingido o equilíbrio. Portanto, foi definido o tempo de 1 hora para esses experimentos.

4.3.5 Estudo termodinâmico

Um estudo termodinâmico foi realizado com objetivo de obter informações acerca dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção do ácido benzoico utilizando a nanopartícula $mSiO_2$ como adsorvente. Foram realizados experimentos a $30\text{ }^\circ\text{C}$, variando a concentração inicial de ácido benzoico de 25 a 500 mg/L, e os dados experimentais foram ajustados às seguintes isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Temkin. Os resultados são apresentados na Figura 49 e na Tabela 22. Os ajustes foram realizados no software Statistica 12, por meio de ajuste não-linear. O método de ajuste não-linear foi escolhido para o ajuste pois a linearização das equações das isotermas pode gerar resultados distorcidos, devido à manipulação algébrica dos modelos (MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015). As equações das isotermas são apresentados no Item 4.1.1.3.

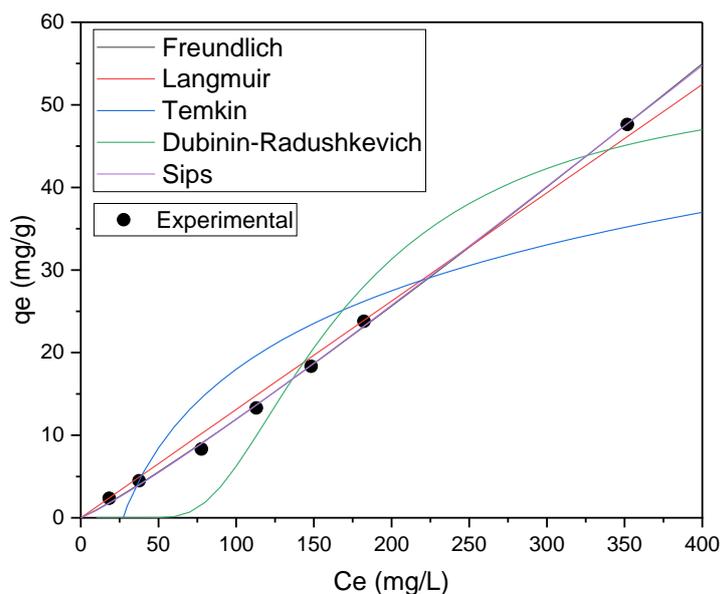


Figura 49. Ajuste dos dados experimentais às isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Temkin.

Tabela 22. Parâmetros obtidos no ajuste matemático dos dados experimentais às isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Temkin.

Isoterma	Parâmetro	
Langmuir	q_m (mg/g)	2,0822E+06
	K_L (L/mg)	6,3001E-08
	R_L	1,0000
	R^2	0,9967
Freundlich	K_F ((mg/g).(L/g) ⁿ)	0,0749
	n	0,9080
	$1/n$	1,1014
	R^2	0,9995
Sips	q_m (mg/g)	1011,4033
	K_S (mg/L)	0,0002
	n	0,8835
	$1/n$	1,1319
	R^2	0,9995
Dubinin-Radushkevich	q_m (mg/g)	53,8112
	β (mol ² /kJ ²)	0,0034
	E (kJ/mol)	12,0798
	R^2	0,9610
Temkin	K_T (L/mg)	0,0371
	b (J.g/mol.mg)	183,8709
	R^2	0,8815

As isotermas de Dubinin-Radushkevich e de Temkin não se ajustaram aos dados experimentais, o que pode ser concluído pelas curvas da Figura 49, que não passam pelos pontos experimentais e pelos menores valores de coeficiente de correlação na Tabela 22. A isoterma de Langmuir apresenta bom ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9967$. Entretanto, os valores de q_m e K_L encontrados pelo ajuste do modelo não fazem sentido físico, o que exclui esse modelo das demais análises. De forma semelhante, a isoterma de Sips apresentou valor de q_m muito maior do que o observado no equilíbrio. Ambas as isotermas não preveem um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da concentração inicial de adsorvato, como foi o observado nos resultados experimentais (RAY, GUSAIN, *et al.*, 2020). Por isso, essa isoterma também foi excluída, apesar do alto valor do coeficiente de correlação observado ($R^2 = 0,9995$). Assim, pode-se concluir que o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi a isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9995$).

A isoterma de Freundlich assume que a superfície do adsorvente é heterogênea, com diferentes afinidades entre o adsorvato e o adsorvente em diferentes sítios de adsorção. De acordo com essa isoterma, quanto maior o valor de K_F , maior a afinidade entre o par adsorvente-adsorvato (MEDEIROS, CHELME-AYALA, *et al.*, 2023b). O valor de K_F encontrado pelo ajuste matemático dos dados experimentais foi de $0,0749 \text{ (mg/g).(L/g)}^n$, que revela uma baixa afinidade do ácido benzoico com o nanoadsorvente, observada, também, pelo baixo valor de remoção obtido em todos os experimentos deste trabalho. Outra análise possível tem relação com o valor de n , que neste caso foi de $0,9080$ ($1/n = 1,1014$). Quando $1/n > 1$, a adsorção é considerada desfavorável, fazendo com que a isoterma seja convexa (KALAM, ABU-KHAMSIN, *et al.*, 2021). Além disso, um valor de $1/n > 1$ é um indicativo de que a adsorção aconteça de forma cooperativa (FOO, HAMEED, 2010).

Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores que estudaram a adsorção de ácidos naftênicos. ISLAM, MCPHEDRAN, *et al.* (2018) e MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.* (2015) estudaram a adsorção de ácidos naftênicos com carvão ativado e concluíram que as isotermas de Freundlich e Sips se ajustavam bem aos seus dados experimentais. Os autores atribuíram o bom ajuste à superfície heterogênea do adsorvente e concluíram que a adsorção ocorria em multicamadas.

Outra análise sobre a isoterma de adsorção tem relação com seu formato. Segundo a classificação de GILES, MACEWAN, *et al.* (1960), a isoterma obtida para a adsorção

do ácido benzoico na nanopartícula mSiO₂ foi do tipo S1. Essa isoterma apresenta um formato convexo, e não atinge um platô ao aumentar a concentração de soluto na solução. Nesse caso, quanto mais moléculas de adsorvato forem adsorvidas, maior é a chance de que uma nova molécula de adsorvato adsorva. Esse comportamento implica em uma associação entre as moléculas, que favorece a sua adsorção, chamada de adsorção cooperativa.

Existem algumas possíveis razões para a obtenção de isotermas de adsorção do tipo S. A primeira possibilidade é que as moléculas de adsorvato sejam monofuncionais, como é o caso do ácido benzoico. Nesse caso, as moléculas adsorvem de forma perpendicular à superfície (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960). Outra possibilidade para a adsorção perpendicular é que as moléculas de adsorvente apresentem moderada atração intermolecular entre elas, o que faz com que a adsorção ocorra na forma de conjuntos lineares verticais. Esse comportamento geralmente é apresentado por moléculas aromáticas planares, como o benzeno e o naftaleno (MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015). Por fim, é possível que a isoterma do tipo S seja obtida quando as moléculas de adsorvato competem com o solvente ou outras moléculas pelos sítios ativos. Além disso, a presença de alta concentração de sal, como é o caso dos experimentos realizados com o ácido benzoico simulando a água produzida real, pode promover a formação de isotermas do tipo S quando solutos ativos na superfície estão envolvidos no processo (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960). Todas essas razões podem ter contribuído para a obtenção da isoterma do tipo S1 para a adsorção do ácido benzoico em mSiO₂, em meio aquoso com alta concentração de sal.

Além do ajuste dos dados experimentais às isotermas a 30 °C, foi realizado um estudo termodinâmico nesta temperatura e nas temperaturas de 45 e 60 °C, nas concentrações iniciais de ácido benzoico de 25, 250 e 500 mg/L. Neste estudo, foi utilizada a equação de van't Hoff para a obtenção dos valores de ΔH_{ads} , ΔS_{ads} e ΔG_{ads} , por meio do gráfico da Figura 50. O equacionamento utilizado está descrito no Item 4.1.1.4 e os resultados são apresentados na Tabela 23.

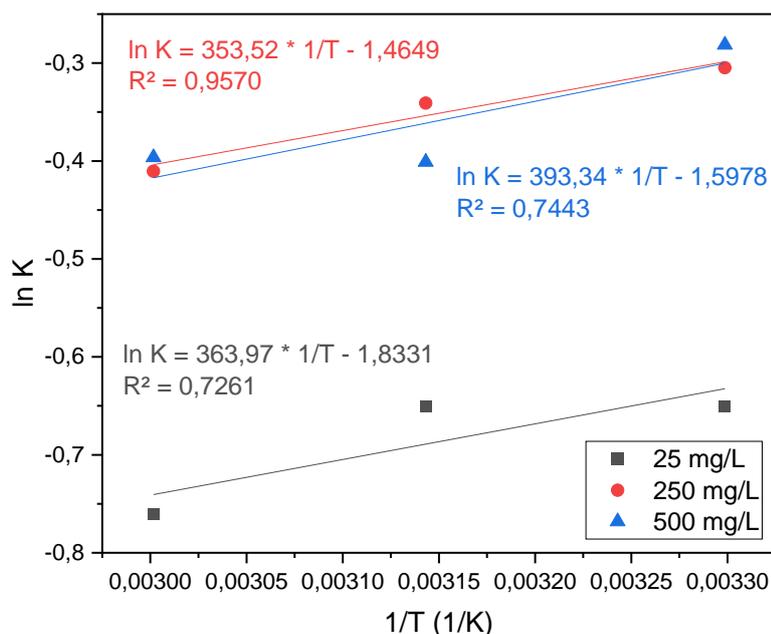


Figura 50. Ajuste linear dos dados experimentais à equação de van't Hoff.

Tabela 23. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do ácido benzoico.

Concentração inicial (mg/L)	Parâmetros termodinâmicos					R ²
	ΔH_{ads} (kJ/mol)	ΔS_{ads} (J/mol.K)	ΔG_{ads} (kJ/mol)			
			Temperatura (K)			
			303	318	333	
25	-3,0260	-15,2400	1,6400	1,7212	2,1068	0,7261
250	-2,9391	-12,1789	0,7683	0,9016	1,1369	0,9570
500	-3,2702	-13,2838	0,7093	1,0606	1,0979	0,7443

Ao analisar o gráfico de $\ln K$ vs $1/T$ (Figura 50), é possível observar uma tendência a diminuição do valor de K (e do valor do $\ln K$) com o aumento da temperatura (diminuição do valor de $1/T$). A diminuição da constante de adsorção com o aumento da temperatura está relacionada com o aumento da solubilidade do adsorvato. Quanto mais solúvel, maiores as forças intermoleculares entre o adsorvato e o solvente, dificultando o processo de adsorção. Este comportamento está de acordo com o observado no Item 4.3.3, na avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção, e geralmente ocorre em processos de fisissorção (SARKAR, 2013).

O parâmetro termodinâmico ΔG_{ads} está relacionado com a espontaneidade do processo de adsorção. Segundo AKTAR (2021), o valor de ΔG_{ads} deve ser negativo para que o processo seja espontâneo e haja uma adsorção significativa. Porém, os valores

encontrados para esse parâmetro foram positivos, evidenciando a existência de uma barreira termodinâmica para que a adsorção ocorra, o que pode estar relacionado com a baixa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, observada pelo formato convexo da isoterma de adsorção. Além disso, o valor positivo do ΔG_{ads} justifica a baixa eficiência de remoção obtida em todos os experimentos.

Com o aumento da temperatura, há um aumento no ΔG_{ads} e uma diminuição da espontaneidade do processo, ao analisar todas as concentrações iniciais de ácido benzoico separadamente. Esse comportamento corrobora o resultado obtido no planejamento experimental para avaliação da influência da temperatura, onde foi concluído que há uma pequena influência da temperatura no processo (considerada não significativa no planejamento experimental), com maior adsorção em menores temperaturas.

Quando comparadas as concentrações iniciais de ácido benzoico, nas mesmas temperaturas, observa-se que, para a concentração de 25 mg/L o valor de ΔG_{ads} é maior que para as concentrações iniciais de 250 e 500 mg/L. Com isso, pode-se concluir que o aumento da concentração inicial influencia positivamente na espontaneidade do processo. Além disso, pode haver uma concentração inicial mínima para que a adsorção ocorra de forma mais eficiente.

Com relação a entalpia, o processo de adsorção do ácido benzoico é considerado exotérmico, evidenciado pelos valores negativos de ΔH_{ads} . Assim como os resultados discutidos anteriormente, esse resultado indica que o processo é favorecido pela diminuição da temperatura. Resultados semelhantes foram encontrados por MIGLIORIN, FRANCO, *et al.* (2022) e SARKAR (2013), que estudaram a adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico e benzoico, respectivamente. Além disso, o valor de ΔH pode ser indicativo da natureza do processo. Valores de ΔH_{ads} baixos ($\Delta H_{\text{ads}} < |20|$ kJ/mol) geralmente estão relacionados com adsorção física, enquanto que valores mais elevados ($\Delta H_{\text{ads}} \approx |200|$ kJ/mol) são obtidos em processos de adsorção química (ATKINS, PAULA, 2006). Assim, os resultados sugerem que a adsorção do ácido benzoico em mSiO_2 é um processo de natureza física.

Por fim, os valores negativos de ΔS_{ads} podem ser justificados pela diminuição da aleatoriedade ou desordem na interface sólido-líquido, com relação ao estado inicial (SARKAR, 2013). Esse resultado, em contrapartida com o formato convexo da isoterma e o valor baixo de K_F encontrado no ajuste matemático à isoterma de Freundlich, sugere

uma alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (MIGLIORIN, FRANCO, *et al.*, 2022).

4.3.6 Desempenho de adsorção multicomponente

Foi realizado um teste de adsorção com uma água produzida sintética multicomponente, com o objetivo de avaliar uma matriz sintética mais próxima da real. Apesar de não ter apresentado o melhor desempenho na etapa de avaliação da influência do pH (Item 4.3.3), o pH 8 foi escolhido para este teste por ser próximo ao pH da água produzida real (NIASAR, LI, *et al.*, 2016). A concentração inicial de ácidos naftênicos da água produzida sintética foi de 178 mg/L e os demais parâmetros do experimento foram: 30 °C, 200 mg de nanopartículas mSiO₂, 1 h de experimento.

Ao final do experimento, obteve-se uma concentração de ácidos naftênicos de 97,2 mg/L, uma capacidade de adsorção de 21,0 mg/L e um desempenho de 45,4%. A Figura 51 mostra a comparação desses resultados com um teste realizado com uma água produzida sintética contendo apenas ácido benzoico, nas mesmas condições, com exceção da concentração inicial, que foi de 150 mg/L. Comparando os resultados, é possível concluir que houve um aumento significativo no desempenho de adsorção. Esse aumento na capacidade de adsorção e na porcentagem de remoção pode estar relacionado com a presença de uma ampla variedade de ácidos orgânicos na mistura de ácidos naftênicos. É provável que estejam presentes ácidos que sejam mais fáceis de remover do que o ácido benzoico, mesmo em pH mais elevados. De forma semelhante, é esperado que o nanoadsorvente mSiO₂ e os demais nanoadsorventes sintetizados neste trabalho apresentem um desempenho de adsorção de ácidos naftênicos da água produzida real melhor do que foi obtido para o modelo de ácido naftênico avaliado. Este resultado destaca o grande potencial de aplicação desses nanomateriais no tratamento de polimento da água produzida.

