



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO
MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTÃO AMBIENTAL**

HEVERTON RODRIGO CAUÁS ALBUQUERQUE

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ÁGUA/ÓLEO POR ADSORÇÃO EM UM
SETOR DE LAVAGEM DE PEÇAS AUTOMOTIVAS EM EVA, CARVÃO ATIVADO
E PRODUTO COMERCIAL À BASE DE FIBRAS VEGETAIS**

Recife, 2021

HEVERTON RODRIGO CAUÁS ALBUQUERQUE

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ÁGUA/ÓLEO POR ADSORÇÃO EM UM
SETOR DE LAVAGEM DE PEÇAS AUTOMOTIVAS EM EVA, CARVÃO ATIVADO
E PRODUTO COMERCIAL À BASE DE FIBRAS VEGETAIS**

Projeto de pesquisa submetido ao Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental, para qualificação como requisito para obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco.

Prof. Dr. Eduardo José Alécio de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Ronaldo Faustino da Silva
Coorientador

Recife, 2021

- A345t Albuquerque, Heverton Rodrigo Cauás.
Tratamento de efluente de água-óleo por absorção em um setor de lavagem de peças automotivas em EVA, carvão ativado e produto comercial à base de fibras vegetais. / Heverton Rodrigo Cauás Albuquerque. – Recife, PE: O autor, 2021.
99 f.: color. ; il. ; 30 cm.
- Orientador: Prof. Dr. Eduardo José Alcício de Oliveira.
Co-Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Faustino da Silva
- Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco - IFPE, Campus Recife, Coordenação de Pós-Graduação - Mestrado Profissional em Gestão Ambiental, 2021.
- Inclui referências e anexos.
- 1.Processos Químicos. 2. Lavagem Automotiva. 3. Fibras Vegetais 4. Carvão Ativado. I. Oliveira, Eduardo José Alcício de. (Orientador). II. Silva, Ronaldo Faustino da. (Co-Orientador). III. Título.
- 660.284 CDD (22 Ed.)

HEVERTON RODRIGO CAUÁS ALBUQUERQUE**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ÁGUA/ÓLEO POR ADSORÇÃO EM UM SETOR DE LAVAGEM DE PEÇAS AUTOMOTIVAS EM EVA, CARVÃO ATIVADO E PRODUTO COMERCIAL À BASE DE FIBRAS VEGETAIS**

Projeto de pesquisa submetido ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco para qualificação como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental.

Data da defesa: 29 / 11 / 2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo José Alécio de Oliveira
Orientador - IFPE

Prof. Dr. Ronaldo Faustino da Silva
Examinador Interno - MPGA

Prof. Dra. Ioná Maria Rameh Barbosa
Examinador Externo - IFPE

Prof. Dra. Sofia Suely Ferreira Brandão
Examinador Interno - MPGA

Prof. Dr. Romero Barboza de Assis Filho
Examinador Interno - MPGA

Dedico este trabalho a minha mãe, Silvia Cauás, guerreira em sua luta e sempre ao meu lado, que sempre foi uma grande incentivadora de meus estudos e minhas conquistas. A minha irmã Nathalia Cauás a quem tenho muito amor e admiração. Ao meu padrasto, Silvio Romero, que ao lado de minha mãe sempre batalhou por mim e por nossa família. E minha esposa Marcela Andrade Lima que me apoiou e incentivou durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar as oportunidades necessárias, guiar os meus caminhos e os desafios e mostrar como enfrentar as adversidades.

Ao IFPE e o programa do MPGA por me proporcionar os meios necessários e a oportunidade de estudar a nível de mestrado.

Ao orientador Prof. Dr. Eduardo Alécio e ao coorientador Prof. Dr. Ronaldo Faustino, por me guiarem durante toda a pesquisa e pelo incentivo a continuar mesmo com todas as dificuldades.

A toda diretoria do Grupo Pedrosa Transportes, em especial a Felipe Bandeira, por toda colaboração, ajuda, ensinamentos e amizade que teve por mim durante todos os anos em que estive nas empresas.

Ao Prof. Dr. Romero Barbosa, por toda ajuda dedicada no planejamento do experimento e suporte na interpretação dos resultados obtidos.

Aos meus pais, Silvio Romero e Silvia Cauás, por estarem sempre ao meu lado, acreditando e disponibilizando os recursos necessários para minha educação, por serem meu alicerce, por me mostrarem meu papel na sociedade como ser humano e profissional, por serem meus exemplos de bondade, ética, fraternidade e amor.

A minha irmã Nathália Cauás a quem tenho o papel de ser exemplo e por quem tenho muito apreço, carinho e amor.

A minha avó Najela Cauás e a minha tia Cynara Cauás pela ajuda e apoio necessários para percorrer esse caminho. Ao meu primo Paulo Cauás que assim como eu, busca desafios constantes para crescer enquanto ser humano e profissional.

Aos meus amigos Lindemberg Tavares e Rodrigo Oliveira por serem companheiros e incentivadores inseparáveis, que me apoiam, incentivam e me ajudam em todos os momentos em que preciso.

Aos meus colegas e amigos de trabalho do Grupo Pedrosa Transportes, Caroline Oliveira, Marylane Souza, Aurora Vieira, Barbara Catarine, Nicolle Henriques, Beatriz Martins, Erica Diana, Adriana Santos, Lucimere Vicente e Samuel Santos por toda confiança que depositaram em mim e incentivo para que eu chegasse até aqui.

Aos meus colegas de MPGA, que estiveram sempre presentes nos momentos de aprendizado e em torcida constante.

A Marcela Andrade Lima que sempre me incentivou a estudar, a evoluir enquanto pessoa e por estar ao meu lado me apoiando em boa parte da minha vida. A quem tenho muito carinho, admiração e amor.

A todos que torceram, rezaram e me incentivaram durante essa jornada.

Muito obrigado!

“De uma forma suave, você pode sacudir o mundo.
A força não provém da capacidade física e sim de
uma vontade indomável”.

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

O processo de lavagem de peças de veículos é uma atividade que utiliza elevados volumes de água e gera efluentes que possuem turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Óleos e Graxas (O&G) elevados, o que lhe confere alto potencial poluidor. Reconhecidamente, os Separadores de Água e Óleo (SAO) presentes no mercado não possuem a eficiência necessária para atingir os parâmetros necessários exigidos pela legislação brasileira. Dessa forma, foi-se necessário implementar melhorias na eficiência desses separadores utilizando a potencialidade de diferentes adsorventes no processo para o tratamento de águas residuárias da lavagem de peças automotivas, levando-se em conta, principalmente, as quantidades necessárias de cada adsorvente e tempo de contato necessário. Para tal, estudou-se o efeito dos adsorventes em relação ao parâmetro de O&G obtidos. Os adsorventes utilizados foram: Etileno Acetato de Vinila (EVA), Carvão Ativado Comercial (CAC) e Produto Comercial de Fibras Orgânicas (PCFO). Amostras de efluentes de 150 ml coletadas na saída do SAO foram tratadas com diferentes doses dos adsorventes supracitados (0,275 g, 7,012 g e 13,750 g) sob agitação em diferentes tempos de contato (5, 77,5 e 150 minutos). Todo o experimento foi realizado em escala de bancada. Os resultados demonstraram que os efluentes originados pelas oficinas mecânicas não atingem os parâmetros definidos em legislação apenas com o tratamento em SAO. O experimento com menor massa de CAC e menor tempo de contato não demonstraram resultados satisfatórios. O EVA mostrou-se um adsorvente interessante para remoção de O&G com adsorção acima dos 90%. O PCFO atingiu a máxima eficiência de remoção em todos os experimentos.

Palavras chaves: Óleos e graxas, carvão ativado, EVA e efluentes industriais.

ABSTRACT

The washing process of vehicles parts is an activity that requires elevated volumes of water and generates wastewaters with turbidity, chemical oxygen demand (COD) and high oil and grease content, what grants it a high polluter potential. Knowingly, the separation tanks of water and oil available in the market doesn't have the efficiency to reach the parameters required by the brazilian legislation. Thus, the potentiality of the use of different adsorbents in the process of treatment of wastewaters from the washing of automotive parts was analysed taking into consideration, mainly, the necessary amount of every adsorbent and duration of the contact. For this to happen, the effect of the adsorbents was studied considering the oil and grease parameters obtained. The adsorbents used were: EVA, granular activated carbon and a commercial product based on organic fibers. The 150ml wastewaters samples were treated with different doses of the above-mentioned adsorbents (0,275 g, 7,012 g e 13,750 g) under agitation to obtain different durations of contact (5, 77,5 e 150 minutes). The entire experiment was made using laboratory experiment. The results show that the wastewaters originated by the mechanical workshop doesn't reach the parameters defined in the legislation only with the separation tanks of water and oil treatment. The point with minor activated carbon mass and duration of contact doesn't show satisfactory results. The EVA has proved itself an interesting adsorbent for oil and grease with adsorption above 90%. The commercial product reached the maximum efficiency in the remotion on all treatments.