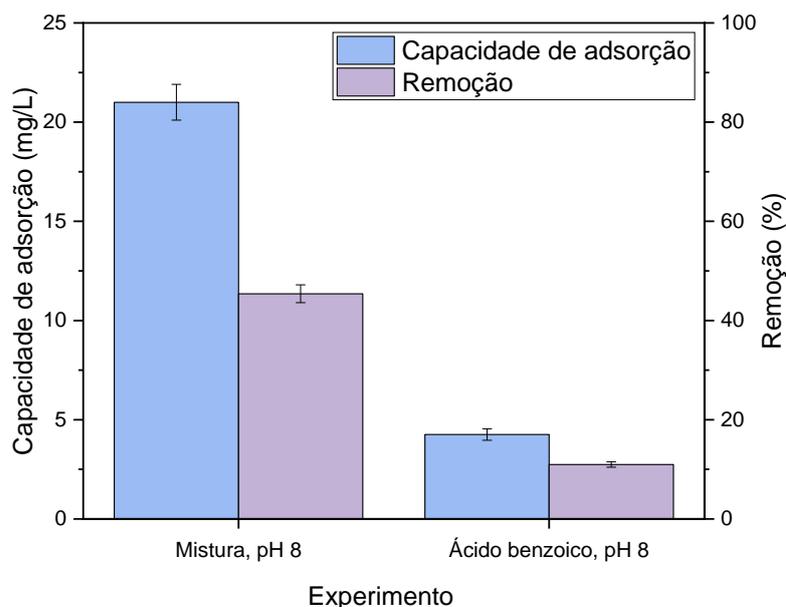


Figura 51. Comparação entre a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção de ácidos naftênicos de uma água produzida sintética multicomponente e contendo apenas ácido benzoico.

O resultado anterior foi obtido com uma baixa dosagem de nanoadsorvente, de apenas 4 g/L. Outros autores verificaram a necessidade de aumentar a dosagem de 3 para pelo menos 7 g/L de adsorvente quando mudaram de uma matriz sintética contendo apenas ácido ciclohexanocarboxílico para a água produzida real. Utilizando 7 g/L do adsorvente, esses autores conseguiram atingir uma remoção de 90% dos ácidos naftênicos, que tinha sido de apenas 35% utilizando uma dosagem de 3 g/L (MIGLIORIN, FRANCO, *et al.*, 2022). Assim, é possível que com o ajuste da dosagem de nanoadsorvente o desempenho da amostra mSiO₂ na adsorção de ácidos naftênicos da água produzida contendo mistura de ácidos naftênicos seja ainda melhor. O mesmo é esperado para o tratamento da água produzida real.

4.3.7 Mecanismo de adsorção

Assim como discutido no Item 4.3.3, o pH da água produzida possui forte influência na adsorção. Dependendo do pH, o adsorvente pode adquirir cargas positivas ou negativas; e o ácido naftênico pode se encontrar protonado ou em sua forma iônica. Em cada combinação dessas situações, a adsorção ocorre por um certo mecanismo, que

pode ou não influenciar positivamente nesse processo (MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015).

A Figura 52 mostra uma representação esquemática para as três situações observadas neste trabalho, em pH 3, 5,5 e 8. A Figura 52a representa a interação entre um adsorvente carregado positivamente, contendo grupos funcionais hidrofóbicos (como é o caso da amostra mSiO₂), e um ácido naftênico protonado. A polaridade das moléculas de ácidos naftênicos diminui com a diminuição do pH até menor que seu pKa, o que aumenta a sua interação com os sítios hidrofóbicos do adsorvente (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021). Nesse caso, a adsorção ocorre por interação hidrofóbica, tanto pela carga positiva da superfície, quanto pela presença de grupos hidrofóbicos (ISLAM, MCPHEDRAN, *et al.*, 2018, NIASAR, LI, *et al.*, 2016).

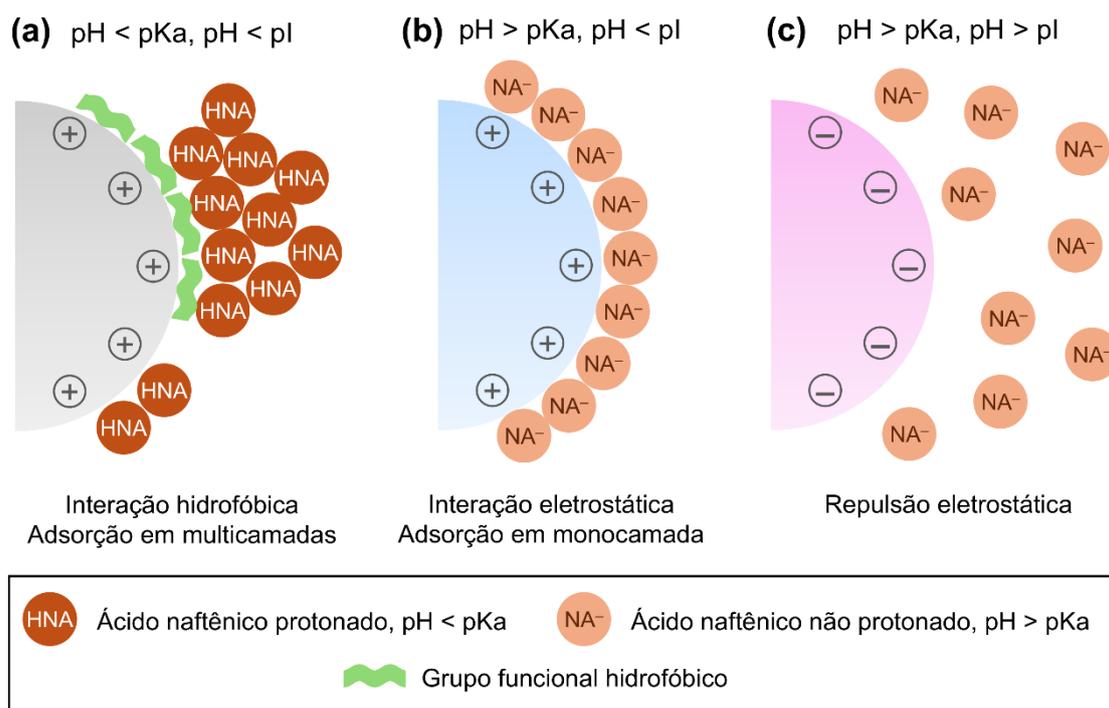


Figura 52. Representação esquemática dos mecanismos de adsorção por (a) interação hidrofóbica, (b) interação eletrostática e (c) repulsão eletrostática.

De acordo com os resultados obtidos no estudo termodinâmico (Item 4.3.5), a isoterma de adsorção obtida nessas condições se ajusta ao modelo de Freundlich e seu formato revela o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de ácido benzoico. Assim, pode-se concluir que a interação hidrofóbica entre

adsorvente o adsorvato resulta em uma adsorção em multicamadas (ISLAM, MCPHEDRAN, *et al.*, 2018, MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015).

Nesse caso, a adsorção também pode ser considerada cooperativa. As duas razões principais para a ocorrência de adsorção cooperativa são: o ácido benzoico é uma molécula monofuncional, que se adsorve perpendicularmente à superfície (GILES, MACEWAN, *et al.*, 1960); e as moléculas de ácido benzoico apresentam moderada interação entre elas. Em pH 3, esse ácido se encontra protonado e sua molécula tem maior afinidade com seus pares do que com o solvente (água produzida). Assim, tendem a se aglomerar, adsorvendo em conjuntos lineares verticais, ou formando multicamadas na superfície do adsorvente (MARTINEZ-IGLESIAS, NIASAR, *et al.*, 2015).

Outro mecanismo possível para a adsorção dos ácidos naftênicos é a interação eletrostática (Figura 52b), que ocorre entre um adsorvente carregado positivamente e um ácido naftênico desprotonado. Diferente do caso anterior, ocorre a formação de uma única camada adsorvida, por meio da atração entre as cargas opostas do adsorvente e do adsorvato (NIASAR, LI, *et al.*, 2016).

Por fim, em $\text{pH} > \text{pKa}$ e $\text{pH} > \text{pI}$, ambos o adsorvente e o adsorvato se encontram negativamente carregados (Figura 52c). Com o aumento do pH, há um aumento na polaridade das moléculas de ácidos naftênicos, o que os torna mais solúveis em água produzida, dificultando a adsorção. Além disso, há ainda uma repulsão eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, que atua como uma resistência à adsorção (HENDGES, COSTA, *et al.*, 2021).

4.3.8 Avaliação da recuperação dos ácidos naftênicos após a adsorção

Apesar de serem considerados como rejeito na indústria do petróleo, os ácidos naftênicos são considerados também como produtos comerciais. Após recuperados do óleo ou da água produzida, esses compostos podem ser reutilizados em diversas aplicações (CLEMENTE, FEDORAK, 2005).

As aplicações dos ácidos naftênicos são as mais diversas. Na geoquímica, são utilizados como biomarcadores, que indicam os níveis de maturidade e biodegradação de reservatórios (GRUBER, 2009). Na indústria, seus sais possuem diferentes aplicações. Sais metálicos de cobalto, cálcio e manganês podem ser utilizados na oxidação e

polimerização de óleos secantes e resinas, na conservação de solvente e como catalisadores de reações em sistemas orgânicos. Naftenatos de metais pesados são empregados na solidificação de filmes de tintas e vernizes e apresentam alta solubilidade em óleos secantes. Naftenatos de cobre e zinco são aplicados como fungicidas na indústria da madeira (GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012, HOLOWENKO, MACKINNON, *et al.*, 2001). Sais de ácidos naftênicos podem ser aplicados, também, como surfactantes, inibidores de corrosão, lubrificantes e agentes emulsificantes na produção de inseticidas (GRUBER, 2009, HEADLEY, PERU, *et al.*, 2009). Além dos sais, as amidas originadas dos ácidos naftênicos podem ser utilizadas como inibidoras de corrosão e agentes antimicrobianos (GRUBER, DAMASCENO, *et al.*, 2012). Assim, uma opção após a adsorção é a recuperação dos ácidos naftênicos para aproveitamento em outros processos.

A avaliação da recuperação dos ácidos naftênicos em meio básico para reutilização em outras aplicações foi avaliada com uma nanopartícula saturada com ácido benzoico ($q = 23,5$ mg/g). Foram utilizados 50 mg dessa nanopartícula, equivalente a 1,17 mg de ácido benzoico adsorvido. Ao final do experimento, foram obtidos 9 mL de uma solução contendo 122,8 mg/L de ácido benzoico, o que corresponde a $1,10 \pm 0,06$ mg de ácido benzoico em solução. Assim, pode-se concluir que a recuperação de ácido benzoico teve uma eficiência de $93,8 \pm 5,1$ %. Entretanto, é importante notar que, apesar de a recuperação ter sido realizada com sucesso, ainda é necessária uma etapa de purificação. Na solução obtida também estão presentes ácido acético, utilizado para neutralização, e CTAB residual, removido das nanopartículas.

De acordo com esses resultados, considerando o emprego de 200 mg nanopartículas no tratamento de 50 mL de água produzida, espera-se que, após o tratamento de 1 L de água produzida, seja necessário um volume total de 720 mL para recuperação dos ácidos naftênicos, considerando as soluções de hidróxido de sódio e ácido acético. Apesar disso, o processo pode ser otimizado, por exemplo, pelo uso de soluções mais concentradas tanto na solubilização quanto na neutralização. Além disso, as novas nanopartículas obtidas ao final do processo também poderiam ser utilizadas em outras aplicações. Dessa forma, a recuperação dos ácidos naftênicos pode ser uma alternativa vantajosa.

4.4 Conclusões

Foram realizados diversos estudos para a avaliação do desempenho das nanopartículas sintetizadas na adsorção de ácidos naftênicos. Nos testes preliminares utilizando ácido benzoico como modelo, a nanopartícula mSiO₂ obteve o melhor desempenho dentre as nanopartículas sintetizadas, com capacidade de adsorção de 21,9 mg/g. Por isso, essa nanopartícula foi a escolhida para os testes seguintes. A partir dos estudos exploratórios, também foi definida a massa de nanopartículas de 200 mg e a concentração inicial de ácidos naftênicos de 250 mg/L.

Por meio do planejamento experimental, foi concluído que o pH possui forte influência no processo de adsorção e que a temperatura possui influência não significativa. Também foi obtido um modelo empírico para a determinação das condições ótimas de temperatura e pH para o processo de adsorção. A partir desses resultados, foi definido o pH 3 e a temperatura de 30 °C para os experimentos seguintes.

Nos estudos cinéticos, a adsorção do ácido benzoico foi avaliada entre 1 min e 24 h. Em apenas 1 hora, o sistema atingiu o equilíbrio, revelando que processo apresenta uma cinética rápida. Isso é vantajoso para o processo, já que em pouco tempo é possível realizar o tratamento do efluente, especialmente no que diz respeito a aplicações industriais, onde são gerados grandes volumes de água produzida todos os dias. O modelo cinético que mais se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-primeira ordem, que é relacionado com processos de adsorção física. Além disso, segundo o ajuste ao modelo de Weber-Morris, o mecanismo de adsorção é multietapas, e a etapa de difusão intrapartícula é lenta, devido a baixa porosidade do nanoadsorvente mSiO₂.

A isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. De acordo com os parâmetros dessa isoterma ($K_F = 0,0749$), há uma baixa afinidade entre o adsorvente e o ácido naftênico, resultando em uma adsorção desfavorável. O mesmo pode ser observado pelo formato da isoterma, que é do tipo S1. Nesse caso, a adsorção ocorre de forma cooperativa e há a formação de multicamadas.

Foi realizado um estudo termodinâmico, que revelou, mais uma vez, uma pequena influência da temperatura no processo de adsorção. Em temperaturas mais altas, há um aumento na solubilidade do ácido naftênico na água produzida, bem como um aumento nas forças intermoleculares entre o soluto e o solvente. Por isso, há uma diminuição da

adsorção nessas condições. Comportamentos desse tipo geralmente são observados em processos de fisissorção, como pode ser concluído que é o caso, pelo baixo valor de ΔH_{ads} .

Foi avaliada, também, uma condição mais próxima do cenário real, por meio da adsorção de uma mistura ácidos naftênicos presentes em uma água produzida sintética, em pH 8, que apresentou resultados promissores. Nesse caso, houve aumento significativo no desempenho de adsorção, em comparação com a adsorção do ácido benzoico nas mesmas condições. Isso se deve a presença de ácidos naftênicos com diferentes características, e é esperado que o desempenho de adsorção seja ainda melhor quando utilizada água produzida real.