Keywords: Oils and greases, activated charcoal, EVA, industrial effluents.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Sobras de EVA na indústria de calçados.....	53
Figura 2 -	Produto comercial a base de fibra vegetal em forma de travesseiro	54
Figura 3 -	Estrutura dos poros do carvão ativado	55
Figura 4 -	Mapa da localização da Empresa na cidade do Recife	58
Figura 5 -	Demarcação da vista aérea da empresa	59
Figura 6 -	Componentes do sistema de tratamento: Módulo Pré-Filtro (MPF), Caixa Separadora Água-Óleo (CSAO), Módulo de Inspeção de Efluentes (MIE) e Módulo Coletor de Óleo.	60
Figura 7 -	Módulos do separador água-óleo Zeppinni.....	61
Figura 8 -	Fluxograma das etapas do procedimento experimental.....	61
Figura 9 -	Setor de lavagem de peças e chassis	62
Figura 10 -	Limpeza dos fracos reagentes	63
Figura 11 -	Alíquotas de 150 ml do efluente distribuídas nos frascos reagentes	63
Figura 12 -	Agitação das alíquotas do efluente com os adsorventes nos diferentes intervalos de tempo	64
Figura 13 -	Separação do efluente dos elementos filtrantes através de peneiras de 20 mesh	64
Figura 14 -	Frascos específicos para armazenamento dos efluentes após processo de filtração	65
Figura 15 -	Fibras orgânicas do produto	65
Figura 16 -	comercial	66
	Peneiramento do EVA.....	
Figura 17 -	Carvão ativado comercial em sua forma granular.....	66
Figura 18 -	Pesagem das amostras dos elementos filtrantes	67

Figura 19 - Ensaio para determinação da densidade aparente	67
Figura 20 - Concentração de óleos e graxas após o separador de água-óleo sem utilização de material adsorativo	70
Figura 21 - Remoção de TOG após utilização do material adsorativo em cada tipo de tratamento	71
Figura 22 - Remoção de TOG após utilização do CAC em cada tipo de tratamento	71
Figura 23 - Remoção de TOG após utilização do EVAC em cada tipo de tratamento	72
Figura 24 - Remoção de TOG após utilização do PCFO em cada tipo de tratamento	73
Figura 25 - Valores médio obtidos para cada ponto experimental com o CAC	77
Figura 26 - Diagrama de Pareto apresentando os efeitos do tempo de contato e da massa no experimento com CAC	77
Figura 27 - Gráfico da superfície de resposta de TOG em relação ao tempo de contato e massa	78
Figura 28 - Valores médio obtidos para cada ponto experimental com EVA....	79
Figura 29 - Diagrama de Pareto apresentando os efeitos do tempo de contato e da massa no experimento com EVA	79
Figura 30 - Gráfico da superfície de resposta de TOG em relação ao tempo de contato e massa	80
Figura 31 - Valores médio obtidos para cada ponto experimental com o PCFO	81
Figura 32 - Diagrama de Pareto apresentando os efeitos do tempo de contato e da massa no experimento com produto comercial	82
Figura 33 - Gráfico da superfície de resposta de TOG em relação ao tempo de contato e massa	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Tempo de contato e massas	68
.....		
Tabela 2 -	Planejamento Fatorial completo.....	2 ² 69
Tabela 3 -	Resultados da densidade aparente dos materiais utilizados no estudo	69
Tabela 4 -	Matriz dos teores de O&G após aplicação dos diferentes tratamentos com os materiais adsorptivos.	73
Tabela 5 -	Resultado da percentagem de adsorção do TOG no experimento com CAC	74
Tabela 6 -	Resultado da percentagem de adsorção do TOG no experimento com EVA	75
Tabela 7 -	Resultado da percentagem de adsorção do TOG no experimento com PCFO	76
Quadro 01	Estudos para reaproveitamento de EVA	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AV	Acetato de Vinila
ABICALÇADOS	Associação Brasileira da Indústria de Calçados
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CAC	Carvão Ativado Comercial
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
EVA	Etileno Acetato de Vinila (<i>Ethylene Vinyl Acetate</i>)
GPTW	<i>Great Place To Work</i>
GRCT	Grande Recife Consócio de Transportes
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade (<i>Low density polyethylene</i>)
mg/L	Miligrama por Litro
mm	Milímetro
PCFO	Produto Comercial a base de Fibras Orgânicas
O & G	Óleos e Graxas
RedTOG	Redução do Teor de Óleos e Graxas
RPM	Rotação por Minuto
SAO	Separador Água Óleo
STTP/RMR	Sistema de Transporte Público da Região Metropolitana do Recife
TOG	Teor de óleos e Graxas
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

<u>SUMÁRIO</u>	14
<u>APRESENTAÇÃO</u>	16
<u>1 INTRODUÇÃO</u>	17
<u>1.1 OBJETIVOS</u>	18
<u>1.1.1 OBJETIVO GERAL</u>	18
<u>1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</u>	18
<u>1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</u>	18
<u>2. REVISÃO DE LITERATURA</u>	19
<u>2.1 ÓLEOS E GRAXAS</u>	20
<u>2.1.1 FONTES DE ÓLEOS E GRAXAS</u>	21
<u>2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES</u>	23
<u>2.2.1. TRATAMENTO PRIMÁRIO</u>	24
<u>2.2.2. TRATAMENTO SECUNDÁRIO</u>	26
<u>2.2.2.1. TRATAMENTO SECUNDÁRIO: MÉTODOS QUÍMICOS</u>	27
<u>2.2.2.2. TRATAMENTO SECUNDÁRIO: MÉTODOS ELÉTRICOS</u>	30
<u>2.2.2.3. TRATAMENTO SECUNDÁRIO: MÉTODOS FÍSICOS</u>	32
<u>2.2.3. TRATAMENTO TERCÁRIO</u>	35
<u>2.3. TRATAMENTO BIOLÓGICO</u>	36
<u>2.4. TRATAMENTO DE ÓLEOS E GRAXAS POR ADSORÇÃO</u>	38
<u>2.5. TIPOS E CARACTERÍSTICAS DOS SORVENTES</u>	40
<u>2.6. MECANISMO DE ABSORÇÃO DE ÓLEO EM MATERIAIS ORGÂNICOS NATURAIS</u>	44
<u>2.7. DESSORÇÃO/ RECUPERAÇÃO</u>	46
<u>2.8 ETILENO ACETATO DE VINILA (EVA)</u>	47
<u>2.8.1 EVA E O MEIO AMBIENTE</u>	53

	15
<u>2.9 PRODUTO COMERCIAL EM FIBRA VEGETAL</u>	54
<u>2.10 CARVÃO ATIVADO</u>	55
<u>3. METODOLOGIA</u>	58
<u>3.1 ÁREA DE ESTUDO</u>	58
<u>3.1.1 A EMPRESA</u>	59
<u>3.2 FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO</u>	61
<u>3.3 COLETA DAS AMOSTRAS</u>	61
<u>3.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS</u>	62
<u>3.4.1 PREPARAÇÃO DOS FRASCOS</u>	62
<u>3.4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</u>	63
<u>3.4.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS</u>	64
<u>3.4.4 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES</u>	65
<u>3.4.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DOS ADSORVENTES</u>	67
<u>3.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO</u>	68
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	69
<u>4.1 EFLUENTES SEM UTILIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORTIVO</u>	69
<u>4.2 EFLUENTES COM UTILIZAÇÃO DE MATERIAL ADSORTIVO</u>	702
<u>4.3 RESULTADO EXPERIMENTAL</u>	76
<u>4.3.1 CARVÃO ATIVADO</u>	76
<u>4.4.2 EVA</u>	80
<u>4.3.2 PRODUTO COMERCIAL</u>	81
<u>5. CONCLUSÕES</u>	84

APRESENTAÇÃO

Formado no curso técnico de Agroindústria pelo Colégio Dom Agostinho Ikas, graduado em Engenharia Agrônômica pelo Universidade Federal Rural de Pernambuco, pós-graduado em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade Joaquim Nabuco.

Tem experiência de seis anos atuando como Engenheiro de Segurança do Trabalho e Meio Ambiente em empresas do setor logístico, transporte público de passageiros, indústrias alimentícias, indústrias cimenteira, agroindústrias e indústrias de papel e celulose.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a problemática ambiental vem sendo cada vez mais estudada, pois, houve um desmedido crescimento populacional e aumento da atividade industrial. O incremento da atividade industrial gera diariamente grande quantidade de efluentes e resíduos que, muitas vezes, não recebem o tratamento adequado, sendo descartados inadequadamente no ambiente (DIAS, 2013).

Por desconhecimento de tecnologias mais eficazes de tratamento e devido ao descumprimento da legislação ambiental, efluentes com grande carga de poluentes, muitas vezes acabam sendo lançados em corpos hídricos ou no solo sem o devido tratamento (SILVA FILHO, 2013).

No processo de tratamento do tipo físico-químico, o mais utilizado pelas oficinas mecânicas de automóveis é o Separador de Água e Óleo (SAO) do tipo *American Petroleum Institute* (API). A desvantagem desse tipo de tratamento é a geração de grandes quantidades de lodo químico, produzindo assim um passivo ambiental, que ainda precisa ter a destinação final adequada (API, 1990).

A problemática da poluição gerada por oficinas mecânicas de automóveis é um fato existente, aonde busca-se continuamente por soluções viáveis para atenuar os danos ambientais causados por este tipo de atividade. É imprescindível, dentro do objeto de estudo dessa pesquisa, o melhor conhecimento científico de processos de tratamento como a adsorção, para avaliar a eficácia na remoção de Óleos e Graxas (O&G).

Assim, um procedimento bastante difundido é a adsorção, uma técnica que se baseia em um método físico no qual o contaminante disperso em meio fluido se deposita em uma partícula que é chamada de adsorvente, permitindo assim separá-las (DEMIRBAS, 2008). Hoje ela surge como alternativa para processos de purificação e separação, além de apresentar certa praticidade e economia em relação a outros métodos (NASCIMENTO et al, 2014).

Os adsorventes são materiais porosos que agem como esponjas, se unindo a outros materiais, e tem o objetivo de remover contaminantes de diversos segmentos (HYNES et al., 2020). Eles podem ser classificados em adsorventes orgânicos e inorgânicos, de maneira geral. Dentre os adsorventes orgânicos, destacam-se os

adsorventes de baixo custo que devem estar disponíveis gratuitamente, apresentar pouco processamento ou ser resíduo de outra indústria (YAGUB et al., 2014).

A Legislação Federal Ambiental, Resolução CONAMA 430 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) estabelece para as condições e padrões de lançamento de efluentes o teor máximo de 20 mg.L⁻¹ para óleos minerais e 50 mg.L⁻¹ para óleos vegetais e gorduras animais, necessitando assim, para alguns efluentes, tratamento para a redução destes compostos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a eficiência de Carvão Ativado Comercial (CAC), Etileno Acetato de Vinila (EVA) e um Produto Comercial a base de Fibra Orgânica (PCFO), na adsorção de Óleos e Graxas (O&G) de efluente de um setor de lavagem de peças e chassis de uma empresa de transporte coletivo da Região Metropolitana do Recife.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir um delineamento experimental;
- Preparar os adsorventes CAC, EVA e PCFO;
 - Determinar a densidade aparente dos adsorventes; Coletar a amostra de efluente oleoso;
- Tratar as amostras;
- Realizar ensaio de O&G.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O trabalho está dividido em cinco seções: Introdução, Revisão Bibliográfica, Metodologia, Resultados e Discussão e Conclusões.

Na primeira parte, a introdução consiste em justificar o fundamento do trabalho com a explanação dos objetivos gerais e específicos que serão alvo durante todo o estudo. A segunda parte transita sobre as principais divulgações científicas que servem de base fundamental, teórica e prática no desenvolvimento dessa pesquisa, desde as divulgações mais atuais até a que constitui a base histórica

sobre o tema.

A terceira parte apresenta a metodologia escolhida, o desenvolvimento do trabalho e os procedimentos guiados para atingir os resultados obtidos através da metodologia proposta. Os dois últimos itens mostram os resultados obtidos e as devidas conclusões.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O crescimento da produção industrial e da urbanização, que teve seu início no século XVIII com a Revolução Industrial aumentou consideravelmente nas últimas décadas, gerando grandes melhorias nos processos de fabricação e na condição de vida das populações. No entanto, como resultado da super exploração e gestão inadequada de resíduos levaram também ao surgimento de muitos impactos ambientais, entre estes, a contaminação dos recursos hídricos tem sido uma das mais aflitivas.

Entre as muitas classes de poluentes uma encontrada regularmente nas águas residuais é de Óleos e Graxas (O&G). Óleos e graxas é um grupo de substâncias orgânicas cuja característica definidora consiste em uma afinidade muito baixa com a água. A alocação de contaminantes para a categoria de O&G é geralmente determinada pelo método de análise química, em particular, um solvente utilizado para a extração da fase aquosa. Substâncias normalmente classificadas como O&G incluem hidrocarbonetos, ácidos graxos, sabões, lipídios e cêras (PATTERSON, 1985). Uma ampla gama de compostos constitui uma classe de natureza complexa; portanto, não é surpreendente que Rhee *et al.* (1989) considere O&G um dos poluentes mais complicados de se remover no processamento de águas residuais.

Como a maioria das substâncias desta classe tem biodegradabilidade muito baixa, sua liberação para o meio ambiente através de águas residuais pode impactar a biosfera (WAHI *et. al.*, 2013). Mesmo a camada mais fina de óleo afeta a vida aquática, diminuindo tanto a penetração da luz como a transferência de oxigênio entre o ar e a água (ROQUES, 1991). Por esta razão, limites de descarga de óleos e graxas são impostos por fatores e leis ambientais na maioria dos países. Além de seu impacto ecológico, O&G afeta a operação nas estações de tratamento de águas

residuais tradicionais, inibindo a atividade em reatores de lodo ativado e causando entupimento e incrustações de bombas e tubulações (RHEE *et. al.*, 1989).

Além disso, a presença da matéria oleosa nas águas residuais é frequentemente indicativa da ocorrência de poluentes tóxicos na natureza, especialmente os hidrofóbicos. Altas concentrações de benzeno, tolueno e xileno foram associadas a descargas de refinarias de petróleo em águas residuais em sistema municipal (RHEE *et. al.*, 1989) e mono e poli aromáticos foram detectados juntamente com outros hidrocarbonetos no escoamento de águas pluviais (STENSTROM *et. al.*, 1984). Para proteger o normal funcionamento das estações de tratamento de esgotos, emissões de óleos e graxas ao sistema local de drenagem de águas residuais também estão sujeitos a regulamentos.

Pelas razões acima mencionadas, as águas residuais pesadamente carregadas de óleos e graxas não podem ser descarregadas diretamente no meio ambiente, nem coletado pelo sistema municipal; uma alternativa estratégica de tratamento deve ser buscada. Existe um grande corpo de literatura sobre como remover óleos e graxas da água, incluindo resultados da aplicação de várias tecnologias, mas, águas residuais oleosas permanecem um desafio. Óleos e graxas podem variar em constituição química, propriedades físicas e fonte industrial, e o desenho do tratamento depende dessas especificações, juntamente com as características e parâmetros de poluição. Uma das tecnologias mais promissoras para a remoção de O&G de águas residuais é a sorção. O uso de adsorventes orgânicos é particularmente relevante porque esses materiais são facilmente acessíveis, têm bom custo-efetivo e impacto ambiental reduzido (WAHL *et. al.*, 2013).

Nesta seção estão sendo analisadas as principais obras científicas que são a estrutura para o embasamento teórico e metodológico ao desenvolvimento desta pesquisa e ela encontra-se subdividida em 07 partes:

2.1 ÓLEOS E GRAXAS

Os óleos e graxas são os lipídeos mais comumente encontrados em efluentes. Estes são constituídos de triacilgliceróis, popularmente conhecidos como triglicerídeos, formados a partir do álcool glicerol e ácido esteárico. Fazem parte de um grupo de substâncias que contem óleos, graxas, ceras, ácidos graxos, provenientes de resíduos alimentares como manteiga, margarina, gordura vegetal e

animal, além da matéria oleosa advinda de óleos lubrificantes e combustíveis utilizados nos estabelecimentos industriais. (MELO *et al.* 2002).

De acordo com Pintor *et al.*,(2016) óleos e graxas podem ser divididos em duas grandes classes, diferindo com relação a origem e composição química. A primeira categoria possui minerais provenientes do petróleo e seus derivados, e consiste em uma mistura de hidrocarbonetos de diferentes substâncias químicas. O segundo grupo é de origem biológica (animal ou vegetal), composto principalmente de triglicerídeos, ou seja, ésteres de glicerina e ácidos graxos.

Patterson (1985) sustenta que exista uma dicotomia entre óleos minerais e biológicos, em que a polaridade e biodegradabilidade é uma característica deste último.

O'Brien (2003) salienta que todas as gorduras e óleos alimentares são insolúveis em água, por causa das grandes "caudas" de hidrocarbonetos não polares de ácidos graxos que governam a polaridade dos triglicerídeos.

Assim, é difícil estabelecer se alguns óleos e graxas presente em efluentes são biodegradáveis. Tal biodegradabilidade tende a depender de fatores externos que influenciam a atividade microbiológica (PINTOR *et al.* 2016).

O nível de dispersão e estabilidade das gotículas de óleo em água influenciará a velocidade da separação e os recursos que precisam ser apresentados para alcançar o tratamento objetivo. Aqui, Patterson (1985) define cinco outras classes de O&G, que foram posteriormente complementados por Rhee *et al.* (1989), atribuindo um intervalo de tamanho de gota para cada classe. Outros autores que direta ou indiretamente classificaram O&G em relação às suas características físicas fornecem apenas variações da classificação mencionada, seja considerando apenas algumas delas ou dando ênfase ao papel dos surfactantes na emulsificação de óleo em água. (ROQUES, 1991; API,1990; WELZ *et al.*, 2007).

2.1.1 FONTES DE ÓLEOS E GRAXAS

Óleos e graxas estão presentes em águas residuais municipais, mas não em altas concentrações, desde que as descargas industriais estejam sob controle. A entrada de óleo no sistema é restrita às atividades domésticas, tais como cozinhar ou limpar, e o problema geralmente é controlado na fonte através da instalação de

purgadores de graxa doméstico. Relatou-se que as águas residuais variam no conteúdo de O&G entre 50 e 150 mg.L⁻¹ (TCHOBANOGLIOUS *et. al.*, 2003)

Então, como óleos e graxas acabam em altas concentrações em águas residuais? A resposta a esta pergunta está na atividade industrial. Os resíduos líquidos rejeitados pelas plantas industriais misturam matéria oleosa com água usada em todas as etapas da operação, resultando em suspensões coloidais com gotículas de óleo em diferentes formas físicas. Nas águas residuais industriais, as concentrações de O&G podem atingir algumas dezenas de gramas por litro (TCHOBANOGLIOUS *et. al.*, 2003).

Em seu livro sobre tratamento de efluentes industriais, Patterson (1985) apresenta uma lista abrangente de processos industriais que geram águas residuais oleosas, das quais três atividades predominantes são apontadas como representativas de diferentes realidades.

As águas residuais de petróleo são originárias da extração de petróleo bruto e refinarias de petróleo. “Explorações em campo de reservatórios de petróleo bruto originam ‘salmoura de campo petrolífero’, um efluente que, além de carregado com hidrocarbonetos, apresenta salinidade muito alta” (DALMACIJA, *et al.* 1996).

Águas residuais de refinarias de petróleo também contêm outros poluentes não convencionais como amônia, sulfuretos, cloretos, mercaptanos e fenóis (RHEE *et al.*, 1989; HAMI *et. al.*, 2007, YU *et al.*, 2013). Águas residuais com metais resultam da fabricação de peças de metal em materiais que variam de alumínio ao aço.

Corte, óleos de refrigeração e lubrificação são frequentemente aplicados no processo para servir como interface entre ferramentas e peças de trabalho. Os fluidos decorrentes geralmente não consistem em óleos puros, mas em emulsões de óleo em água que combinam as propriedades de ambos os líquidos sob a ação estabilizadora de um surfactante (BENITO *et. al.*, 2002; BENITO *et. al.* 2010).