Com relação ao mecanismo de adsorção, foi verificado que este depende do pH, que influencia a carga de superfície do adsorvente e determina se o ácido estará protonado ou desprotonado durante o processo. Em pH 3, o adsorvente se encontra positivamente carregado e o ácido benzoico protonado. Neste caso, a adsorção ocorre por meio de interações hidrofóbicas. Por outro lado, quando o adsorvente se encontra positivamente carregado e o ácido naftênico desprotonado, ocorrem interações eletrostáticas entre ambos.

Por fim, foi avaliada a possibilidade de recuperação do ácido benzoico após a adsorção, por meio da dissolução da sílica. Apesar de a recuperação ter sido realizada com sucesso, é necessário que haja uma otimização do processo para que ele seja aplicável em maiores escalas. Ainda assim, a recuperação dos ácidos naftênicos para a aplicação em outros processos pode ser uma alternativa interessante.

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES

GERAIS

Esta tese de doutorado teve como objetivo a síntese de nanomateriais para o tratamento de polimento da água produzida, em especial a remoção de ácidos naftênicos. Foram sintetizados oito tipos de nanopartículas, com propriedades químicas e superficiais distintas, que posteriormente foram testadas como adsorventes na remoção de ácidos naftênicos de soluções de água produzida sintética.

As nanopartículas de sílica e de magnetita sintetizadas foram avaliadas com relação às suas propriedades, como estabilidade térmica, química de superfície, morfologia e área específica. Durante a síntese das nanopartículas $mSiO_2$ e $mSiO_2-NH_2$ não foi possível a remoção completa do surfactante CTAB, o que aumentou o ponto isoelétrico dessas nanopartículas e diminuiu sua área específica. Para a completa remoção do CTAB, a nanopartícula $mSiO_2-c$ foi obtida a partir da calcinação da amostra $mSiO_2$. Além da remoção do CTAB, a calcinação foi responsável pela degradação dos grupos silanol superficiais, essenciais para a funcionalização. Por isso, foi realizada uma etapa de ativação, para a inserção de grupos funcionais $-OH$ ($mSiO_2-cA$), que permitiram a funcionalização eficiente da amostra $mSiO_2-cA-NH_2$ com APTMS.

Com relação às nanopartículas magnéticas, foram sintetizadas nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), que foram encapsuladas em sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$) e posteriormente funcionalizadas com APTMS ($Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$). Essas nanopartículas possuem a vantagem de facilidade de recuperação via a aplicação de um campo magnético, por causa de sua característica superparamagnética.

Dentre as nanopartículas sintetizadas, a $mSiO_2$ se destacou em relação às demais nos testes preliminares de capacidade de adsorção e, por isso, foi escolhida para os estudos da influência do pH e temperatura no processo, cinética e termodinâmica. O pH foi um fator determinante na eficiência do processo de adsorção e o planejamento experimental realizado utilizando ácido benzoico revelou que o melhor desempenho é obtido em pH mais ácido. Nessas condições, a adsorção ocorre por meio de interações hidrofóbicas, quando o ácido naftênico se encontra protonado e a nanopartícula $mSiO_2$

apresenta carga superficial positiva. Por outro lado, a temperatura apresentou pouca influência no processo, com melhor desempenho a 30 °C.

De acordo com os estudos cinéticos e termodinâmicos, a adsorção do ácido benzoico foi realizada por meio de um processo de fisissorção, com melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem e à isoterma de Freundlich. Além disso, o modelo de Weber-Morris sugeriu que a adsorção ocorre em um processo multietapas, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante, devido à baixa porosidade da amostra mSiO₂.

Além do ácido benzoico, foi realizado um teste de adsorção em um sistema mais próximo do real, com uma mistura de ácidos naftênicos em pH 8. Esse teste mostrou o potencial de aplicação desse nanoadsorvente em processos reais, já que houve um aumento significativo da capacidade de adsorção em comparação com a adsorção apenas do ácido benzoico nas mesmas condições. Também pensando em aplicações reais, foi testada a recuperação dos ácidos naftênicos após a adsorção, para sua utilização como matéria-prima em outras áreas. Essa recuperação foi bem-sucedida, porém demanda otimização para a viabilidade de aplicação em maiores escalas.

Apesar do melhor desempenho de adsorção apresentado pela nanopartícula mSiO₂, as demais amostras sintetizadas não devem ser descartadas com relação a aplicação como nanoadsorventes. Nanopartículas magnéticas e funcionalizadas, em especial, podem ser consideradas opções promissoras, que combinam seletividade de adsorção e facilidade de recuperação após a saturação.

Este trabalho mostra o potencial de nanoadsorventes cujas características podem ser customizadas como uma solução disruptiva para o tratamento da água produzida. A importância do ajuste das propriedades físico-químicas e o entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção é essencial para a aplicação em sistemas complexos, como o tratamento da água produzida. Com relação a aplicações em sistemas reais, é importante avaliar esses nanomateriais na adsorção de contaminantes de água produzida real, além de desenvolver protocolos de regeneração e/ou descarte das nanopartículas utilizadas, e da avaliação de sua toxicidade.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Com relação à síntese de nanoadsorventes:

- Testar outras condições de calcinação para a remoção do CTAB dos poros das nanopartículas de sílica, que não resultem na degradação dos grupos silanol;
- Avaliar outras metodologias para a remoção do CTAB, como a lavagem com outras soluções e solventes;
- Testar outras metodologias de encapsulamento e de funcionalização para a otimização do procedimento experimental;
- Avaliar a possibilidade de escalonamento das sínteses, de forma a se obter uma maior quantidade de nanopartículas por síntese, viabilizando o seu uso como nanoadsorvente.

Com relação à aplicação dos nanoadsorventes no tratamento da água produzida:

- Realizar experimentos com água produzida real;
- Realizar experimentos com as demais nanopartículas sintetizadas, nas condições ótimas definidas pelo planejamento experimental, em especial com as nanopartículas magnéticas;
- Avaliar diferentes nanoadsorventes, como nanopartículas mais hidrofóbicas, na adsorção de ácidos naftênicos;
- Avaliar condições de concentrações de ácidos naftênicos mais baixas, próximas às observadas após o tratamento convencional da água produzida;
- Avaliar por meio de planejamento experimental a influência de diferentes parâmetros no processo de adsorção, como a agitação, presença de outros sais e outras concentrações de sal, e massa de nanoadsorvente;
- Avaliar a regeneração e possibilidade de reutilização do nanoadsorvente;
- Realizar testes de adsorção em coluna e em sistemas contínuos, visando o escalonamento do processo;
- Avaliar sistemas de adsorção utilizando nanopartículas magnéticas em escala piloto, que podem ser compostos, por exemplo, por um tanque onde

ocorre a adsorção, seguido por um separador magnético e por um sistema de regeneração do nanoadsorvente;

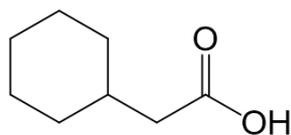
- Avaliar sistemas de adsorção combinados com outras tecnologias de tratamento;
- Realizar uma análise de viabilidade econômica do processo de tratamento;
- Aplicar os nanoadsorventes sintetizados na adsorção de outros contaminantes emergentes, como fármacos e pesticidas, por exemplo.

APÊNDICES

Nesta seção serão apresentados os Apêndices citados no texto, contendo informações complementares à leitura desta tese de doutorado.

Apêndice A. Preparo e caracterização da água produzida sintética contendo ácido ciclohexanoacético

O preparo da água produzida sintética contendo ácido ciclohexanoacético (Figura A1) seguiu a mesma metodologia descrita para o preparo da água produzida sintética contendo ácido benzoico, descrita no Item 4.2.1.1. Entretanto, diferente da metodologia para o ácido benzoico, o tempo de solubilização do ácido ciclohexanoacético foi de 24 h.



ácido ciclohexanoacético

Figura A1 - Estrutura química do ácido ciclohexanoacético.

A concentração de ácido naftênico nas amostras de água produzida sintética contendo ácido ciclohexanoacético foi determinada por meio de uma curva de calibração de concentração. Para a obtenção da curva de calibração de concentrações, foi preparada uma solução de água produzida sintética contendo 600 mg/L de ácido ciclohexanoacético. Essa solução foi, então, fracionada em balão volumétrico de forma a se obter diferentes concentrações de ácido. Para a diluição, foi utilizada uma solução diluente contendo cloreto de sódio e hidróxido de sódio, nas mesmas concentrações encontradas na água produzida. Foram preparadas amostras com concentrações de ácidos entre 25 e 500 mg/L. Essas amostras foram submetidas ao procedimento de extração descrito no Item 4.2.1.1.2 e analisadas por FTIR. Ao final do procedimento, foi obtida uma curva que relaciona a absorvância da amostra com a sua concentração.

A seguir são apresentados o espectro de FTIR da amostra de água produzida sintética contendo ácido ciclohexanoacético na concentração de 500 mg/L (Figura A2),

após a sua extração com n-heptano e curva de calibração de concentração para este ácido naftênico (Figura A3).

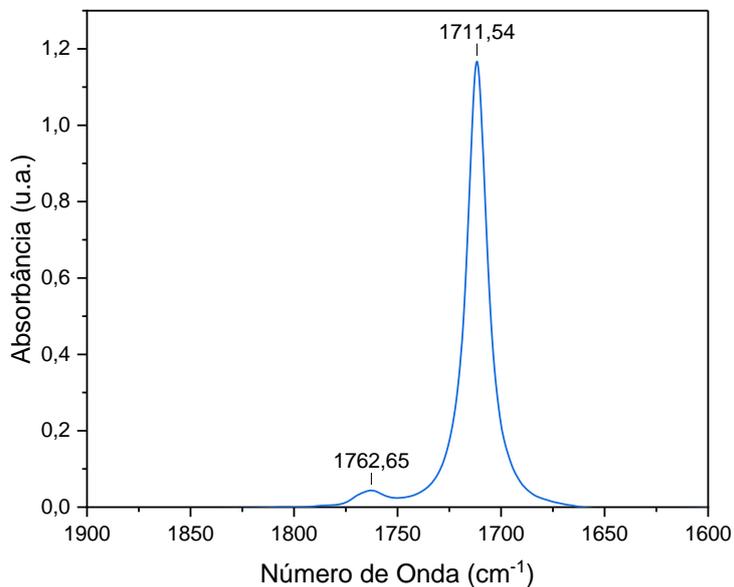


Figura A2. Espectro de FTIR entre os números de onda 1900 e 1600 cm^{-1} para o ácido ciclohexanoacético em n-heptano, na concentração de 500 mg/L na água produzida sintética.

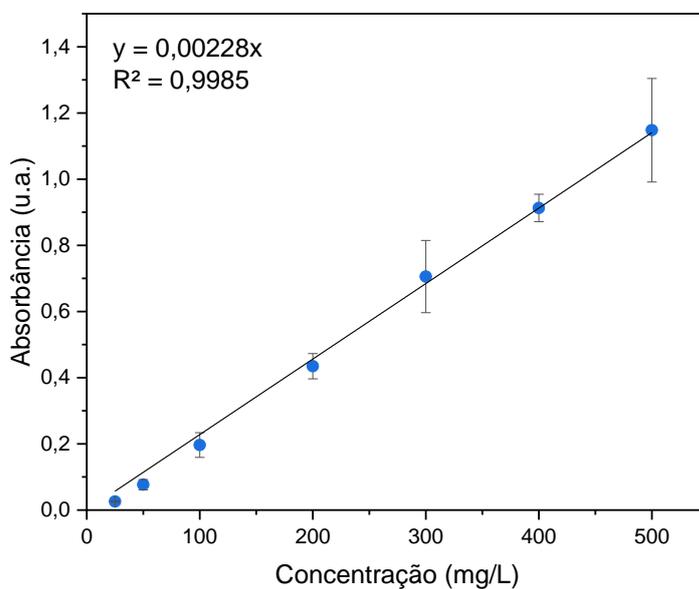


Figura A3. Curva de calibração de concentração do ácido ciclohexanoacético via FTIR, no número de onda de 1711,54 cm^{-1} .

O espectro de FTIR do ácido ciclohexanoacético em n-heptano apresenta duas bandas características da carbonila presentes nos ácidos carboxílicos, em 1711,54 e 1762,65 cm^{-1} . Dependendo do ácido orgânico e do solvente utilizado, é possível a formação de monômeros ou dímeros dos ácidos, o que é observado pela presença de uma ou duas bandas características da carbonila, na faixa entre 1850 e 1650 cm^{-1} . A forma monomérica ocorre apenas em soluções muito diluídas, em 1760 cm^{-1} . Quando puros ou em soluções concentradas, os ácidos tendem a dimerizar pela ligação de hidrogênio (Figura A4), o que enfraquece a ligação C=O, diminuindo a frequência da carbonila de ácidos saturados para aproximadamente 1710 cm^{-1} (PAVIA, LAMPMAN, *et al.*, 2010). Dessa forma, é possível concluir que o ácido ciclohexanoacético se encontra na forma de monômeros e dímeros em n-heptano e sua quantificação deve levar em consideração ambos as bandas presentes no espectro. Assim, foram comparadas duas metodologias para obtenção da curva de calibração de concentração, correlacionando a concentração à absorbância da banda de maior intensidade e à área abaixo da curva das duas bandas. Os resultados obtidos apresentaram qualidade semelhante e, por isso, a metodologia escolhida foi a que correlaciona a concentração da amostra com sua absorbância na banda de maior intensidade, pela sua maior simplicidade. A curva de calibração, apresentada na Figura A3, tem como equação: $y = 0,00228x$, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9985$.

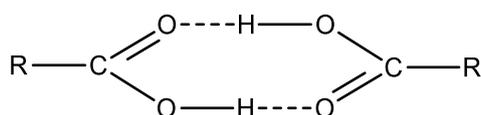


Figura A4. Desenho esquemático da dimerização de um ácido carboxílico saturado.

Apêndice B. Estudos exploratórios: Adsorção do ácido ciclohexanoacético

Foram realizados estudos exploratórios para a determinação das condições experimentais para os testes de adsorção deste trabalho. Nesses estudos, foi utilizado o ácido ciclohexanoacético como modelo de ácido naftênico. No primeiro experimento, foram testados os nanoadsorventes mSiO_2 , $\text{mSiO}_2\text{-cA}$, $\text{mSiO}_2\text{-cA-NH}_2$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Os resultados do teste são apresentados na Figura A5 e na Tabela A1. A amostra mSiO_2 não é mostrada nos resultados pois a quantificação do ácido naftênico após o experimento não pôde ser realizada, devido à formação de uma

emulsão estável durante o procedimento de extração líquido-líquido. A amostra mSiO₂-NH₂ não foi testada por apresentar propriedades semelhantes às da amostra mSiO₂, conforme discutido anteriormente no CAPÍTULO III. As condições experimentais foram escolhidas com base no trabalho de HENDGES, COSTA, *et al.* (2021), que utilizaram a concentração inicial de ácido naftênico de 500 mg/L, temperatura de 50 °C e pH 4 em seus experimentos.