Na lavagem, resfriamento e operações de limpeza, os efluentes são levados para o local das águas residuais. Além disso, os próprios fluidos do trabalho, com metais diluídos, consistem em águas residuais com concentrações de O&G que podem atingir dezenas de gramas por litro apenas na forma emulsionada (PATTERSON, 1985; MACADAM *et. al.*, 2012).

As águas residuais do processamento de alimentos derivam da transformação de produtos animais e vegetais. Operações de abate e a limpeza geram águas

residuais oleosas no processamento de carne (DASSEY *et. al.*, 2012). A extração e refinaria de óleos vegetais produzem grandes volumes de águas residuais oleosas também. No sul da Ásia, o efluente de uma fábrica de petróleo (POME) é uma preocupação crescente, enquanto em países mediterrâneos, a produção de águas residuais de olival é alta, devido à forte atividade neste setor (AL-MALAH *et. al.*, 2000; MICHEL *et al.*, 2014; NGARMKAM *et. al.*, 2011; ABDULLAH *et. al.* .2015).

Refinamento de óleos vegetais origina águas residuais de diferentes tipos, por exemplo: de girassol, de algodão, soja e colza (PANDEY *et. al.*, 2003).

2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de águas residuais oleosas é, de acordo com Patterson (1985), “semelhante em conceito ao tratamento de esgoto doméstico”, uma vez que consiste em um tratamento primário seguido de uma etapa secundária e, quando necessário, um estágio terciário para o aprimoramento da qualidade e parâmetros para descarga e/ou reutilização. No entanto, a tecnologia no tratamento difere em suas especificações para cada situação.

Nas águas residuais onde O&G é o poluente central de preocupação, o tratamento primário geralmente consiste em um tanque de separação por gravidade com condições de fluxo quieto que permite que o óleo livre flutue na superfície. Diferentes configurações de tanques podem ser usadas para este efeito, do tradicional American Petroleum Institute (API) ao separador com interceptores de placas paralelas (IBP), que levam vantagem das placas inclinadas dentro do tanque para promover agregação e ascensão das gotículas de óleo (API, 1990).

Para águas residuais com alto teor de sólidos, a sedimentação de sólidos também é obtida pelas condições de gravidade no separador ou, alternativamente, por tanques de sedimentação (AL-MALAH *et. al.*, 2000; AHMAD *et. al.*, 2005).

Após a primeira etapa do tratamento a unidade secundária visa separar o óleo restante, que está principalmente na forma emulsionada e, portanto, não se separa espontaneamente sob a ação de forças de gravidade e flutuabilidade. A quebra da emulsão óleo/água pode ser promovida externamente através de uma variedade de métodos de tratamento, que podem ser classificados como químicos, elétricos ou físicos (AHMAD *et. al.*, 2005).

Os métodos químicos são os mais comuns e funcionam desestabilizando as gotículas de óleo emulsionadas através da adição de coagulantes, como sais de alumínio ou ferro. O lodo gerado neste processo pode então ser separado por um método físico, mais comumente sedimentação ou flutuação (AHMAD *et. al.*, 2005).

Os métodos elétricos incluem eletroflotação e eletrocoagulação: o primeiro substitui a tradicional flutuação, criando bolhas de gás pela eletrólise da água e o último induz a coagulação por meio de eletrodos consumíveis, que por oxidação liberam coagulantes metálicos nas águas residuais.

Finalmente, os métodos físicos agem alterando as propriedades ou aplicação de forças para promover coalescência e aglomeração de gotículas de óleo. As técnicas nesta categoria incluem aquecimento, centrifugação, filtração, flotação por ar dissolvido (DAF) e camas coalescentes (PATTERSON, 1985; ROQUES *et. al.*, 1991).

Quando óleos e graxas biodegradáveis estão presentes nas águas residuais, a etapa de tratamento secundário pode ser um reator biológico, operando de maneira muito semelhante a uma estação de tratamento municipal de águas de plantas residuais (ETAR). Com essa metodologia, a remoção de resíduos oleosos não biodegradáveis ocorre por sorção ou incorporação no lodo biológico (PATTERSON, 1985). Portanto, a presença deste último tipo de óleo não deve prevalecer para não interferir com o funcionamento normal do processo.

Após o tratamento secundário, o efluente pode precisar de refinamentos se os métodos anteriores não forem eficientes o suficiente para reduzir a concentração de O&G abaixo do limite de descarga, ou se uma água de mais alta qualidade é desejada para permitir a reutilização.

Nesses casos, uma etapa terciária envolverá uma tecnologia mais seletiva, como adsorção, filtração por membrana ou processos avançados de oxidação (AOPs). Nas próximas seções, as diferentes etapas no tratamento das águas residuais oleosas e as tecnologias correspondentes para remoção de O&G em cada estágio será explorado em mais detalhes, referenciando a literatura em cada segmento, conforme apropriado.

2.2.1. TRATAMENTO PRIMÁRIO

O tratamento primário de águas residuais oleosas visa a remoção de O&G na forma de óleo livre e sedimentação de sólidos e partículas coloidais instáveis. A separação destas substâncias da matriz aquosa é geralmente realizada tirando proveito das forças gravitacionais e densidades diferenciais, que causam glóbulos oleosos a flutuar e grânulos sólidos a assentar (PATTERSON, 1985).

A quiescência das águas residuais pode ser alcançada em gravidades e paradores, que consistem em tanques e/ou canais onde os fluxos são baixos o suficiente para não interferir com o aumento de deposição de óleos ou sólidos.

O primeiro separador a ser projetado para esse efeito, por volta da década de 1950, foi o separador de API. Este consiste em um retângulo simples com canal acoplado a um *skimmer* e uma bomba de lodo. Os parâmetros de projeto limitam a velocidade horizontal da água, permitindo, assim, uma taxa de carregamento de superfície reduzida (vazão dividida pela área de superfície), que por sua vez aumenta a remoção de óleo (ABDULLAH *et. al.* .2015).

Teoricamente, qualquer gota de óleo cuja taxa de aumento exceda a taxa de carregamento da superfície alcançará a parte superior do separador e destacado na superfície (API, 1990). A taxa de aumento de glóbulos de petróleo pode ser estimada levando em consideração o equilíbrio das forças que agem sobre eles (PINTOR *et. al.*, 2014). Os mais importantes fatores que governam a taxa de aumento são densidade e viscosidade diferencial. É claro que quanto mais próximas as gravidades específicas do petróleo e água, mais lenta a separação. Da mesma forma, quanto mais viscoso o fluido, menor a taxa crescente. A diminuição da viscosidade pode ser alcançada com um aumento de temperatura. Portanto, o aquecimento é um possível mecanismo para melhorar a separação de fases.

Outra possibilidade para a melhoria da separação envolve a adoção de um *design* de separador diferente. Às vezes, para alcançar a eficiência de remoção desejada, grandes áreas de superfície são necessárias para diminuir a taxa de carregamento da superfície. Com um canal retangular de simples configuração pode ocorrer a não redução da velocidade da água para níveis necessários. Para solucionar esse problema, foram concebidos separadores de placas. O separador de placas inclinadas adicionado dentro desta configuração do reator permite o aumento da área superficial evitando o aumento do reator em si. Em um PPI, as placas são distribuídas dentro do reator em ângulos entre 45° e 60° da horizontal e um espaçamento de 2-4 cm entre eles (PINTOR *et. al.*, 2014).

Das & Biswas (2003) encontraram que um separador com espaçamento de 4 cm entre os defletores posicionados em um ângulo de 45° foi a configuração mais adequada para a separação de uma mistura de 5% de óleo diesel e água. Placas paralelas promoveram a colisão entre gotículas de óleo perto da superfície sólida, gerando ocorrência de coalescência (PATTERSON, 1985). O aumento no tamanho das gotículas implica que a taxa de aumento também aumentará, acelerando o processo de separação. A coalescência pode ser melhorada ainda mais usando chapas de papelão ondulado no lugar de chapas paralelas lisas padrão; essa configuração é chamada de interceptor de placa ondulada (CPI).

As unidades PPI e CPI apresentam muitas vantagens sobre o separador de API, o mais óbvio é a melhoria da eficiência em um mesmo espaço limitado. De acordo com a API (1990) placas separadoras podem lidar com fluxos duas ou três vezes mais altos que unidades tradicionais equivalentes. Além disso, essas configurações podem ser projetadas para remover glóbulos de óleo tão pequenos quanto 60 nm de diâmetro, geralmente atendem aos requisitos de tratamento de concentração de O&G tão baixos quanto 50 mg.L⁻¹ (PINTOR *et al.*, 2014).

Separadores tradicionais são dimensionados para um diâmetro limiar de 150 nm e espera-se apenas remover O&G abaixo de uma concentração de 100 mg.L⁻¹. (PINTOR *et al.*, 2014).

Em todos os separadores de gravidade, no final do período de inatividade, tanto o óleo quanto o lodo devem ser coletados, respectivamente, na parte superior e inferior do separador. Na superfície, uma escumadeira reúne a fase menos densa, que pode ser descartada ou reprocessada (PINTOR *et al.*, 2014).

O sedimento, por outro lado, é removido da parte inferior do separador manualmente ou usando um raspador e uma bomba de lodo, dependendo da concentração de sólidos nas águas residuais (API, 1990). O efeito da separação por gravidade pode ser aprimorado por vários métodos, centrifugação, camas coalescentes e aquecimento. Esses métodos melhoraram a remoção de sedimentos sólidos usando filtração com malha e filtros magnéticos (ROQUES *et al.*, 1991; BENITO *et al.*, 2002).

2.2.2. TRATAMENTO SECUNDÁRIO

A remoção de O&G é bastante simples uma vez que uma boa compreensão das forças que atuam nas gotículas de óleo é adquirida, porém, um desafio maior permanece: a remoção do óleo remanescente, que é disperso em gotículas muito pequenas e estabilizadas por forças Interpartículas e/ou agentes tensoativos. Esse tipo de O&G estável é frequentemente encontrado em águas residuais industriais e devem ser alvo de um tratamento secundário, já que a separação por gravidade é ineficaz (ZOUBOULIS & AYRANAS, 2000).