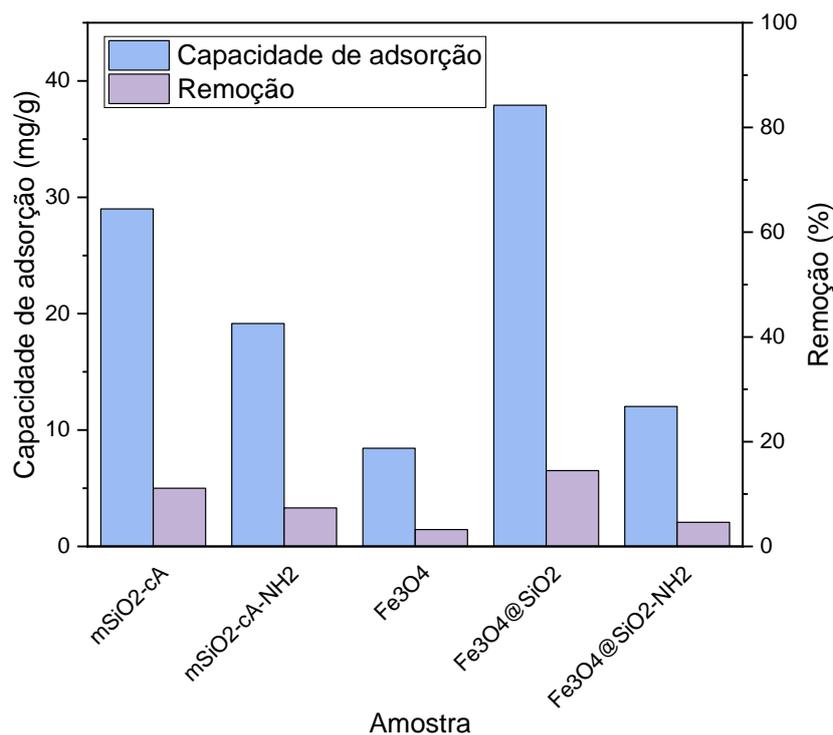


Figura A5. Resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de ácido ciclohexanoacético no primeiro teste dos estudos exploratórios. Condições do experimento: C_i = 525 mg/L, T = 50 °C, pH 4, V = 50 mL, m = 100 mg, 24 h.

Tabela A1. Resultados de capacidade de adsorção, porcentagem de remoção de ácido ciclohexanoacético e capacidade de adsorção por área no primeiro teste dos estudos exploratórios. Condições do experimento: C_i = 525 mg/L, T = 50 °C, pH 4, V = 50 mL, m = 100 mg, 24 h.

Amostra	q (mg/g)	R (%)	A _{SBET} (m ² /g)	q/A _{SBET} (mg/m ²)
mSiO ₂ -cA	29,0	11,1	319	0,0909
mSiO ₂ -cA-NH ₂	19,2	7,3	118	0,1623
Fe ₃ O ₄	8,4	3,2	39	0,2164
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	37,9	14,5	115	0,3296
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	12,0	4,6	49	0,2456

Dentre todas as amostras testadas, a nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ destacou-se tanto pela maior capacidade de adsorção (37,9 mg/g) e porcentagem de remoção (14,5%) quanto pela sua maior capacidade de adsorção por unidade de área específica (0,3296 mg/m^2). Por outro lado, a amostra mSiO₂-cA apresentou uma capacidade de adsorção significativa, de 29 mg/g, e remoção de 11% do ácido naftênico, mas sua capacidade de adsorção por área foi de apenas 0,0909 mg/m^2 . Em comparação, todas as nanopartículas magnéticas apresentaram capacidade de adsorção por área superior a 0,2 mg/m^2 , evidenciando seu potencial de aplicação como nanoadsorventes.

O experimento seguinte foi realizado com a amostra Fe_3O_4 e teve como objetivo avaliar a influência da concentração inicial de ácido ciclohexanoacético na adsorção. Foram avaliadas duas concentrações iniciais diferentes da utilizada no teste anterior. Além disso, foi utilizada uma massa de nanopartículas superior, com o objetivo de aumentar a eficiência de adsorção. Os resultados são mostrados na Figura A6 e na Tabela A2.

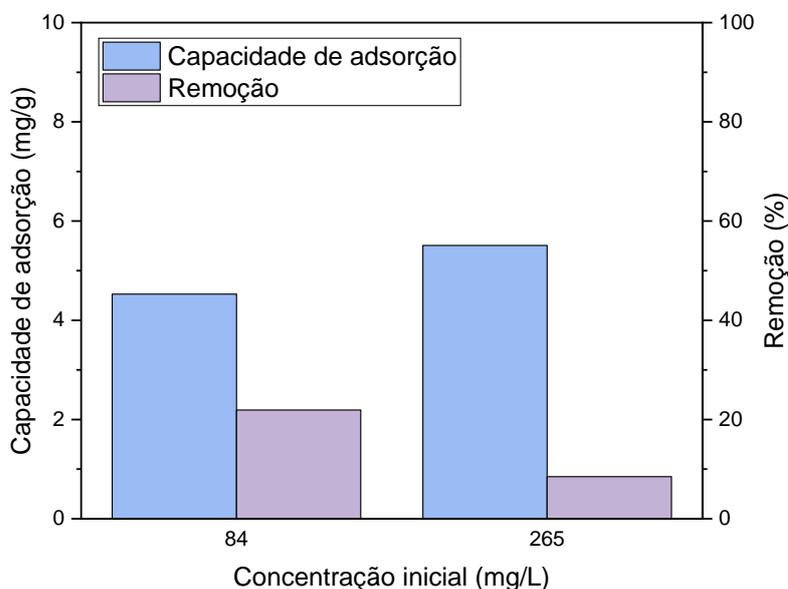


Figura A6. Avaliação da influência da concentração inicial de ácido ciclohexanoacético na eficiência de adsorção, utilizando a amostra Fe_3O_4 como adsorvente. Condições do experimento: $C_i = 84$ ou 265 mg/L, $T = 30$ °C, pH 4, $V = 50$ mL, $m = 200$ mg, 24 h.

Tabela A2. Avaliação da influência da concentração inicial de ácido ciclohexanoacético na eficiência de adsorção, utilizando a amostra Fe₃O₄ como adsorvente. Condições do experimento: Ci = 84 ou 265 mg/L, T = 30 °C, pH 4, V = 50 mL, m = 200 mg, 24 h.

Ci (mg/L)	q (mg/g)	R (%)	A_{SBET} (m²/g)	q/A_{SBET} (mg/m²)
265	5,5	8,5	39	0,1413
84	4,5	21,9	39	0,1161

Houve um aumento significativo da porcentagem de remoção do ácido ciclohexanoacético com a diminuição da concentração inicial. Por outro lado, houve uma diminuição na capacidade de adsorção nas mesmas condições. Comparando as duas condições, a maior capacidade de adsorção por área foi observada para a concentração inicial de 265 mg/L e, por isso, essa condição foi a escolhida para os testes seguintes.

Para avaliar a influência da massa de nanopartículas, foram realizados dois experimentos. No primeiro deles, foi utilizada uma maior massa de nanopartículas, de 1000 mg, e foram testadas as seguintes amostras: mSiO₂-c, mSiO₂-cA, mSiO₂-cA-NH₂, Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ e Fe₃O₄@SiO₂-NH₂. Os resultados são apresentados na Figura A7 e na Tabela A3.

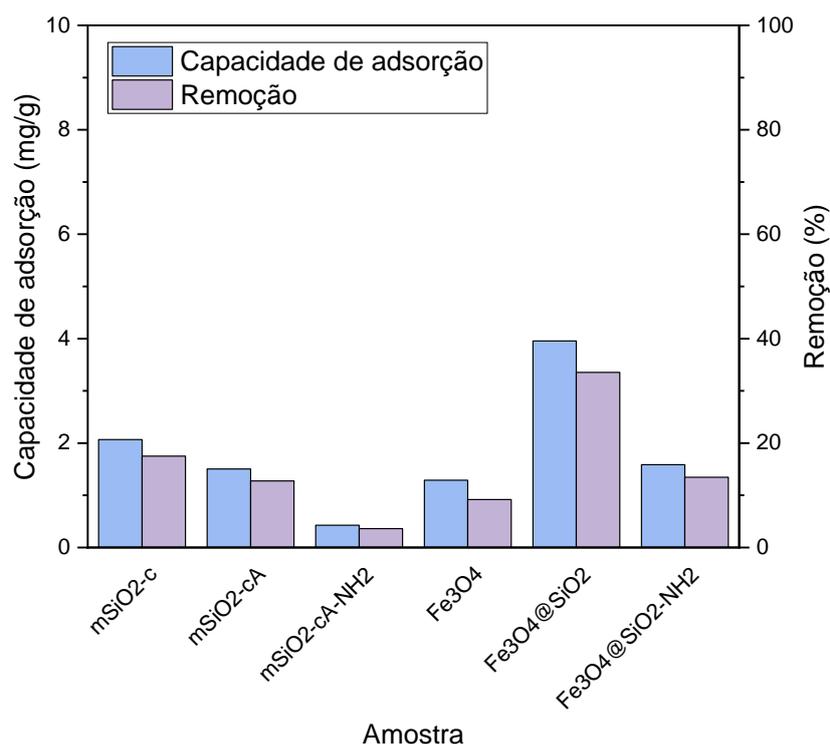


Figura A7. Avaliação do aumento da massa de nanoadsorvente na eficiência de adsorção do ácido ciclohexanoacético. Condições do experimento: $C_i = 236$ mg/L, $T = 30$ °C, pH 4, $V = 50$ mL, $m = 1000$ mg, 24 h.

Tabela A3. Avaliação do aumento da massa de nanoadsorvente na eficiência de adsorção do ácido ciclohexanoacético. Condições do experimento: $C_i = 236$ mg/L, $T = 30$ °C, pH 4, $V = 50$ mL, $m = 1000$ mg, 24 h.

Amostra	q (mg/g)	R (%)	AS _{BET} (m ² /g)	q/AS _{BET} (mg/m ²)
mSiO ₂ -c	2,1	17,5	835	0,0025
mSiO ₂ -cA	1,5	12,8	319	0,0047
mSiO ₂ -cA-NH ₂	0,4	3,6	118	0,0036
Fe ₃ O ₄	1,3	9,2	39	0,0331
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	4,0	33,5	115	0,0343
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	1,6	13,5	49	0,0326

Com o aumento da massa de nanoadsorvente, há uma diminuição expressiva na capacidade de adsorção, o que está de acordo com o esperado, já que a massa é utilizada como denominador no cálculo desse valor. Por outro lado, há um aumento da porcentagem de remoção do ácido ciclohexanoacético, em comparação ao primeiro teste. Apesar disso, esse aumento não foi proporcional ao aumento de massa no teste, o que pode sugerir a aglomeração das nanopartículas, diminuindo a área disponível para a adsorção. Um comportamento semelhante foi observado por MIRSHAHGHASSEMI e

LEAD (2015), que concluíram que o aumento da dosagem de nanopartículas de Fe_3O_4 recobertas com PVP diminui a adsorção de óleo disperso, em comparação com uma menor dosagem, por causa da aglomeração e consequente diminuição da área superficial disponível para a adsorção. Por isso, foi realizado um novo experimento, onde foram avaliadas diferentes massas de nanopartícula na adsorção do ácido ciclohexanoacético (Figura A8). A amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foi escolhida para este teste por ter apresentado os melhores resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção no primeiro experimento de avaliação da influência da massa de nanoadsorvente.

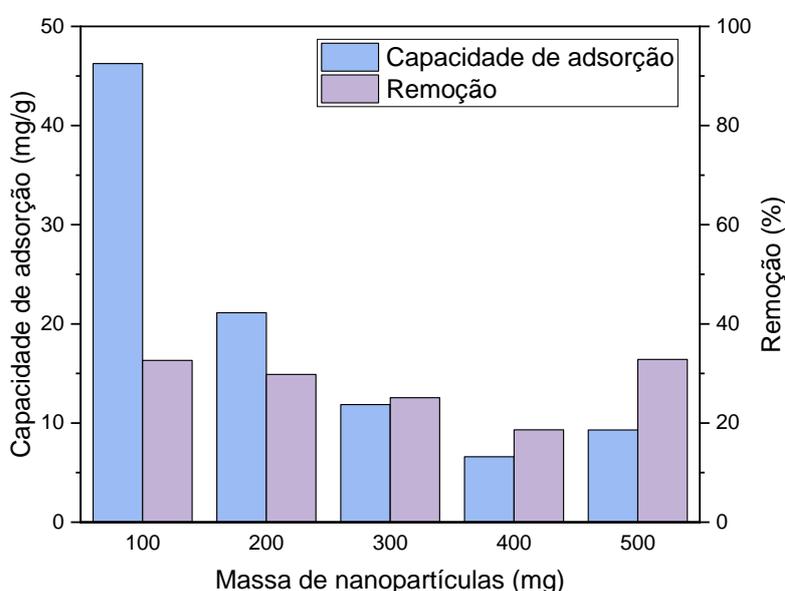


Figura A8. Avaliação influência da massa de nanopartículas no desempenho de adsorção do ácido ciclohexanoacético, utilizando a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ como nanoadsorvente. Condições do experimento: $C_i = 240 \text{ mg/L}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 3$, $V = 50 \text{ mL}$, 24 h .

Neste experimento, é possível verificar que a porcentagem de remoção do ácido ciclohexanoacético mantém-se aproximadamente constante, independente da massa de nanopartículas utilizada. Por outro lado, há uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da massa. Assim, pode-se concluir que, com o aumento da massa, há aglomeração das nanopartículas, diminuindo a área disponível para a adsorção, conforme hipótese levantada a partir do resultado do teste anterior. Para os experimentos seguintes, realizados com ácido benzoico e descritos nos Itens 4.3.2 a 4.3.5, a massa de 200 mg foi escolhida.

Apêndice C. Produção científica relacionada ao trabalho

Artigo publicado em periódico

CANDIDO, J. D. C., WESCHENFELDER, S. E., FERRAZ, H. C. "A review on the synthesis and application of magnetic nanoadsorbents to the treatment of oilfield produced water", **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 41, n. 1, p. 1–21, 18 mar. 2024. DOI: 10.1007/s43153-023-00331-0.

Trabalho completo publicado em anais de evento

CANDIDO, J. D. C., TEIXEIRA, J. V. M., WESCHENFELDER, S. E., *et al.* "Synthesis and characterization of silica and magnetite nanoparticles for the adsorption of naphthenic acids" In: Anais do 15º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - EBA, 2024. **Anais [...]**, Maceió, Brasil, Doity, 2024.

TEIXEIRA, J. V. M., CANDIDO, J. D. C., WESCHENFELDER, S. E., *et al.* "Influência das propriedades de superfície de nanopartículas na adsorção de ácidos naftênicos." In: Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - COBEQ-IC, 2024. **Anais [...]**, Seropédica, Brasil, Galoá, 2024. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq-ic-2024/trabalhos/influencia-das-propriedades-de-superficie-de-nanoparticulas-na-adsorcao-de-acido?lang=pt-br>>

CANDIDO, J. D. C., TEIXEIRA, J. V. M., WESCHENFELDER, S. E., *et al.* "Síntese e caracterização de diferentes nanopartículas de sílica para aplicação como nanoadsorventes". In: Anais do III Web Encontro Nacional de Engenharia Química - WENDEQ, 2023. **Anais [...]**, Recife, Brasil, Even3, 2023. DOI: 10.29327/166591.2-44. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/wendeq2023/639941-SINTESE-E-CARACTERIZACAO-DE-DIFERENTES-NANOPARTICULAS-DE-SILICA-PARA-APLICACAO-COMO-NANOADSORVENTES>.

TEIXEIRA, J. V. M., CANDIDO, J. D. C., WESCHENFELDER, S. E., *et al.* "Desenvolvimento de um método de quantificação de ácidos naftênicos por FTIR" ". In: Anais do III Web Encontro Nacional de Engenharia Química – WENDEQ, 2023. **Anais [...]**, Recife, Brasil, Even3, 2023. DOI: 10.29327/166591.2-45. Disponível em:

<https://www.even3.com.br/anais/wendeq2023/640338-DESENVOLVIMENTO-DE-UM-METODO-DE-QUANTIFICACAO-DE-ACIDOS-NAFTENICOS-POR-FTIR>.

CANDIDO, J. D. C., WESCHENFELDER, S. E., FERRAZ, H. C. "Água produzida e seu impacto na indústria petrolífera". In: Anais do I Web Encontro Nacional de Engenharia Química – WENDEQ, 2021. **Anais** [...], Recife, Brasil, Even3, 2021. p. 1–9. DOI: 10.29327/138535.1-79. Disponível em: <https://www.even3.com.br/anais/wendeq2021/349296-AGUA-PRODUZIDA-E-SEU-IMPACTO-NA-INDUSTRIA-PETROLIFERA>.

Resumo publicado em anais de evento

TEIXEIRA, J. V. M., CANDIDO, J. D. C., FERRAZ, H. C. “Remoção de ácido naftênico de água produzida sintética por adsorção utilizando nanoadsorvente regenerável de sílica mesoporosa”. In: Anais da 13ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ – SIAC, 2024. **Anais** [...], Rio de Janeiro, Brasil, 2024.

(Premiação: Menção Honrosa) TEIXEIRA, J. V. M., CANDIDO, J. D. C., FERRAZ, H. C. “Materiais nanoestruturados para o tratamento da água produzida: remoção dos compostos orgânicos dissolvidos”. In: XLV Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica e Cultural da UFRJ – JICTAC, 2024. **Anais** [...], Rio de Janeiro, Brasil, 2024. Disponível em: <https://www.pr2.ufrj.br/public/suporte/pr2/editais/jictac/2024/ct.pdf?1736116314>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, Z., WATERS, J. A., PÉREZ DE ORTIZ, E. S. "Separation of naphthenic acid from an oil-phase using novel magnetic composite particles", **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 6, p. 927–933, 2014. DOI: 10.1002/jctb.4341.

AKTAR, J., "Batch adsorption process in water treatment". In: BHATTACHARYYA, S., PLATOS, J., KRÖMER, P., *et al.* (Org.), **Intelligent Environmental Data Monitoring for Pollution Management**, [S.l.], Elsevier, 2021. p. 1–24. DOI: 10.1016/B978-0-12-819671-7.00001-4.

AL-GHOUTI, M. A., AL-KAABI, M. A., ASHFAQ, M. Y., *et al.* "Produced water characteristics, treatment and reuse: A review", **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222–239, 2019. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.02.001.

ALI, A., ZAFAR, H., ZIA, M., *et al.* "Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles", **Nanotechnology, Science and Applications**, v. Volume 9, n. 6, p. 49–67, ago. 2016. DOI: 10.2147/NSA.S99986.

ALOTAIBI, A. A., SHUKLA, A. K., MRAD, M. H., *et al.* "Fabrication of Polysulfone-Surface Functionalized Mesoporous Silica Nanocomposite Membranes for Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater", **Membranes**, v. 11, n. 12, p. 935, 26 nov. 2021. DOI: 10.3390/membranes11120935.

ALSWIELEH, A. M., ALSHAHRANI, M. M., ALZHRANI, K. E., *et al.* "Surface modification of pH-responsive poly(2-(tert-butylamino)ethyl methacrylate) brushes grafted on mesoporous silica nanoparticles", **Designed Monomers and Polymers**, v. 22, n. 1, p. 226–235, 1 jan. 2019. DOI: 10.1080/15685551.2019.1699727.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2020**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2020a.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024**. 2024. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-](https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de)

conteudo/publicacoes/anuário-estatístico/anuário-estatístico-brasileiro-do-petróleo-gas-natural-e-biocombustíveis-2024. Acesso em: 26 dez. 2024.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Dados Estatísticos: Produção de Petróleo e Gás Natural**. 2020b. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 19 jun. 2020.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Encarte de Consolidação da Produção 2023: Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. . [S.l: s.n.], 2023.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Produção de petróleo e gás natural nacional**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-petroleo-e-gas-natural-nacional>. Acesso em: 12 jan. 2022.

ANTONE, A. J., SUN, Z., BAO, Y. "Preparation and Application of Iron Oxide Nanoclusters", **Magnetochemistry**, v. 5, n. 3, p. 45, 1 ago. 2019. DOI: 10.3390/magnetochemistry5030045.

ANUSHREE, C., KRISHNA, D. N. G., PHILIP, J. "Oil-absorbent MnO_x capped iron oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and applications in oil recovery", **Journal of Molecular Liquids**, v. 320, p. 114324, dez. 2020. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114324.

ARNOLD, K., STEWART, M., "Produced Water Treating Systems". In: ARNOLD, K., STEWART, M. (Org.), **Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities**, 3. ed. [S.l.], Elsevier, 2007. p. 482–609.

ARTHUR, J. D., HOCHHEISER, H. W., BOTTRELL, M. D., *et al.* "Management of produced water from oil and gas wells", **NPC North American Resource Development Study**, v. 2, n. 17, p. 32, 2011.

ARTHUR, J. D., LANGHUS, B. G., PATEL, C. **Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies**. . [S.l: s.n.], 2005. Disponível em: <http://w.all-llc.com/publicdownloads/ALLConsulting-WaterTreatmentOptionsReport.pdf>.

ARUTYUNOV, V. S., LISICHKIN, G. V. "Energy resources of the 21st century:

problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels?", **Russian Chemical Reviews**, v. 86, n. 8, p. 777–804, 2017. DOI: 10.1070/rcr4723. .

ASAB, G., ZEREFFA, E. A., ABDO SEGHNE, T. "Synthesis of Silica-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles by Microemulsion Method: Characterization and Evaluation of Antimicrobial Activity", **International Journal of Biomaterials**, v. 2020, p. 1–11, 31 mar. 2020. DOI: 10.1155/2020/4783612.

ASIMAKIDOU, T., MAKRIDIS, A., VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S., *et al.* "Continuous production of magnetic iron oxide nanocrystals by oxidative precipitation", **Chemical Engineering Journal**, v. 393, n. January, p. 124593, ago. 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124593.

ATKINS, P., PAULA, J. de. **Physical Chemistry**. 8. ed. New York, W. H. Freeman and Company, 2006.

BAKKE, T., KLUNGSØYR, J., SANNE, S. "Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry", **Marine Environmental Research**, v. 92, p. 154–169, 2013. DOI: 10.1016/j.marenvres.2013.09.012.

BARMAN SKAARE, B., WILKES, H., VIETH, A., *et al.* "Alteration of crude oils from the Troll area by biodegradation: Analysis of oil and water samples", **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 11, p. 1865–1883, 2007. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.07.007.

BARRERA, D. F. R., MOLINA, D. "Reducción de la acidez de un crudo de petróleo con una solución alcohólica de líquido iónico 2-metilimidazol", **Revista Fuentes: El Reventón energético**, v. 13, n. 1, p. 47–55, 2015.

BAYDA, S., ADEEL, M., TUCCINARDI, T., *et al.* "The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine", **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 112, 27 dez. 2019. DOI: 10.3390/molecules25010112.

BCHELLAOUI, N., HAYAT, Z., MAMI, M., *et al.* "Microfluidic-assisted Formation of Highly Monodisperse and Mesoporous Silica Soft Microcapsules", **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 16326, 27 dez. 2017. DOI: 10.1038/s41598-017-16554-4.

BEAGAN, A., ALOTAIBI, K., ALMAKHLAFI, M., *et al.* "Amine and sulfonic

acid functionalized mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of methylene blue from contaminated water", **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 2, p. 101762, fev. 2022. DOI: 10.1016/j.jksus.2021.101762.

BEDÊ, P. M., SILVA, M. H. P. da, FIGUEIREDO, A. B.-H. da S., *et al.* "Nanostructured magnetic alginate composites for biomedical applications", **Polímeros**, v. 27, n. 4, p. 267–272, dez. 2017. DOI: 10.1590/0104-1428.2267. .

BERGFORS, S. N., HUYNH, K., JENSEN, A. E., *et al.* "Non-target screening of organic compounds in offshore produced water by GC×GC-MS", **PeerJ Analytical Chemistry**, v. 3, p. e11, 22 abr. 2021. DOI: 10.7717/peerj-achem.11.

BERKTAS, I., GHAFAR, A. N., FONTANA, P., *et al.* "Facile Synthesis of Graphene from Waste Tire/Silica Hybrid Additives and Optimization Study for the Fabrication of Thermally Enhanced Cement Grouts", **Molecules**, v. 25, n. 4, p. 886, 17 fev. 2020. DOI: 10.3390/molecules25040886.

BEYER, J., GOKSØYR, A., HJERMANN, D. Ø., *et al.* "Environmental effects of offshore produced water discharges: A review focused on the Norwegian continental shelf", **Marine Environmental Research**, v. 162, n. September, 2020. DOI: 10.1016/j.marenvres.2020.105155.

BOYSEN, J. E., HARJU, J. A., SHAW, B., *et al.* "Field Demonstration of the Freeze-Thaw/Evaporation Process for the Treatment of Produced Waters in the San Juan Basin of New Mexico". 3 mar. 1997. **Anais [...]** [S.l.], SPE, 3 mar. 1997. DOI: 10.2118/37904-MS.

BP. BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy: 2019**. Londres, [s.n.], 2019.

BRUCK, A. **Análise Elementar CHNS-O: entenda como e porque realizar**. 2022. c2Lab. Disponível em: <https://c2lab.com.br/blog-analise-elementar-chnso-entenda-como-e-porque-realizar/>. Acesso em: 19 out. 2022.

CAMACHO-FERNÁNDEZ, J. C., GONZÁLEZ-QUIJANO, G. K., SÉVERAC, C., *et al.* "Nanobiomechanical behavior of Fe₃O₄@SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanoparticles over HeLa cells interfaces", **Nanotechnology**, v. 32, n. 38, p. 385702, 17 set. 2021. DOI: 10.1088/1361-6528/ac0a13.

CAMPOS, V. de O., DO AMARAL, L. B., SOLANO, A. M. S., *et al.*

"Electrochemical treatment of produced water using Ti/Pt and BDD anode", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 8, p. 7894–7906, 2018. DOI: 10.20964/2018.08.44.

CAO, G. **Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications**. London, Imperial College Press, 2004.

CHEW, K. J. "The future of oil: unconventional fossil fuels", **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2006, p. 1–34, 13 jan. 2014. DOI: 10.1098/rsta.2012.0324.

CLEMENTE, J. S., FEDORAK, P. M. "A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids", **Chemosphere**, v. 60, n. 5, p. 585–600, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.065.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. "Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005", **Diário Oficial da União**, 2005.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. "Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011", **Diário Oficial da União**, 2011.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. "Resolução nº 393 de 08 de Agosto de 2007", **Diário Oficial da União**, 2007.

CONDON, J. B. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory**. 1. ed. Amsterdam, Elsevier, 2006.

CORREDOR, L., MAINI, B., HUSEIN, M. "Improving Polymer Flooding by Addition of Surface Modified Nanoparticles". 23 out. 2018. **Anais [...]** [S.l.], SPE, 23 out. 2018. p. 1–21. DOI: 10.2118/192141-MS.

COSTA, A. S., ROMÃO, L. P. C., ARAÚJO, B. R., *et al.* "Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass", **Bioresource Technology**, v. 105, p. 31–39, fev. 2012. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.096.

COSTA LOUZADA, T. C., WESCHENFELDER, S. E., DOS PASSOS, B. T., *et al.* "New insights in the treatment of real oilfield produced water: Feasibility of adsorption process with coconut husk activated charcoal", **Journal of Water Process Engineering**, v. 54, n. February, p. 104026, ago. 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104026.

COTIN, G., PIANT, S., MERTZ, D., *et al.*, "Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: Synthesis, Functionalization, and Application". In: MAHMOUDI, M., LAURENT, S. (Org.), **Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: Synthesis, Functionalization and Application**, [S.l.], Elsevier, 2018. p. 43–88. DOI: 10.1016/B978-0-08-101925-2.00002-4.

CUNHA, J. A. da. **Encapsulamento de nanopartículas magnéticas e curcumina em sílica visando aplicações biomédicas**. 2018. 106 f. UFRJ, 2018.

DA SILVA, S. S., CHIAVONE-FILHO, O., DE BARROS NETO, E. L., *et al.* "Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes", **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 257–263, 2015. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.08.021.

DANTAS, T. B., "Água de produção em poços de petróleo". In: CAVALCANTI NETO, M. T. DE O. (Org.), **Petróleo e Gás: Noções básicas para alunos do ensino médio**, Natal, IFRN, 2016. p. 143–150.

DE CARVALHO NETO, S. L., VIVIANI, J. C. T., WESCHENFELDER, S. E., *et al.* "Evaluation of petroleum as extractor fluid in liquid-liquid extraction to reduce the oil and grease content of oilfield produced water", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 161, p. 263–272, maio 2022. DOI: 10.1016/j.psep.2022.03.041.

DE FARIAS, M. B., ELGUETA, N. M., CAMPAROTTO, N. G., *et al.* "Comparative efficiency of conventional and green functionalized carbon-based materials for the uptake of priority produced water contaminants", **Journal of Cleaner Production**, v. 447, n. December 2023, p. 141458, abr. 2024. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.141458.

DENG, Z., KALIN, G. T., SHI, D., *et al.* "Nanoparticle Delivery Systems with Cell-Specific Targeting for Pulmonary Diseases", **American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology**, v. 64, n. 3, p. 292–307, mar. 2021. DOI: 10.1165/rcmb.2020-0306TR.

DOUROUMIS, D., ONYESOM, I., MANIRUZZAMAN, M., *et al.* "Mesoporous silica nanoparticles in nanotechnology", **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 33, n. 3, p. 229–245, 25 set. 2013. DOI: 10.3109/07388551.2012.685860.