2.2.2.1. TRATAMENTO SECUNDÁRIO: MÉTODOS QUÍMICOS

Os métodos químicos de tratamento secundário consistem na adição de um reagente para remover O&G tirando proveito de um produto químico no processo (PATTERSON, 1985)

Ahmad *et al.*, (2003) propuseram a adição de solvente (n-hexano tendo o melhor desempenho) para extrair o óleo do efluente de água de petróleo. No entanto, essa metodologia parece bastante inviável na prática devido ao alto custo associado, a menos que o produto recuperado tenha um valor agregado muito alto.

Os reagentes mais comuns usados no tratamento de O&G emulsionado visam quebrar a emulsão óleo-água, independentemente da possibilidade de recuperação (YANG *et al.*, 2007). A quebra da emulsão pode ser obtida usando detergentes, ácidos, coagulantes e polímeros. Acidificação, por si só, geralmente não é suficiente para promover a agregação de gotículas de petróleo em um curto espaço de tempo.

No entanto, pode revelar-se benéfico se tirar proveito dos processos já em andamento na instalação industrial.

Um exemplo é apresentado por Boyer (1984) em tratamento de águas residuais de óleo comestível, onde a separação de óleo é aprimorada na estação de tratamento de águas residuais, aproveitando a acidez residual e calor das águas residuais de acidulação. A principal desvantagem de acidificação pode consistir em materiais de construção robustos necessários para tanques, o que pode aumentar o custo da instalação.

O uso da acidificação para quebrar a emulsão óleo-água nos leva à direção certa para técnicas mais rápidas e eficazes de separação de óleo. Zouboulis & Avranas (2000) e Welz *et al.* (2007) afirmam que as gotículas de óleo são estáveis

comofase coloidal devido à adsorção de agentes ativos de superfície ou íons hidroxila em sua superfície, que promove a carga negativa das partículas e a ocorrência de repulsão eletrostática entre eles.

Portanto, partículas carregadas positivamente, como os íons hidrogênio liberados para solução após a adição de um ácido, desestabilizará a dispersão por meio da neutralização das cargas. Mas, enquanto H^+ vai promover apenas a coalescência de gotículas de óleo, cátions metálicos causam efeito muito mais forte de coagulação, pois, além da neutralização, eles podem estimular outros mecanismos de desestabilização, como compressão de camada dupla, precipitação e floculação em ponte (WELZ *et. al.*, 2007; ZOUBOULIS & AYRANAS, 2000; YANG *et. al.*, 2007; CAÑIZARES *et. al.*, 2008).

Vários autores monitoram com sucesso a estabilidade da emulsão óleo-água através da medição do potencial zeta ou carga superficial, relatando que a coagulação eficaz é alcançada quando o potencial zeta é levado a zero (BENITO *et. al.*, 2010; ZOUBOULIS & AYRANAS, 2000; CAÑIZARES *et. al.*, 2008; KARHU *et. al.*, 2014).

Os coagulantes mais comuns usados no tratamento de águas residuais oleosas são sais de ferro e alumínio, que são baratos e amplamente disponíveis (RHEE *et. al.*, 1989; ZOUBOULIS & AYRANAS, 2000; AHMAD *et. al.*, 2003, CAÑIZARES *et. al.*, 2008; CRISTÓVÃO *et. al.*, 2015). Chipasa (2001), Pandey *et. al.*, (2003) e Benito *et. al.*, (2010) também usaram sais de cálcio como coagulantes, nomeadamente cloreto de cálcio e cal. Suzuki & Maruyama (2005) utilizaram o cloreto de polialumínio polimérico inorgânico (PAC).

Cloreto de polialumínio polimérico inorgânico possui uma carga líquida mais alta que os sais de alumínio de monômero, mais eficaz na quebra de emulsões; além disso, polímeros promovem a floculação através da ponte entre partículas coaguladas e formam flocos que são mais fáceis de separar da fase aquosa. A separação do lodo coagulado do sobrenadante pode ser alcançada por vários métodos, dos quais os mais populares é o DAF (DASSEY *et. al.*, 2012; ZOUBOULIS & AYRANAS, 2000); KARHU *et. al.*, 2014). Essa técnica de separação pode, por si só, remover partículas com mais de 40 μm de diâmetro, mas seu desempenho é impulsionado por uso de auxiliares coagulantes e floculantes, com os quais é capaz de atingir uma qualidade de efluente de 1 a 20 $mg.L^{-1}$ O&G.

Coagulantes não promovem apenas a agregação de gotículas de óleo, mas também aumentam a adesão entre bolhas de ar e gotículas de óleo, facilitando a flutuação da matéria oleosa (RHEE *et. al.*, 1989).

O desempenho da DAF também pode ser aprimorado por surfactantes, devido à formação de bolhas de ar carregadas positivamente que atraem flocos e gotas de óleo com carga negativa (KARHU *et. al.*, 2014; ANGELIDOU *et. al.*, 1977). Uma técnica com características semelhantes é a flutuação do ar induzida (IAF), embora na produção de bolhas maiores é maior a turbulência (MEYSSAMI *et. al.*, 2005)

Outras técnicas de flutuação foram introduzidas no tratamento de águas residuais. Separação de espuma, método amplamente aplicado na flotação de minério, baseia-se no processo espontâneo de formação de bolhas de ar na presença de um agente espumante que melhora a adesão entre flocos e bolhas. A espuma gerada traz à superfície não apenas a matéria oleosa coagulada, mas também sólidos em suspensão (SUZIKI & MARUYAMA, 2005). Outra tecnologia é a agitação mecânica de células de flotação (MFC), que promove maior turbulência que a DAF ou IAF e tem maior capacidade do que os métodos tradicionais de flutuação. Apesar do aumento da eficiência energética, o tratamento com MFC poderia não atingir concentrações de O&G abaixo de 50 mg.L⁻¹ (WELZ *et. al.*, 2007).

Em outra abordagem, Santander *et. al.*, (2011) alcançou 80-85% de remoção de O&G de águas residuais de petróleo em jatos convencionais e células de flotação. Por fim, vale ressaltar que a centrifugação também foi utilizada para separar lodo coagulado de efluente, mas os custos altos de energia associados a esse método o tornam bastante desfavorável (BENITO *et. al.*, 2010).

A maior desvantagem frequentemente apontada na literatura em relação aos métodos químicos tradicionais, como a coagulação com sais inorgânicos, é a produção de grandes quantidades de substâncias perigosas no lodo (BOYER, 1984; AHMAD *et. al.*, 2006). Como o óleo está preso entre o alumínio e o ferro, precipita, sendo irrecuperável (DECLoux *et. al.*, 2007).

O manuseio do óleo/lodo metálico geralmente envolve tratamento ou deposição dispendiosa. Nesse sentido, coagulantes orgânicos e biodegradáveis foram testados no lugar de sais inorgânicos, a fim de minimizar a perigosidade do lodo e desenvolver um processo mais limpo (BENITO *et. al.*, 2010). Polímeros orgânicos sintéticos foram utilizados para esse fim.

Karhu *et. al.* (2014), Cristóvão *et. al.* (2014) e Boyer (1984) já haviam defendido o uso de compostos orgânicos de qualidade alimentar como coagulantes, enquanto Benito *et. al.* 2002 usaram um desestabilizante biodegradável para desestabilizar emulsões óleo-água e separá-los por centrifugação.

O coagulante orgânico mais popular apresentado na literatura para o tratamento de águas residuais oleosas é a quitosana (AHMAD *et. al.*, 2005; AHMAD *et. al.*, 2006; CHI & CHENG 2006). Quitosana é um polímero natural de origem marinha com aplicações generalizadas. Acredita-se que o tratamento de águas residuais oleosas por quitosana em pó serve para trabalhar em ambos os mecanismos de coagulação e adsorção (AHMAD *et. al.*, 2006; GEETHA *et. al.*, 2012). A carga positiva das partículas de quitosana atrai negativamente gotículas de óleo carregadas e outros sólidos em suspensão (AHMAD *et. al.*, 2005).

Ahmad *et. al.* (2006) concluíram que a quitosana é mais eficiente que o sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$ e CAP em um estudo sobre o tratamento de efluente de fábricas de petróleo alcançou os mesmos objetivos de tratamento.

Chi & Cheng (2006) chegaram a conclusões semelhantes no tratamento de amostras de águas residuais para processamento de leite; após uma análise de custo-benefício, concluíram que o uso da quitosana não aumenta os custos enquanto fornece benefícios operacionais. Mais recentemente, transformações químicas foram realizadas em quitosana para melhorar suas propriedades floculantes (LU *et. al.* 2015)

Para regulamentos mais rigorosos, o restante de O&G ainda precisará de mais reduções, e a coagulação é ineficaz na remoção de matéria orgânica dissolvida (CHIPASA, 2001; CHI & CHENG, 2006). Aslan *et. al.* (2009) mostraram, através da demanda química de oxigênio em análise de frações, que o efluente do processo físico-químico do tratamento das refinarias de óleos vegetais têm alta biodegradabilidade. Por esta razão, o acoplamento dos processos de coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido, com reatores biológicos subsequentes é uma solução comum para alcançar a qualidade desejada do efluente para descarga (PANDEY *et. al.*, 2003; CHIPASA, 2001).