DUDEK, M., VIK, E. A., AANESEN, S. V., *et al.* "Colloid chemistry and

experimental techniques for understanding fundamental behaviour of produced water in oil and gas production", **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 102105, fev. 2020. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102105.

DURASAMY, R. T., BENI, A. H., HENNI, A., "State of the Art Treatment of Produced Water". In: ELSHORBAGY, W., CHOWDHURY, R. (Org.), **Water Treatment**, [S.l.], InTech, 2013. p. 199–203. DOI: 10.5772/53478.

EKINS, P., VANNER, R., FIREBRACE, J. "Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications", **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 13–14, p. 1302–1315, set. 2007. DOI: 10.1016/j.jclepro.2006.07.014.

ELMOBARAK, W. F., ALMOMANI, F. "Application of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles grafted in silica (SiO₂) for oil recovery from oil in water emulsions", **Chemosphere**, v. 265, p. 129054, fev. 2021a. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129054.

ELMOBARAK, W. F., ALMOMANI, F. "Application of magnetic nanoparticles for the removal of oil from oil-in-water emulsion: Regeneration/reuse of spent particles", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 203, n. October 2020, p. 108591, ago. 2021b. DOI: 10.1016/j.petrol.2021.108591.

EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2019: Ano Base 2018**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2019.

EPE. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco energético nacional 2024: Ano Base 2023**. . Rio de Janeiro, [s.n.], 2024.

FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., *et al.* "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 30 out. 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.

FAKSNES, L. G., GRINI, P. G., DALING, P. S. "Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water", **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 7–8, p. 731–742, 2004. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2003.10.018.

FAURE, B., SALAZAR-ALVAREZ, G., BERGSTRÖM, L. "Hamaker Constants

of Iron Oxide Nanoparticles", **Langmuir**, v. 27, n. 14, p. 8659–8664, 19 jul. 2011. DOI: 10.1021/la201387d.

FEIFEL, S. C., LISDAT, F. "Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers", **Journal of Nanobiotechnology**, v. 9, n. 1, p. 59, 2011. DOI: 10.1186/1477-3155-9-59.

FLYNN, S. A., BUTLER, E. J., VANCE, I., "Produced Water Composition, Toxicity, and Fate. A Review of Recent BP North Sea Studies". In: MARK REED, JOHNSEN, S. (Org.), **Produced Water 2. Environmental Science Research**, Boston, Springer, 1996. p. 69–80.

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. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

FRANCO, C. A., MARTÍNEZ, M., BENJUMEA, P., *et al.* "Water Remediation Based on Oil Adsorption Using Nanosilicates Functionalized with a Petroleum Vacuum Residue", **Adsorption Science & Technology**, v. 32, n. 2–3, p. 197–207, mar. 2014. DOI: 10.1260/0263-6174.32.2-3.197.

FRANCO, C. A., NASSAR, N. N., CORTÉS, F. B. "Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nano-alumina functionalized with petroleum vacuum residue", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 58–67, nov. 2014. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.07.011.

FRANKEL, M. L., BHUIYAN, T. I., VEKSHA, A., *et al.* "Removal and biodegradation of naphthenic acids by biochar and attached environmental biofilms in the presence of co-contaminating metals", **Bioresource Technology**, v. 216, p. 352–361, set. 2016. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.084.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu tempo dispersivo no mar**. 2007. 250 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2007.

GABARDO, I. T., PLATTE, E. B., ARAUJO, A. S., *et al.*, "Evaluation of Produced Water from Brazilian Offshore Platforms". In: LEE, K., NEFF, J. (Org.), **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**,

New York, Springer, 2011. p. 89–114.

GALVÃO, W. S., NETO, D. M. A., FREIRE, R. M., *et al.* "Super-Paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications", **Solid State Phenomena**, v. 241, p. 139–176, out. 2015. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.241.139.

GARCÍA-BETANCOURT, M. L., JIMÉNEZ, S. I. R., GONZÁLEZ-HODGES, A., *et al.*, "Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water". In: MURILLO-TOVAR, M. A., SILDARRIAGA-NOREÑA, H., SAEID, A. (Org.), **Trace Metals in the Environment - New Approaches and Recent Advances**, [S.l.], IntechOpen, 2020. . DOI: 10.5772/intechopen.93263.

GEHRKE, I., GEISER, A., SOMBORN-SCHULZ, A. "Innovations in nanotechnology for water treatment", **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 1–17, 2015. DOI: 10.2147/NSA.S43773.

GEMEAY, A. H., KESHTA, B. E., EL-SHARKAWY, R. G., *et al.* "Chemical insight into the adsorption of reactive wool dyes onto amine-functionalized magnetite/silica core-shell from industrial wastewaters", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 26, p. 32341–32358, 9 set. 2020. DOI: 10.1007/s11356-019-06530-y.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., *et al.* "786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 846, p. 3973–3993, 1960. DOI: 10.1039/jr9600003973.

GOH, P. S., ONG, C. S., NG, B. C., *et al.*, "Applications of Emerging Nanomaterials for Oily Wastewater Treatment". In: AHSAN, A., ISMAIL, A. F. (Org.), **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications**, [S.l.], Elsevier, 2019. p. 101–113. DOI: 10.1016/B978-0-12-813902-8.00005-8.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: práticas e experiências internacionais**. 2014. 120 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

GREWER, D. M., YOUNG, R. F., WHITTAL, R. M., *et al.* "Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured?", **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5997–6010, 2010. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.013.

GRUBER, L. D. A. **Estudo de Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro: Métodos de Extração e Análise Cromatográfica**. 2009. 68 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

GRUBER, L. D. A., DAMASCENO, F. C., CARAMÃO, E. B., *et al.* "Ácidos naftênicos no petróleo", **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1423–1433, 2012.

GU, J., JIANG, W., WANG, F., *et al.* "Facile removal of oils from water surfaces through highly hydrophobic and magnetic polymer nanocomposites", **Applied Surface Science**, v. 301, p. 492–499, maio 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.02.112.

GUERRA, K., DAHM, K., DUNDORF, S. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States**. . Denver, CO, [s.n.], 2011.

GUIMARÃES, M. M. **Encapsulamento de nanopartículas magnéticas em polímeros acrílicos e avaliação de hipertermia para potencial tratamento de câncer**. 2017. 135 f. UFRJ, 2017.

GULISTAN, A. S., IBRAHIM, T. H., KHAMIS, M. I., *et al.* "Application of eggplant peels powder for the removal of oil from produced water", **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 33, p. 15724–15732, 14 jul. 2016. DOI: 10.1080/19443994.2015.1130661.

GUO, H.-B., HE, F., GU, B., *et al.* "Time-Dependent Density Functional Theory Assessment of UV Absorption of Benzoic Acid Derivatives", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 48, p. 11870–11879, 6 dez. 2012. DOI: 10.1021/jp3084293.

GUPTA, A. K., GUPTA, M. "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications", **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.

HASANY, S. F., ABDUTAHMAN, N. H., SUNARTI, A. R., *et al.* "Magnetic iron oxide nanoparticles: Chemical synthesis and applications review", **Current Nanoscience**, v. 9, p. 561–575, 2013. DOI: 10.2174/15734137113099990085.

HEADLEY, J. V., PERU, K. M., BARROW, M. P. "Mass spectrometric characterization of naphthenic acid in environmental samples: A review", **Mass Spectrometry Reviews**, v. 28, p. 121–134, 2009. DOI: 10.1002/mas.20185.

HENDGES, L. T., COSTA, T. C., TEMOCHKO, B., *et al.* "Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, n. 2021, p. 262–272, jan. 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2020.08.018.

HERNANDEZ-LEON, S., SARABIA-SAINZ, J., MONTFORT, G., *et al.* "Novel Synthesis of Core-Shell Silica Nanoparticles for the Capture of Low Molecular Weight Proteins and Peptides", **Molecules**, v. 22, n. 10, p. 1712, 12 out. 2017. DOI: 10.3390/molecules22101712.

HOLOWENKO, F. M., MACKINNON, M. D., FEDORAK, P. M. "Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography-mass spectrometry", **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2843–2855, 2002. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00492-4.

HOLOWENKO, F. M., MACKINNON, M. D., FEDORAK, P. M. "Naphthenic acids and surrogate naphthenic acids in methanogenic microcosms", **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2595–2606, 2001. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00558-3.

HUANG, R., MCPHEDRAN, K. N., SUN, N., *et al.* "Investigation of the impact of organic solvent type and solution pH on the extraction efficiency of naphthenic acids from oil sands process-affected water", **Chemosphere**, v. 146, p. 472–477, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.12.054.

HUANG, X., YOUNG, N. P., TOWNLEY, H. E. "Characterization and Comparison of Mesoporous Silica Particles for Optimized Drug Delivery", **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 4, n. 1, p. 2, 1 jan. 2014. DOI: 10.5772/58290.

HULLA, J., SAHU, S., HAYES, A. "Nanotechnology: History and future", **Human & Experimental Toxicology**, v. 34, n. 12, p. 1318–1321, 26 dez. 2015. DOI: 10.1177/0960327115603588.

IBRAHIM, T. H., GULISTAN, A. S., KHAMIS, M. I., *et al.* "Produced water treatment using naturally abundant pomegranate peel", **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 15, p. 6693–6701, 27 mar. 2016. DOI:

10.1080/19443994.2015.1010235.

IBRAHIM, T. H., SABRI, M. A., KHAMIS, M. I., *et al.* "Produced water treatment using olive leaves", **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 60, n. January, p. 129–136, 2017. DOI: 10.5004/dwt.2017.0720.

IGUNNU, E. T., CHEN, G. Z. "Produced water treatment technologies", **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157–177, set. 2014. DOI: 10.1093/ijlct/cts049.

IPIECA. THE GLOBAL OIL AND GAS INDUSTRY ASSOCIATION FOR ENVIRONMENTAL AND SOCIAL ISSUES. **Petroleum refining water/wastewater use and management. IPIECA Operations Best Practice Series**. London, UK, [s.n.], 2010.

IRANMANESH, S., HARDING, T., ABEDI, J., *et al.* "Adsorption of naphthenic acids on high surface area activated carbons", **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, n. 8, p. 913–922, 3 jul. 2014. DOI: 10.1080/10934529.2014.894790.

ISLAM, M. S., MCPHEDRAN, K. N., MESSELE, S. A., *et al.* "Isotherm and kinetic studies on adsorption of oil sands process-affected water organic compounds using granular activated carbon", **Chemosphere**, v. 202, p. 716–725, jul. 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.149.

JADHAV, S. A., GARUD, H. B., PATIL, A. H., *et al.* "Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water", **Colloid and Interface Science Communications**, v. 30, n. February, p. 100181, maio 2019. DOI: 10.1016/j.colcom.2019.100181.

JANKS, J. S., CADENA, F., "Investigations into the Use of Modified Zeolites for Removing Benzene, Toluene, and Xylene from Saline Produced Water". In: J.P., R., F.R., E. (Org.), **Produced Water**, Boston, MA, Springer US, 1992. p. 473–487. DOI: 10.1007/978-1-4615-2902-6_37.

JEREZ VEGUERIA, S. F., GODOY, J. M., MIEKELEY, N. "Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil”, **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, n. 1, p. 29–38, 2002. DOI: 10.1016/S0265-931X(01)00148-5.

JIMÉNEZ, S., MICÓ, M. M., ARNALDOS, M., *et al.* "State of the art of produced water treatment", **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.139.

JOACHIM, C., PLÉVERT, L. **Nanosciences: The invisible revolution**. [S.l.], WORLD SCIENTIFIC, 2009.

KABYL, A., YANG, M., ABBASSI, R., *et al.* "A risk-based approach to produced water management in offshore oil and gas operations", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 341–361, 2020. DOI: 10.1016/j.psep.2020.04.021.

KAISER, M. J. "Offshore oil and gas records circa 2020", **Ships and Offshore Structures**, v. 0, n. 0, p. 1–37, 2020. DOI: 10.1080/17445302.2020.1827633.

KALAM, S., ABU-KHAMSIN, S. A., KAMAL, M. S., *et al.* "Surfactant Adsorption Isotherms: A Review", **ACS Omega**, v. 6, n. 48, p. 32342–32348, 7 dez. 2021. DOI: 10.1021/acsomega.1c04661.

KARIMOVA, N. V., LUO, M., GRASSIAN, V. H., *et al.* "Absorption spectra of benzoic acid in water at different pH and in the presence of salts: insights from the integration of experimental data and theoretical cluster models", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 9, p. 5046–5056, 2020. DOI: 10.1039/C9CP06728K.

KAYVANI FARD, A., MCKAY, G., MANAWI, Y., *et al.* "Outstanding adsorption performance of high aspect ratio and super-hydrophobic carbon nanotubes for oil removal", **Chemosphere**, v. 164, p. 142–155, dez. 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.08.099.

KAYVANI FARD, A., RHADFI, T., MCKAY, G., *et al.* "Enhancing oil removal from water using ferric oxide nanoparticles doped carbon nanotubes adsorbents", **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 90–101, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.040.

KHAN, I., SAEED, K., KHAN, I. "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities", **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 2019. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.

KLEMZ, A. C., DAMAS, M. S. P., GONZÁLEZ, S. Y. G., *et al.* "The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water", **Separation and Purification Technology**, v. 248, n. May, p. 117123,

out. 2020. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117123.

KLEMZ, A. C., DAMAS, M. S. P., WESCHENFELDER, S. E., *et al.* "Treatment of real oilfield produced water by liquid-liquid extraction and efficient phase separation in a mixer-settler based on phase inversion", **Chemical Engineering Journal**, n. November, p. 127926, dez. 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127926.

KLEMZ, A. C., WESCHENFELDER, S. E., DE CARVALHO NETO, S. L., *et al.* "Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 199, n. November 2020, p. 108282, abr. 2021. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.108282.

KO, S., HUH, C. "Use of nanoparticles for oil production applications", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 172, n. June 2018, p. 97–114, jan. 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.09.051.

KO, S., KIM, E. S., PARK, S., *et al.* "Amine functionalized magnetic nanoparticles for removal of oil droplets from produced water and accelerated magnetic separation", **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 4, p. 132, 30 abr. 2017. DOI: 10.1007/s11051-017-3826-6.

KO, S., KIM, E. S., PARK, S., *et al.* "Oil Droplet Removal from Produced Water Using Nanoparticles and Their Magnetic Separation". **Anais [...] [S.l.]**, SPE, 26 set. 2016. p. 1–18. DOI: 10.2118/181893-MS.

KRISHNAN, M. R., OMAR, H., ALMOHSIN, A., *et al.* "An overview on nanosilica–polymer composites as high-performance functional materials in oil fields", **Polymer Bulletin**, v. 81, n. 5, p. 3883–3933, 4 abr. 2024. DOI: 10.1007/s00289-023-04934-y.

KUMAR, P. S., PAVITHRA, K. G., NAUSHAD, M., "Characterization techniques for nanomaterials". In: THOMAS, S., SAKHO, E. H. M., KALARIKKAL, N., *et al.* (Org.), **Nanomaterials for Solar Cell Applications**, [S.l.], Elsevier Inc., 2019. p. 97–124. DOI: 10.1016/B978-0-12-813337-8.00004-7.