2.2.2.2. TRATAMENTO SECUNDÁRIO: MÉTODOS ELÉTRICOS

Os métodos elétricos aproveitam a eletroquímica para aumentar a eficiência dos processos de coagulação e flotação. Na eletrocoagulação, os coagulantes são gerados *in situ*, por meio de eletrodos consumíveis. A eletroflotação, por outro lado, está baseado na geração de bolhas de gás pela eletrólise da água, imitando um processo de flutuação do ar (PATTERSON, 1985). A principal vantagem de métodos de tratamento elétrico deriva do fato de que tanto a eletrocoagulação quanto a eletroflotação geralmente coexistem em um processo de tratamento. Isso leva a ganhos de alta eficiência, pois enquanto os cátions metálicos estão sendo liberados para a solução, promovendo a agregação de gotículas de óleo, bolhas de gás hidrogênio estão sendo formadas, melhorando a condição de agitação e transporte dos flocos para a superfície (YANG *et. al.*, 2007).

O estudo da eletrocoagulação foi realizado principalmente em matrizes reais de águas residuais, como águas residuais de refeitórios, águas residuais de moinho de azeitona, águas residuais de refinaria de óleos vegetais, efluente de fábricas de petróleo, águas residuais de biodiesel, águas residuais de matadouros, águas residuais de restaurantes e águas de esgotos (TEZCAN *et. al.*, 2009; PHALAKORNKULE *et. al.*, 2010; NGAMLERDOOKIN *et. al.*, 2011; BAYER *et. al.*, 2014; OZYONAR & KARAGOZOGLU, 2014; ULUCAN & KURT, 2015; JI *et. al.*, 2014). No entanto, estudos recentes abordaram também a desestabilização de emulsões de óleo em água por este método, a fim de estudar princípios mais fundamentais da tecnologia (SANGAL *et. al.*, 2013; FOUAD, 2014).

O alumínio é o material mais comum para eletrodos, embora alguns estudos têm encontrado eletrodos de ferro mais eficientes (TEZCAN *et. al.*, 2009; PHALAKORNKULE *et. al.*, 2010; SANGAL *et. al.*, 2013). A eficácia de um eletrodo consumível depende das especificidades de cada aplicação, incluindo, por exemplo, os eletrólitos de suporte. Izquierdo *et. al.* (2010) constatou que os cloretos são os tipos mais vantajosos de sais para dissolução com eficiência energética de eletrodos de alumínio e ferro, enquanto nitratos e sulfatos causam grandes reduções de eficiência para tratamento com este último.

A eletrocoagulação foi comparada à coagulação química com resultados inconclusivos. Enquanto alguns autores relatam ganhos de eficiência com a eletrocoagulação (OZYONAR & KARAGOZOGLU, 2014), outros observam que a coagulação eletroquímica leva a remoções semelhantes de O&G, com outros mecanismos entrando em ação.

Cañizares *et. al.* (2008) e Cañizares *et. al.* (2009) argumentaram que o pH é um fator muito importante na escolha entre eletrocoagulação e coagulação química, uma vez que cada processo causa diferentes variações nesse parâmetro ao longo do tempo.

O desvio de pH do intervalo ideal de operação pode comprometer a eficácia do tratamento. Em outra abordagem, Phalakornkule *et. al.* (2010) demonstram que, para um tratamento semelhante ao POME, a eletrocoagulação é mais barato que a coagulação química, devido à eliminação de consumo de reagente. O uso de métodos de eletroflotação com eletrodos insolúveis pode reduzir a produção de lodo perigoso (HOSNY, 1996; MANSOUR & CHALBI, 2006). Estes processos funcionam exclusivamente com base em hidrogênio e geração de bolha de oxigênio. O tamanho das bolhas e sua carga superficial influencia fortemente a eficiência do tratamento. Apesar disso, tentativas de otimizar o desempenho da flutuação, para alcançar a concentração de efluentes, agentes coagulantes e floculantes geralmente precisam ser adicionados à unidade de eletroflotação (MOSTEFA, 2004; MANSOUR & CHALBI, 2006).

Num estudo mais recente Ji *et al.*, (2014) abordaram o tratamento de águas residuais oleosas, otimizando a eletrocoagulação e a eletroflotação no desempenho na mesma unidade.

2.2.2.3. TRATAMENTO SECUNDÁRIO: MÉTODOS FÍSICOS

O controle das propriedades físicas do óleo e da água pode ser fundamental na concepção de tratamentos alternativos como a separação por gravidade, onde métodos químicos e eletroquímicos provaram se insatisfatórios ou perigosos (ZHOU, *et. al.*, 2008). Uma maneira de conseguir isso é ajustando as condições operacionais dos processos descritos anteriormente para separar flocos coagulados da água. Eles são capazes de realizar a separação de gotículas de óleo sem adição de coagulantes.

A outra opção é aplicar outro método de separação física, como aquecimento, coalescência e filtração, e otimizá-los para a separação de óleo/água (RHEE *et. al.*, 1989; ROQUES *et. al.*, 1991; YANG *et. al.*, 2007). Em vez de funcionar como um método de transportar flocos flutuantes para a superfície, a flotação por ar dissolvido

pode ser usada como um método de separação de gotículas de óleo (SUZIKI & MARUYAMA, 2005; ANGELIDOU *et. al.*, 1977).

Zouboulis & Avranas (2000) descobriram que a flotação por ar dissolvido é capaz de separar todas as gotículas com diâmetros acima de 40 nm; no entanto, isso não resultou em boa eficiência de remoção. Em um trabalho anterior, Angelidou *et. al.* (1977) foram capazes de alcançar alta qualidade de tratamento de outras emulsões óleo-água usando flotação por ar dissolvido, e pôde até descrever o processo com precisão usando métodos de modelos teóricos de cinética de primeira ordem.

Tansel & Pascual (2011) também aplicaram a flotação por ar dissolvido sem coagulantes com sucesso no tratamento de água salobra e águas de lagoas contaminadas com óleo emulsionado. Um dos parâmetros frequentemente destacados para desempenho ideal é o tamanho da distribuição das bolhas de ar. Nesse sentido, desenhos que promovam formação de microbolhas, como tecnologias baseadas em ciclones, foram testados (LE *et. al.*, 2011; RAN, *et. al.*, 2013).

A centrifugação também é um método usado para separar coagulados de lodo e água tratada que pode ser aplicada diretamente em emulsões de óleo-água (TANSEL & REGULA, 2000). No entanto, sem a adição de coagulantes ou desmulsificadores, a tecnologia não consegue remover as menores partículas de óleo emulsionado nem reduzir os níveis de DQO associado à matéria orgânica dissolvida (AL-MALAH *et. al.*, 2000; YANG *et. al.*, 2007).

A evaporação a vácuo é uma técnica muito eficaz na produção de uma fase aquosa purificada e pode ser usada quando houver objetivo de reutilização da água. No entanto, os custos operacionais são inibitórios para uma aplicação em larga escala (BENITO *et. al.*, 2010). Roques (1991) propõe coalescência em meio granular como estratégia de tratamento. Este método funciona promovendo a agregação de pequenas gotículas de óleo em partículas maiores, para que sejam facilmente separadas pela gravidade assim que saem do elemento coalescente. O mecanismo se desdobra em três etapas: primeiro, as gotículas de óleo são atraídas para a superfície dos grânulos; então, eles aderem aos sólidos por meio de interações fracas; finalmente, o óleo ascende do elemento coalescente em gotículas maiores, que flutuam facilmente para o espaço de descanso livre formando uma camada. Esta tecnologia é geralmente à base de materiais de resina, mas também foi feito

com outros meios granulares e fibrosos, como fibras de polipropileno e nylon, areia, poliuretano, poli (tereftalato de etileno) e grânulos de polipropileno e microfibras de vidro (MAITI *et. al.*, 2011; LI & GU, 2005; MULTON & VIRARAGHAVAN, 2006; SOKOLOVIC *et. al.*, 2014; MA *et. al.*, 2014).

Em vez de promover a coalescência em da separação na parte inferior, um leito de filtração proporcionará remoção de óleo por ambos os mecanismos: retenção e coalescência (PATTERSON, 1985). No entanto, o estudo dos leitos de filtração é muito complexo, pois vários mecanismos ocorrem simultaneamente, incluindo sorção. A filtração por membrana tem a capacidade de atingir um efluente de alta pureza e muitas vezes permitem a recuperação da fase oleosa separada (DECLoux *et al.*, 2007). A maior restrição ao bom desempenho da membrana é a manutenção e incrustações, que podem ser minimizadas por pré-tratamentos para remoções elevadas de O&G e sólidos em suspensão, e pela escolha cuidadosa das características da membrana e condições de operação (AHMAD *et al.*, 2003).

Na separação óleo-água, a afinidade do material da membrana para óleo e água é uma das características mais importantes que influencia o desempenho da filtração. As membranas podem variar de superhidrofóbicas (ângulo de contato com água = 0) a super-hidrofílicas (ângulo de contato com a água > 150°) e de superoleofílica (ângulo de contato com óleo = 0) a superoleofóbica (ângulo de contato com óleo > 150°). Outro parâmetro importante é o tamanho do poro da membrana, que determina se está se trabalhando com microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) ou osmose reversa (RO) (KOTA *et. al.*, 2012).

Decloux *et. al.*, (2007) realizaram o tratamento de um verdadeiro VORW ácido usando uma membrana mineral hidrofílica MF operando a baixa pressão transmembranar. Eficiências de remoção superiores a 90% para sólidos em suspensão e O&G e 60% para DQO.

Boa eficiência de remoção de O&G também foram obtidas no tratamento de águas residuais de refinarias de petróleo com uma membrana de MF (ABADI *et. al.*, 2011). No entanto, devido aos seus grandes poros, a MF é frequentemente usada em tratamento de membrana em duas etapas. Sendo a primeira com pré-tratamento da água residual e a segunda etapa o tratamento com as membranas.

Peng & Tremblay (2008) usaram MF em combinação com UF, onde a membrana MF funciona como um meio de coalescência para partículas menores e é muito eficaz na separação de surfactantes e detergentes.

Uma abordagem mais recente das membranas MF tem sido melhorar suas propriedades de superfície, a fim de combinar hidrofiliicidade com oleofobicidade e aproveitar essas afinidades para melhorar o desempenho de separação e evitar problemas de incrustação (ZHU, *et. al.*, 2014). Um notável estudo de Kota *et. al.*, (2012) informaram sobre a criação de uma membrana superhidrofílica/superoleofóbica de aço inoxidável com malha revestida de etileno glicol reticulado que mantém suas propriedades após o umedecimento da água.

A densidade diferencial entre água e óleo torna possível que o processo seja conduzido por forças de gravidade sozinho. Os autores demonstram a viabilidade do método com separações bem-sucedidas (99,9% de pureza para cada fase) das emulsões óleo em água e água em óleo, mesmo quando estabilizadas por surfactantes, mantendo a operação por mais de 100 h sem sujar ou perder a permeação da membrana.

Esta linha da pesquisa progrediu no desenvolvimento de substâncias superhidrofóbicas, membranas com maior durabilidade e cuja produção pode ser facilmente realizada, como poli tereftalato de etileno têxteis revestidos com polidimetilsiloxano e cloreto de polivinilo (XUE, *et. al.*, 2015). Zhang *et al.* (2015) desenvolveram membranas superoleofóbica que removem simultaneamente corantes solúveis em água enquanto realiza a separação óleo-água.

A UF tem sido usada tanto como tratamento secundário quanto terciário, para emulsões de óleo em água e para águas residuais oleosas (BENITO *et. al.*, 2002; BENITO *et. al.*, 2010; CHAKRABARTY *et. al.*, 2008; MOHAMMADI, 2004; MASOUDNIA *et. al.*, 2014). Ainda assim, altas pressões operacionais e métodos específicos de limpeza e regeneração são frequentemente necessárias para que a UF funcione sem problemas (PENG & TREMBLAY, 2008).

2.2.3. TRATAMENTO TERCIÁRIO

O tratamento terciário é frequentemente projetado com a perspectiva de reaproveitamento de água, sendo esperada uma ótima qualidade de efluente. As membranas NF e RO estão nessa categoria, pois, podem fornecer permeados de qualidade ainda mais alta que os sistemas MF e UF. No entanto, eles também são mais caros para operar. Membranas NF foram utilizadas com sucesso em tratamentos de fim de linha de águas residuais de petróleo e águas residuais de

moinhos de oliveira (MONDAL & WICKRAMASINGHE, 2008; OCHANDO-PULIDO & STOLLER, 2014).

Mondal & Wickramasinghe (2008) também mostraram que as membranas RO podem alcançar maior qualidade de permeado que os da NF. Al-Jeshi & Neville (2008) alcançaram mais de 99% de remoção de O&G na separação de emulsões óleo em água com conteúdo de óleo variando de 0,15% a 50% com uma membrana RO. Em um estudo recente, foi observado que a nanofiltração com membranas anti-incrustante podem separar o óleo do motor na água a uma concentração de 500-1000 ppm, com eficiência de 95,5 a 99,5% (MUPPALLA *et. al.*, 2015).

Uma vantagem das membranas RO é que elas também permitem a separação de sais, comumente encontrados em águas residuais oleosas das indústrias de petróleo e alimentos. No entanto, a eficiência da rejeição de sal é influenciada pela concentração de óleo dos alimentos.

As tecnologias de oxidação, também estão surgindo como alternativas de tratamento terciário para águas residuais oleosas, em particular devido à sua capacidade de destruir matéria orgânica dissolvida e, portanto, reduzir o conteúdo restante de DQO após tratamento secundário.

Muitas metodologias de oxidação química ao ultravioleta solar (Fotocatálise por radiação UV), foram estudados para esta finalidade. Por exemplo, o reagente de Fenton ($\text{Fe}_{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$, eletro-Fenton, foto-Fenton ($\text{Fe}_{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), O_3/UV , Fenton heterogêneo aerado com nano ferro zero valente e foto-Fenton solar (DINCER *et. al.*, 2008; MICHEL *et. al.*, 2014; KALYANARAMAN *et.al.*, 2012; SILVA *et. al.*, 2011; SOUZA *et. al.*, 2011; TAHA & IBRAHIM, 2014; ULUCAN & KURT, 2015)

2.3. TRATAMENTO BIOLÓGICO

O uso de reatores biológicos no tratamento de efluentes é muito comum, já que é uma tecnologia muito barata e de fácil acesso. Os motivos pelos quais O&G não são tão facilmente tratados por métodos biológicos e como interfere com o seu funcionamento normal estão apresentados nesse tópico. No entanto, em alguns casos particulares, é possível usar tratamento biológico para remover O&G de águas residuais.

Águas residuais industriais não tratadas que contêm altas concentrações de O&G raramente é realizado tratamento por degradação biológica. Aslan *et al.* (2009)

avaliaram a biodegradabilidade das águas residuais de refinarias de óleos vegetais, inferindo que eles não podem ser tratados apenas por métodos biológicos, devido à sua baixa Relação $DBO_{5,20}/DQO$. Óleos e graxas biodegradáveis é, portanto, constituído principalmente por substâncias solúveis e gotículas muito finamente divididas em concentração muito baixa (RHEE *et. al.*, 1989; CHIPASA, 2001). Óleos de origem biológica (como óleos vegetais e animais) são, em geral, mais fáceis de biodegradar do que os de origem mineral (PATTERSON, 1985).

Para o funcionamento adequado de um reator biológico como tratamento secundário, os tratamentos a montante devem permitir a remoção de todos os O&G e substâncias que não estão sujeitos a biodegradação. É uma estratégia comum para o tratamento físico-químico (coagulação/floculação seguido de sedimentação/flotação) anterior a um reator de lodo ativado. Isso foi testado com sucesso para o tratamento de VORWs (PANDEY *et al.*, 2003; CHIPASA, 2001). Aslan *et. al.* (2009) confirmaram que o efluente de um tratamento físico-químico leva a um aumento da biodegradabilidade nesses tipos de águas residuais.

Outras tipologias de reatores biológicos também foram testadas para remediação oleosa de águas residuais, como sistemas anaeróbicos/aeróbicos, filtros biológicos com biomassa suportada em granulado de carvão ativado (GAC), filtros biológicos aerados e reatores biológicos de membrana (SARGUI *et. al.*, 2013; SOUZA *et. al.*, 2011; TONG *et. al.*, 2013; ZHAO *et. al.*, 2006; ZHANG *et. al.*, 2014).

A remoção de O&G e a descontaminação total de águas residuais são alcançadas apenas por uma combinação de diferentes metodologias e etapas sequenciais.

Na literatura, é mais comum encontrar estudos explorando as possibilidades de cada tecnologia de uma só vez, mas, alguns autores propuseram combinações de estratégias de tratamento que provaram ser bem sucedidas na remoção de O&G de emulsões de água e águas residuais reais. Pandey *et. al.* (2003) examinaram uma verdadeira estação de tratamento de águas residuais de refinarias de óleos vegetais, dando sugestões para melhorar sua operação e desempenho. A base do tratamento proposto foi a combinação comum de tratamento físico-químico e biológico.

Os autores foram capazes de alcançar a qualidade da descarga no local do sistema de drenagem de águas residuais por uma sequência de filtração, demulsificação / centrifugação, UF e leito de turfa. Ahmad *et. al.* (2003) e Peng &

Tremblay (2008) também defendem estratégias de tratamento centradas em uma ou mais separações por unidade de membrana. Mas enquanto o primeiro grupo de autores recomenda o uso de diferentes pré-tratamentos para remover sólidos em suspensão e O&G e evitar incrustações, este último combina diferentes tipos de membranas para uma operação mais eficiente.

Em outro estudo com tecnologias mais sofisticadas, Souza *et. al.* (2011) combinaram AOPs com um filtro biológico suportado no GAC para o tratamento de águas residuais de petróleo. O efluente depois de ambas as unidades teve qualidade suficiente para reutilização da água.

Al-Malah *et. al.* (2000) propôs o tratamento de efluentes de moinhos de azeitona em sedimentação sequencial, centrifugação, filtração e sorção em argila ativada. Anteriormente, Alther (1995) havia sugerido que a absorção de O&G em organoargilas pode ser posicionada como pré-tratamento para adsorção e separação de membranas mais sensíveis ou como um pós-tratamento para unidades primárias, como separadores por gravidade.

Ahmad *et. al.* (2005) estudaram a remoção de O&G por sorção como acompanhamento da coagulação e sedimentação. Dalmacija *et. al.* (1996); Rhee *et. al.* (1989) e Hami *et. al.* (2007) usaram solventes como complemento direto para outras tecnologias, como processos de lodo ativado e DAF, com melhorias na eficiência de remoção de O&G e COD.

O surgimento da adsorção como alternativa a outros tratamentos apresentados nesta seção consistiram em um esforço para minimizar as desvantagens apresentadas pelas tecnologias apresentadas até agora neste artigo.

2.4. TRATAMENTO DE ÓLEOS E GRAXAS POR PROCESSO FÍSICO-QUÍMICO DE ADSORÇÃO

Trinta anos atrás, em uma visão geral das metodologias de remoção de O&G no tratamento de águas residuais industriais, Patterson (1985) mencionou a adsorção como uma tecnologia emergente. Nas duas últimas décadas, a importância da adsorção no tratamento de águas residuais oleosas mudou imensamente.

O trabalho de Alther (1995) foi pioneiro no uso do processo de adsorção, demonstrando a versatilidade de organoclorados na remoção de óleo, como pré-

tratamento para membranas nos processos de separação ou como tratamento secundário após a separação por gravidade.

Estes adsorventes podem ser utilizados tanto em pó como em grânulos. Pó, em sistemas descontínuos e grânulos em unidades de filtração, misturados com outros meios, como antracita, por exemplo. Em estudos mais recentes, argila ativada e outros minerais adsorventes demonstraram fornecer tratamento bem-sucedido para águas residuais de moinhos de oliveira (AL-MALAH *et al.*, 2000; SANTI *et al.*, 2008).