KUMAR, S., AHLAWAT, W., BHANJANA, G., *et al.* "Nanotechnology-based water treatment strategies", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1838–1858, 2014. DOI: 10.1166/jnn.2014.9050. .

KUNC, F., BALHARA, V., SUN, Y., *et al.* "Quantification of surface functional

groups on silica nanoparticles: comparison of thermogravimetric analysis and quantitative NMR", **The Analyst**, v. 144, n. 18, p. 5589–5599, 2019. DOI: 10.1039/C9AN01080G.

KUNERT, R. **Processamento Primário de Petróleo**. Rio de Janeiro, Universidade Petrobras - Escola de Ciências e Tecnologia E&P, 2007.

LANČ, M., SYSEL, P., ŠOLTYS, M., *et al.* "Synthesis, preparation and characterization of novel hyperbranched 6FDA-TTM based polyimide membranes for effective CO₂ separation: Effect of embedded mesoporous silica particles and siloxane linkages", **Polymer**, v. 144, p. 33–42, maio 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.033.

LATA, S., SAMADDER, S. R. "Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review", **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 387–406, jan. 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.10.039.

LEE, S. H., CHUNG, K. C., SHIN, M. C., *et al.* "Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil", **Materials Letters**, v. 52, n. 4–5, p. 266–271, 2002. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00405-0.

LI, H., ZHU, Y. "Liquid-Phase Synthesis of Iron Oxide Nanostructured Materials and Their Applications", **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 42, p. 9180–9205, 27 jul. 2020. DOI: 10.1002/chem.202000679.

LI, S., LI, N., YANG, S., *et al.* "The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters", **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 1, p. 94–99, 2014. DOI: 10.1039/c3ta12952g.

LIANG, H., ESMAEILI, H. "Application of nanomaterials for demulsification of oily wastewater: A review study", **Environmental Technology and Innovation**, v. 22, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101498.

LIANG, J., DU, N., SONG, S., *et al.* "Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 466, p. 197–202, fev. 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.11.050.

LIM, J., YEAP, S. P., CHE, H. X., *et al.* "Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering", **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 381,

8 dez. 2013. DOI: 10.1186/1556-276X-8-381.

LIMA, A. C. A. de, VIDAL, C. B., BEZERRA, C. W. B., *et al.*, "Termodinâmica de Adsorção". In: NASCIMENTO, R. F. DO, LIMA, A. C. A. DE, VIDAL, C. B., *et al.* (Org.), **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 73–90.

LIU, F., NIU, F., PENG, N., *et al.* "Synthesis, characterization, and application of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanoparticles", **RSC Advances**, v. 5, n. 23, p. 18128–18136, 2015. DOI: 10.1039/C4RA15968C.

LIU, Y., LI, Y., LU, H., *et al.* "A full-scale process for produced water treatment on offshore oilfield: Reduction of organic pollutants dominated by hydrocarbons", **Journal of Cleaner Production**, v. 296, p. 126511, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126511.

LIU, Y., LU, H., LI, Y., *et al.* "A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields", **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145485, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145485.

LOGANATHAN, S., VALAPA, R. B., MISHRA, R. K., *et al.*, "Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials". **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization**, [S.l.], Elsevier, 2017. p. 67–108. DOI: 10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9.

LOPES, C. N. Y., SILVA, J. G. D. da, LIMA, L. R. R., *et al.* "Comparação do processo de adsorção em batelada e em leito fixo do ácido naftênico 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi", **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 27, n. 4, p. 663–672, ago. 2022. DOI: 10.1590/s1413-415220210190.

LU, H.-T. "Synthesis and characterization of amino-functionalized silica nanoparticles", **Colloid Journal**, v. 75, n. 3, p. 311–318, 8 maio 2013. DOI: 10.1134/S1061933X13030125.

LU, H., LIU, Y. Q., CAI, J. B., *et al.* "Treatment of offshore oily produced water: Research and application of a novel fibrous coalescence technique", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 178, n. February, p. 602–608, 2019. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.03.025.

LÜ, T., ZHANG, S., QI, D., *et al.* "Synthesis of pH-sensitive and recyclable

magnetic nanoparticles for efficient separation of emulsified oil from aqueous environments", **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1604–1612, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.223.

LÜ, T., ZHANG, S., QI, D., *et al.* "Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)-grafted magnetic nanoparticles for efficient treatment of emulsified oily wastewater", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 513–520, dez. 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.07.262.

LUSINIER, N., SEYSSIECQ, I., SAMBUSITI, C., *et al.* "Biological treatments of oilfield produced water: A comprehensive review", **SPE Journal**, v. 24, n. 5, p. 2135–2147, 2019. DOI: 10.2118/195677-PA.

LYU, Z., YAO, L., CHEN, W., *et al.* "Electron Microscopy Studies of Soft Nanomaterials", **Chemical Reviews**, v. 123, n. 7, p. 4051–4145, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00461>.

MA, P., LU, Q., CHEN, J., *et al.* "Intraperitoneal injection of magnetic Fe₃O₄-nanoparticle induces hepatic and renal tissue injury via oxidative stress in mice", **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 4809, set. 2012. DOI: 10.2147/IJN.S34349.

MACHADO, L. M. M., PERONDI, D., MANERA, C., *et al.* "Bleached cellulose biochars as a sustainable alternative for oilfield-produced water (OPW) treatment and environmental remediation", **Separation and Purification Technology**, v. 357, n. PA, p. 130136, maio 2025. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.130136.

MANDEL, K., STRASSER, M., GRANATH, T., *et al.* "Surfactant free superparamagnetic iron oxide nanoparticles for stable ferrofluids in physiological solutions", **Chemical Communications**, v. 51, n. 14, p. 2863–2866, 2015. DOI: 10.1039/C4CC09277E.

MARTINEZ-IGLESIAS, A., NIASAR, H. S., XU, C. C., *et al.* "Adsorption of Model Naphthenic Acids in Water with Granular Activated Carbon", **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 10, p. 881–894, dez. 2015. DOI: 10.1260/0263-6174.33.10.881.

MARTINS, L. L., SILVA, P. F. da, CRUZ, G. F. da, *et al.* "Estudo da Acidez Naftênica e Potencial Corrosivo de Petróleos Brasileiros por ESI(-) FT-ICR MS", **Revista**

Virtual de Química, v. 10, n. 3, p. 625–640, 2018. DOI: 10.21577/1984-6835.20180046.

MEDEIROS, D. C. C. da S., CHELME-AYALA, P., GAMAL EL-DIN, M. "Sludge-based activated biochar for adsorption treatment of real oil sands process water: Selectivity of naphthenic acids, reusability of spent biochar, leaching potential, and acute toxicity removal", **Chemical Engineering Journal**, v. 463, n. January, p. 142329, maio 2023a. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142329.

MEDEIROS, D. C. C. da S., CHELME-AYALA, P., GAMAL EL-DIN, M. "Sorption and desorption of naphthenic acids on reclamation materials: Mechanisms and selectivity of naphthenic acids from oil sands process water", **Chemosphere**, v. 326, n. March, p. 138462, jun. 2023b. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138462.

MELO, D. de Q., LIMA, A. C. A. de, BARROS, A. L. de, *et al.*, "Equilíbrio de Adsorção". In: NASCIMENTO, R. F. DO, LIMA, A. C. A. DE, VIDAL, C. B., *et al.* (Org.), **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 23–50.

MIGLIORIN, L. S., FRANCO, D. S. P., KNANI, S., *et al.* "Application of mesoporous zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) as an adsorbent material for the removal of naphthenic acid present in oil-produced water", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 344, n. August, p. 112216, out. 2022. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.112216.

MIRSHAHGHASSEMI, S., CAI, B., LEAD, J. R. "Evaluation of polymer-coated magnetic nanoparticles for oil separation under environmentally relevant conditions: effect of ionic strength and natural organic macromolecules", **Environmental Science: Nano**, v. 3, n. 4, p. 780–787, 2016. DOI: 10.1039/C5EN00282F.

MIRSHAHGHASSEMI, S., LEAD, J. R. "Oil Recovery from Water under Environmentally Relevant Conditions Using Magnetic Nanoparticles", **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 19, p. 11729–11736, 6 out. 2015. DOI: 10.1021/acs.est.5b02687.

MÔNACO, F. S., FERREIRA, M. E. de O., OSTROSKIA, I. C. "Adsorção de ácido naftênico pelo carvão ativado de casca de *Orbignya phalerata*", **Acta Brasiliensis**, v. 4, n. 3, p. 173–177, 2020. DOI: 10.22571/2526-4338279. .

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5th. ed. New

York, Wiley, 2001.

MORROW, L. R., MARTIR, W. K., AGHAZEYNALI, H., *et al.* **Process of treating produced water with ozone. US. Patent.** Estados Unidos, [s.n.], 1999

MOURDIKOUDIS, S., PALLARES, R. M., THANH, N. T. K. "Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties", **Nanoscale**, v. 10, p. 12871–12934, 2018. DOI: 10.1039/c8nr02278j.

NASIRI, M., JAFARI, I. "Produced water from oil-gas plants: A short review on challenges and opportunities", **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 61, n. 2, p. 73–81, 2017. DOI: 10.3311/PPch.8786.

NAWAZ, M., SLIMAN, Y., ERCAN, I., *et al.*, "Magnetic and pH-responsive magnetic nanocarriers". In: MAKHLOUF, A. S. H., ABU-THABIT, N. Y. (Org.), **Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications**, [S.l.], Elsevier, 2019. p. 37–85. DOI: 10.1016/B978-0-08-101995-5.00002-7.

NEFF, J., LEE, K., DEBLOIS, E. M., "Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects". In: LEE, K., NEFF, J. (Org.), **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**, New York, NY, Springer New York, 2011. p. 3–56. DOI: 10.1007/978-1-4614-0046-2.

NETO, S. S., GERMINIANI, J. C., LORENZO, H. R. Di. "Produced Water WSOs Reduction by Topside Facilities Rearrangement". 2023. **Anais [...]**, Rio de Janeiro, OnePetro, 2023. p. 24–26. DOI: 10.4043/32970-MS.

NIASAR, H. S., DAS, S., XU, C. (Charles), *et al.* "Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents", **Chemosphere**, v. 214, p. 511–518, jan. 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.078.

NIASAR, H. S., LI, H., KASANNENI, T. V. R., *et al.* "Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW)", **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 189–199, jun. 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.062.

NONATO, T. C. M., ALVES, A. A. D. A., SENS, M. L., *et al.* "Produced water from oil - A review of the main treatment technologies", **Journal of Environmental**

Chemistry and Toxicology, v. 2, n. 1, p. 23–27, 2018.

ODOOM, J., IORHEMEN, O. T., LI, J. "Advances in adsorption for oily wastewater treatment: eco-friendly adsorbents and analytical insights", **Energy, Ecology and Environment**, 2 jul. 2024. DOI: 10.1007/s40974-024-00332-w.

OLAJIRE, A. A. "Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives", **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, n. August, p. 100049, 2020. DOI: 10.1016/j.ceja.2020.100049.

PADIYAR, N., NAINWAL, N., ALE, Y., *et al.* "Formulation, Characterization and Stability Aspects of Mesoporous Silica Nanoparticles", **International Journal of Drug Delivery Technology**, v. 14, n. 02, p. 1217–1224, 24 jun. 2024. DOI: 10.25258/ijddt.14.2.88.

PATEL, V., DHARAIYA, N., RAY, D., *et al.* "pH controlled size/shape in CTAB micelles with solubilized polar additives: A viscometry, scattering and spectral evaluation", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 455, n. 1, p. 67–75, ago. 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.025.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., *et al.* **Introdução à espectroscopia**. Tradução d ed. [S.l.], Cengage Learning, 2010.

PENG, R., ASADULLAH KHAN, M., LI LIU, C. "Synthesis of Silica nanoparticles and their application of Dielectric relaxation spectroscopy- a review", **Results in Chemistry**, v. 6, n. July, p. 101218, dez. 2023. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.101218.

PESSOA, V. R. **Desenvolvimento de nanoadsorvente PVA/nanopartículas de sílica para adsorção de óleo da água produzida de petróleo**. 2022. 112 f. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2022.

PETROBRAS. **Monitoramento de água produzida**. 2020a. Comunicação Bacia de Santos. Disponível em: <https://www.comunicabaciadesantos.com.br/programa-ambiental/monitoramento-de-agua-produzida.html>. Acesso em: 10 jun. 2020.

PETROBRAS. "Projeto de Monitoramento do Corpo Receptor a 500 m das Plataformas que descartam Água Produzida na Bacia de Santos (PM-500)", **RTA - Relatório Técnico de Análise**, 2019.

PETROBRAS. **Relatório anual e formulário 20-F: 2019**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, [s.n.], 2020b.

PETROBRAS. **Relatório de produção e vendas: 4º trimestre de 2020**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, [s.n.], 2021a.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade 2020**. . [S.l: s.n.], 2021b.

PICCIOLI, M., AANESEN, S. V., ZHAO, H., *et al.* "Gas Flotation of Petroleum Produced Water: A Review on Status, Fundamental Aspects, and Perspectives", **Energy and Fuels**, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03262.

PINTO, J. C., SCHWAAB, M. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. 1. ed. Rio de Janeiro, e-papers, 2007.

PRIGIOBBE, V., KO, S., WANG, Q., *et al.* "Magnetic Nanoparticles for Efficient Removal of Oilfield Contaminants: Modeling of Magnetic Separation and Validation". 2, 13 abr. 2015. **Anais [...]** [S.l.], SPE, 13 abr. 2015. p. 1093–1104. DOI: 10.2118/173786-MS.

PUNIA, P., BHARTI, M. K., CHALIA, S., *et al.* "Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment - A review", **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 1526–1550, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.09.050.

PUTZ, A.-M., CECILIA, S., IANĂȘI, C., *et al.* "Pore ordering in mesoporous matrices induced by different directing agents", **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 321–331, 18 abr. 2015. DOI: 10.1007/s10934-014-9899-z.

QU, X., ALVAREZ, P. J. J., LI, Q. "Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment", **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 3931–3946, 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.058.

RĂCUCIU, M., CREANGĂ, D. E., AIRINEI, A. "Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications", **The European Physical Journal E**, v. 21, n. 2, p. 117–121, 27 out. 2006. DOI: 10.1140/epje/i2006-10051-y.

RAFIGH, S. M., HEYDARINASAB, A. "Mesoporous Chitosan–SiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption Capacity", **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 11, p. 10379–10386, 6 nov. 2017. DOI:

10.1021/acssuschemeng.7b02388.

RAHMAN, I. A., PADAVETTAN, V. "Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review", **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. 1, 10 jan. 2012. DOI: 10.1155/2012/132424.

RAMELI, N., JUMBRI, K., WAHAB, R. A., *et al.* "Synthesis and characterization of mesoporous silica nanoparticles using ionic liquids as a template", **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1123, n. 1, p. 012068, nov. 2018. DOI: 10.1088/1742-6596/1123/1/012068.

RASHED, Y., MESSELE, S. A., ZENG, H., *et al.* "Mesoporous carbon xerogel material for the adsorption of model naphthenic acids: structure effect and kinetics modelling", **Environmental Technology**, v. 41, n. 27, p. 3534–3543, 2020. DOI: 10.1080/09593330.2019.1615130.

RAY, S. S., GUSAIN, R., KUMAR, N., "Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics". In: RAY, S. S., GUSAIN, R., KUMAR, N. (Org.), **Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification**, [S.l.], Elsevier, 2020. p. 101–118. DOI: 10.1016/B978-0-12-821959-1.00005-2.

REBELLO, L. R. B., NICOLINI, J. V., FERRAZ, H. C. "Nanofluid formulation based on the combined effect of silica nanoparticles and low salinity water for Enhanced Oil Recovery in sandstones", **Geoenergy Science and Engineering**, v. 223, n. February, p. 211570, abr. 2023. DOI: 10.1016/j.geoen.2023.211570.

ROACHO-PÉREZ, J. A., RUIZ-HERNANDEZ, F. G., CHAPA-GONZALEZ, C., *et al.* "Magnetite Nanoparticles Coated with PEG 3350-Tween 80: In Vitro Characterization Using Primary Cell Cultures", **Polymers**, v. 12, n. 2, p. 300, 2 fev. 2020. DOI: 10.3390/polym12020300.

RODRIGUES, R. V. "Ácidos Naftênicos: Detecção e Identificação no Petróleo", **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, v. 7, n. 6, p. 81–90, 2018.

RUIZ-CAÑAS, M. C., CORREDOR, L. M., QUINTERO, H. I., *et al.* "Morphological and Structural Properties of Amino-Functionalized Fumed Nanosilica and Its Comparison with Nanoparticles Obtained by Modified Stöber Method",

Molecules, v. 25, n. 12, p. 2868, 22 jun. 2020. DOI: 10.3390/molecules25122868.

SAIKIA, J., GOGOI, A., BARUAH, S., "Nanotechnology for water remediation". In: DASGUPTA, N., RANJAN, S., LICHTFOUSE, E. (Org.), **Environmental Nanotechnology**, Environmental Chemistry for a Sustainable World. 1. ed. Cham, Springer International Publishing, 2019. v. 2. p. 195–211. DOI: 10.1007/978-3-319-98708-8.

SAMRAT ALAM, M., COSSIO, M., ROBINSON, L., *et al.* "Removal of organic acids from water using biochar and petroleum coke", **Environmental Technology & Innovation**, v. 6, p. 141–151, nov. 2016. DOI: 10.1016/j.eti.2016.08.005.

SANTOS, E. C. S., CUNHA, J. A., MARTINS, M. G., *et al.* "Curcuminoids-conjugated multicore magnetic nanoparticles: Design and characterization of a potential theranostic nanoplatfom", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 879, p. 160448, out. 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160448.

SANTOS, T. M., DE JESUS, F. A., DA SILVA, G. F., *et al.* "Synthesis of activated carbon from oleifera moringa for removal of oils and greases from the produced water", **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, n. December 2019, 2020. DOI: 10.1016/j.enmm.2020.100357.

SARKAR, B. **Adsorption of single-ring model naphthenic acid from oil sands tailings pond water using physically activated petroleum coke**. 2013. 135 f. University of Toronto, 2013. DOI: 10.1002/cjce.24804.

SCHIESTEL, T., BRUNNER, H., TOVAR, G. E. M. "Controlled Surface Functionalization of Silica Nanospheres by Covalent Conjugation Reactions and Preparation of High Density Streptavidin Nanoparticles", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 5, p. 504–511, 1 maio 2004. DOI: 10.1166/jnn.2004.079.

SEGHIR, B. B., HEMMAMI, H., HOCINE, B. M. El, *et al.* "Methods for the Preparation of Silica and Its Nanoparticles from Different Natural Sources", **Biological Trace Element Research**, v. 201, n. 12, p. 5871–5883, 20 dez. 2023. DOI: 10.1007/s12011-023-03628-w.

SENA, S. F. M. **Estudo hidroquímico da água produzida de um determinado campo de petróleo da bacia potiguar**. 2011. 126 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2011.

SHI, Y., HU, H., REN, H. "Dissolved organic matter (DOM) removal from biotreated coking wastewater by chitosan-modified biochar: Adsorption fractions and mechanisms", **Bioresource Technology**, v. 297, n. August 2019, p. 122281, fev. 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122281.

SILVA, P. C., FERRAZ, N. P., PERPETUO, E. A., *et al.* "Oil Produced Water Treatment Using Advanced Oxidative Processes: Heterogeneous-Photocatalysis and Photo-Fenton", **Journal of Sedimentary Environments**, v. 4, n. 1, p. 99–107, 25 mar. 2019. DOI: 10.12957/jse.2019.40991.

SIMONSEN, G., STRAND, M., NORRMAN, J., *et al.* "Amino-functionalized iron oxide nanoparticles designed for adsorption of naphthenic acids", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 568, n. February, p. 147–156, maio 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.02.010.

SIMONSEN, G., STRAND, M., ØYE, G. "Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry", **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, n. December 2017, p. 488–495, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.02.048.

SINGH, R. K., KIM, T.-H., PATEL, K. D., *et al.* "Biocompatible magnetite nanoparticles with varying silica-coating layer for use in biomedicine: Physicochemical and magnetic properties, and cellular compatibility", **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 100A, n. 7, p. 1734–1742, jul. 2012. DOI: 10.1002/jbm.a.34140.

SINGH, R., NAIK, D. V., DUTTA, R. K., *et al.* "Biochars for the removal of naphthenic acids from water: A prospective approach towards remediation of petroleum refinery wastewater", **Journal of Cleaner Production**, v. 266, p. 121986, set. 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121986.

SOARES, S. F., FERNANDES, T., TRINDADE, T., *et al.* "Trimethyl Chitosan/Siloxane-Hybrid Coated Fe₃O₄ Nanoparticles for the Uptake of Sulfamethoxazole from Water", **Molecules**, v. 24, n. 10, p. 1958, 21 maio 2019. DOI: 10.3390/molecules24101958.

SOBOLČIAK, P., POPELKA, A., TANVIR, A., *et al.* "Some theoretical aspects of tertiary treatment of water/oil emulsions by adsorption and coalescence mechanisms: A review", **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 5, p. 1–26, 2021. DOI: 10.3390/w13050652.

SPITZMÜLLER, L., NITSCHKE, F., RUDOLPH, B., *et al.* "Dissolution control and stability improvement of silica nanoparticles in aqueous media", **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 3, p. 40, 18 mar. 2023. DOI: 10.1007/s11051-023-05688-4.

STRONG, O. K. L., NAZARI, E., ROY, T., *et al.* "Transforming micropores to mesopores by heat cycling KOH activated petcoke for improved kinetics of adsorption of naphthenic acids", **Heliyon**, v. 9, n. 2, p. e13500, fev. 2023. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e13500.

SU, Y., QIU, B., CHANG, C., *et al.* "Separation of bovine hemoglobin using novel magnetic molecular imprinted nanoparticles", **RSC Advances**, v. 8, n. 11, p. 6192–6199, 2018. DOI: 10.1039/C7RA12457K.

SUDHARSAN, J., AGARWAL, M., KUDAPA, V. K. "Nanotechnology for a green - proficient disposal of oilfield produced water", **Materials Today: Proceedings**, v. 46, n. xxxx, p. 3341–3345, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.11.475.

SUN, S.-N., WEI, C., ZHU, Z.-Z., *et al.* "Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications", **Chinese Physics B**, v. 23, n. 3, p. 1–19, mar. 2014. DOI: 10.1088/1674-1056/23/3/037503.

SUN, Y., DUAN, L., GUO, Z., *et al.* "An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 285, n. 1–2, p. 65–70, jan. 2005. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.07.016.

SWENSON, H., STADIE, N. P. "Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review", **Langmuir**, v. 35, n. 16, p. 5409–5426, 23 abr. 2019. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00154.

TANUDJAJA, H. J., HEJASE, C. A., TARABARA, V. V., *et al.* "Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective", **Water Research**, v. 156, p. 347–365, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.03.021.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência: PETROBRAS, 2001.

THOMAS, K. V., LANGFORD, K., PETERSEN, K., *et al.* "Effect-directed identification of naphthenic acids as important in vitro xeno-estrogens and anti-androgens

in North Sea offshore produced water discharges", **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 21, p. 8066–8071, 2009. DOI: 10.1021/es9014212.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., *et al.* "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TIBBETTS, P. J. C., BUCHANAN, I. T., GAWEL, L. J., *et al.*, "A comprehensive determination of produced water composition". In: RAY, J. P., ENGELHARDT, F. R. (Org.), **Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions**, San Diego, California, USA, Springer, 1992. p. 97–112.

TITUS, D., SAMUEL, E. J. J., ROOPAN, S. M., "Nanoparticle characterization techniques". In: SHUKLA, A. K., IRAVANI, S. (Org.), **Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles**, [S.l.], Elsevier Inc., 2019. p. 303–319. DOI: 10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5.

TRAN, H. N., YOU, S. J., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., *et al.* "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review", **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.

TRASATTI, S. P., GABETTA, G. "Study of naphthenic acid corrosion by neural network", **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 200–211, 2006. DOI: 10.1179/174327806X111216.

VAZQUEZ, N. I., GONZALEZ, Z., FERRARI, B., *et al.* "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications", **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 56, n. 3, p. 139–145, maio 2017. DOI: 10.1016/j.bsecv.2017.03.002.

VEIL, J. A., KIMMELL, T. A., RECHNER, A. C. **Characteristics of Produced Water Discharged to the Gulf of Mexico Hypoxic Zone**. . [S.l.], National Energy Technology Laboratory, 2005.

VEIL, J. A., PUDER, M. G., ELCOCK, D., *et al.* **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane**. . Argonne, IL (United States), [s.n.], 16 fev. 2004.

VERT, M., DOI, Y., HELLWICH, K.-H., *et al.* "Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)", **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 377–410, 11 jan. 2012. DOI: 10.1351/PAC-REC-10-12-04.

VIDAL, C. B., LIMA, A. C. A. de, MELO, D. de Q., *et al.*, "Cinética de Adsorção". In: NASCIMENTO, R. F. DO, LIMA, A. C. A. DE, VIDAL, C. B., *et al.* (Org.), **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Fortaleza, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. p. 51–72.

VIEIRA, Y., FUHR, A. C. F. P., LÜTKE, S. F., *et al.* "Adsorptive features of cyclohexane carboxylic naphthenic acid on a novel cross-linked polymer developed from spent coffee grounds", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 30, p. 42889–42901, 17 jun. 2024. DOI: 10.1007/s11356-024-33977-5.

VIKESLAND, P. J., REBODOS, R. L., BOTTERO, J. Y., *et al.* "Aggregation and sedimentation of magnetite nanoparticle clusters", **Environmental Science: Nano**, v. 3, n. 3, p. 567–577, 2016. DOI: 10.1039/C5EN00155B.

WAHI, R., CHUAH, L. A., CHOONG, T. S. Y., *et al.* "Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview", **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51–63, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.04.015.

WALSH, J. M., "Applications: dissolved & Water soluble organics". In: WALSH, J. M. (Org.), **Produced Water Volume 2: Equipment, Process Configuration, Applications**, 1. ed. [S.l.], Petro Water Technology, 2018. p. 1–21.

WALSH, J. M., FRANKIEWICZ, T. C. "Treating Produced Water on Deepwater Platforms: Developing Effective Practices Based Upon Lessons Learned". 19 set. 2010. **Anais [...]** [S.l.], SPE, 19 set. 2010. p. 1–12. DOI: 10.2118/134505-MS.

WALSH, J. M., VANJO-CARNELL, J., HUGONIN, J. "Understanding water soluble organics in upstream production systems", **Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, v. 4, p. 3087–3113, 2014. DOI: 10.2118/170806-ms.

WANG, J., ZHENG, S., SHAO, Y., *et al.* "Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal", **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 293–299, set. 2010. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.05.010.

WANG, Qiang, HOU, R., CHENG, Y., *et al.* "Super-tough double-network

hydrogels reinforced by covalently compositing with silica-nanoparticles", **Soft Matter**, v. 8, n. 22, p. 6048, 2012. DOI: 10.1039/c2sm07233e.

WANG, Qing, PUERTO, M. C., WARUDKAR, S., *et al.* "Recyclable amine-functionalized magnetic nanoparticles for efficient demulsification of crude oil-in-water emulsions", **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 4, n. 10, p. 1553–1563, 2018. DOI: 10.1039/C8EW00188J.

WANG, T., YIN, L., MA, Z., *et al.* "Chlorogenic Acid-Loaded Mesoporous Silica Nanoparticles Modified with Hexa-Histidine Peptides Reduce Skin Allergies by Capturing Nickel", **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1430, 21 fev. 2022. DOI: 10.3390/molecules27041430.

WANG, X., GOUAL, L., COLBERG, P. J. S. "Characterization and treatment of dissolved organic matter from oilfield produced waters", **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 164–170, maio 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.006.

WESTCOTT, S. L., OLDENBURG, S. J., LEE, T. R., *et al.* "Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces", **Langmuir**, v. 14, n. 19, p. 5396–5401, 1 set. 1998. DOI: 10.1021/la980380q.

WU, S.-H., MOU, C.-Y., LIN, H.-P. "Synthesis of mesoporous silica nanoparticles", **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3862, 2013. DOI: 10.1039/c3cs35405a.

WU, W., HE, Q., JIANG, C. "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies", **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397, 2 nov. 2008. DOI: 10.1007/s11671-008-9174-9.

WU, W., JIANG, C. Z., ROY, V. A. L. "Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications", **Nanoscale**, v. 8, n. 47, p. 19421–19474, 2016. DOI: 10.1039/c6nr07542h.

YOUNKER, J. M., WALSH, M. E. "Impact of salinity on coagulation and dissolved air flotation treatment for oil and gas produced water", **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 49, n. 2, p. 135–143, 2014. DOI: 10.2166/wqrjc.2013.118.

YOUSEF, R., QIBLAWEY, H., EL-NAAS, M. H. "Adsorption as a process for produced water treatment: A review", **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1–22, 2020. DOI:

10.3390/pr8121657.

ZHANG, S., LÜ, T., QI, D., *et al.* "Synthesis of quaternized chitosan-coated magnetic nanoparticles for oil-water separation", **Materials Letters**, v. 191, p. 128–131, mar. 2017. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.12.092.

ZHENG, J., CHEN, B., THANYAMANTA, W., *et al.* "Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments", **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 7–19, 2016. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.01.004.

ZHURAVLEV, L. T., POTAPOV, V. V. "Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution", **Russian Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 7, p. 1119–1128, jul. 2006. DOI: 10.1134/S0036024406070211.

ZOU, J., PENG, Y.-G., TANG, Y.-Y. "A facile bi-phase synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with tunable film thicknesses", **RSC Advances**, v. 4, n. 19, p. 9693, 2014. DOI: 10.1039/c3ra47043a.