Santi *et al.* (2008) testou configurações de coluna e percolação, não encontrando nenhuma diferença entre eles em termos de eficiência do tratamento. O resultado da intereção das unidades de sorção para uma melhor qualidade dos efluentes foi ineficaz.

Zhou *et al.* (2008) realizaram um tratamento bem sucedido em duas etapas ao tratar uma emulsão sintética de óleo em água usando resina modificada para remover altas concentrações de óleo e GAC para polimento de tratamento.

Dalmacija *et al.* (1996) e Hami *et al.* (2007) utilizaram carvão ativado na forma de pó como auxílio a processos de coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido e lodo ativado, e na forma granular como uma etapa terciária, no tratamento de as águas residuais de uma refinaria.

Contudo, apesar do aumento demonstrado na eficiência da demanda bioquímica de oxigênio ($DBO_{5,20}$) e remoção de DQO, a adsorção em carvão ativado pode ser ter um custo elevado. Se houver concentrações mais altas de O&G, podem ocorrer efeitos de entupimento nos poros (MOWLA, 2013).

O uso de mídia granular em uma configuração de coluna também precisa levar em consideração a ocorrência de coalescência, esse problema foi corrigido usando um leito de fluido de nanogéis hidrofóbicos (ROQUES, 1991. WANG *et al.*, 2010). Para melhorar a operação os autores testaram combinações de leito fixo e fluidizado na mesma corrida, alternando entre caudais abaixo e acima da velocidade mínima de fluidização. A principal desvantagem de um leito fluidizado é a alta vazão necessária para expansão adequada da cama (WANG *et al.*, 2010)

A maioria dos materiais de baixo custo foi testado apenas em forma de lote para uma triagem preliminar da capacidade de sorção; exemplos incluem pó de borracha, biomassa fúngica, casca de noz e pó e flocos de quitosana (AHMAD *et al.*, 2003; AHMAD *et al.*, 2005; GEETHA *et al.*, 2012; PITAKPOOSIL & HUNSOM,

2014; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). Se alguns materiais não apresentassem alta afinidade pelo petróleo, eles eram submetidos a pré-tratamentos para melhorar a capacidade de absorção de óleo, como modificação da superfície com surfactante catiônico ou nanopartículas de sílica (IBRAHIM *et. al.*, 2009; IBRAHIM *et. al.*, 2010; WANG *et. al.*, 2012).

Outros tratamentos, como a deposição de óxido de ferro na superfície dos adsorventes para facilitar sua separação da água usando propriedades magnéticas e finalmente unidades de sorção foram projetados, como a biossorção em colunas de *Salvinia sp.* e biomassa morta de *M. rouxii* (RIBEIRO *et. al.*, 2003; SRINIVASAM & VIRARAGHAVAN, 2014).

Testes experimentais de sorção foram realizados em emulsões de óleo-em-água e em águas residuais reais de várias procedências. Além da sorção de óleo, alguns materiais como a quitosana também desencadeiam mecanismos semelhantes à coagulação. A quitosana foi mencionada como um coagulante natural além de superar o coagulante tradicional PAC e alumínio; também foi comprovado que o pó de quitosana supera os adsorventes bentonita e carvão ativado na capacidade de absorção de óleo (AHMAD *et. al.*, 2005). Para melhorar a eficiência da remoção de óleo, a quitosana também trabalha em níveis de dosagens mais baixos que os coagulantes e adsorventes convencionais (AHMAD *et. al.*, 2006).

Por fim, vale ressaltar que muitas pesquisas de materiais adsorventes de óleos foram feitas sem tecnologias de tratamento de águas residuais, com aplicações de gerenciamento de derramamento de óleo, aonde os autores se concentraram no aumento da capacidade de adsorção de óleo através da síntese aprimorada de material ou na redução dos custos de descontaminação de derramamentos, encontrando materiais de alta adsorção.

Os adsorventes testados com esta finalidade incluíram feltros de fibra de carbono, fibras vegetais, casca de noz, polímeros e nanopartículas de óxido de ferro (ANNUNCIADO *et. al.*, 2005; ATTA *et. al.*, 2013; INAGAKI *et. al.*, 2014; MIRSHAHGHASSEMI & LEAD, 2015; PALCHOUDHURY & LEAD, 2014; SRINIVASAM & VIRARAGHAVAN, 2008).

2.5. TIPOS E CARACTERÍSTICAS DOS SORVENTES

Um dos adsorventes mais comuns, amplamente utilizado e testado para muitas aplicações, é o carvão ativado. No entanto, sua produção é cara devido aos baixos rendimentos de carbonização acoplados a altos requisitos de energia. Uma das maneiras de reduzir o custo de produção de carvão ativado é usar materiais carbonáceos naturais como precursores (PINTOR *et. al.*, 2013).

Ngarmkam *et al.* (2010) usaram casca de palmeira, um recurso local, como precursor de carvão ativado para o tratamento de águas residuais de refinarias de óleo vegetal, o que alcançou remoções superiores a 90%. Os carbonos tratados com $ZnCl_2$ tiveram a capacidade de adsorção dos adsorventes de casca de palma crus ou os carbonos com melhor desempenho não excedendo 30-90 mg.L⁻¹, um valor baixo.

Capacidades de sorção semelhantes por massa de matéria-prima foram utilizadas em um estudo com cortiça, com carbonos ativados tratados com ácido fosfórico (PINTOR *et. al.*, 2013). Adsorção em carvão ativado comercial foi usada com mais sucesso como complemento de outros métodos de tratamento, melhorando a DBO_{5,20} e remoção de DQO em águas residuais de refinarias e salmoura de campos de petróleo (DALMACIJA *et. al.*, 1996; HAMI *et. al.*, 2007).

A principal desvantagem do uso de sorção por carvão ativado em O&G é que as gotículas de óleo ficam na entrada dos poros, bloqueando uma grande parte da área de superfície disponível nesses materiais, e não tirando proveito de suas propriedades mais distintas, o desenvolvimento de microporosidade (ALTHER, 1995; MOWLA, 2013).

Zhou *et al.* (2008) defenderam o uso de adsorventes poliméricos sintéticos, destacando sua maior estabilidade, seletividade e menor custo. Eles propuseram um tratamento com uma resina organofílica modificada por surfactante catiônico.

Outros adsorventes do mesmo tipo incluem poliácridonitrila adicionada em etanol e resina de poliestireno, usadas no tratamento de água com óleo, emulsões e espumas de poliuretano e matrizes não tecidas de poliéster, frequentemente utilizadas para contenção de derramamentos de óleo. Mais recentemente, polímeros modificados com adsorventes minerais têm sido uma inovação, com estudos apresentando materiais como espuma de poliuretano com nanotubos de carbono imobilizados, espuma de poliuretano modificada com nanoclados e fluoreto de poliestireno, tapetes magnéticos compostos de nanofibras (ATTA *et. al.*, 2013;

JIANG & TIJING, 2015; JI *et al.*, 2009; KESHAVARZ *et al.*, 2015; KUNDU & MISHRA, 2013; LI *et al.*, 2015; NIKKHAH *et al.*, 2015).

Além disso, outros materiais como nanogéis hidrofóbicos têm sido utilizados para o tratamento de emulsões e limpeza de derramamentos de óleo. Mais recentemente, nanomateriais sintéticos de óxido de ferro foram testados na adsorção de óleo em situações de derramamento, devido à facilidade de recuperação por meios magnéticos (MIRSHAHHASSEMI & LEAD, 2015; PALCHOUDHURY & LEAD, 2014; QUEVEDO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2012).

Outros autores optaram pelo uso de adsorventes minerais naturais como argila bentonita, vermiculita, sepiolita, solo argiloso e zeólita. Estes materiais não apresentam porosidade elevada, mas, este não é um aspecto preponderante na sorção de óleo (AL-MALAH *et al.*, 2000; ALTHER, 1995; MOAZED & VIRARAGHAVAN, 2005; MYSORE & VIRARAGHAVAN, 2005; RAJAKOVIC-OGNJANOVIC *et al.*, 2008 SANTI *et al.*, 2008). Eles funcionam melhor quando modificados com surfactantes, para aumentar a lipofilicidade e, nesse caso, eles são denominados como compostos orgânicos clorados. Alther (1995) define argilas orgânicas como argilas cuja superfície de sódio e cálcio foram trocados pela extremidade nitrogenada de uma amina quaternária.

A cauda hidrofóbica do surfactante é deixada em contato com a solução ou emulsão, garantindo propriedades organofílicas para o adsorvente. Para a remoção de óleo e contaminantes orgânicos, o uso de surfactantes com uma cadeia alquil longa é preferido, uma vez que se acreditava que essas caudas possuem mais afinidade com esses contaminantes do que os mais curtos (ATKIN *et al.*, 2003; SALEHI *et al.*, 2013).

A modificação de argilas com cátions quaternários de amônio tem sido extensivamente estudada e várias aplicações foram pesquisadas além da remoção de óleos e graxas (XI *et al.*, 2007; GÖK *et al.*, 2008). Estes materiais podem ser utilizados tanto em forma de pó como forma granular (ALTHER, 1995).

Alguns autores aplicaram a ideia da modificação da argila com surfactantes catiônicos para materiais orgânicos. Este método foi primeiro relatado por Namasivayam & Sureshkumar (2008) sobre casca de coco, mas usado apenas posteriormente por Ibrahim *et al.* (2010) na palha cevada para sorção de óleo, esses pesquisadores verificaram que a palha crua tinha uma afinidade muito baixa com o

petróleo e conseguiu melhorá-lo quase nove vezes através da modificação com cloreto de cetilpiridínio.

Wang *et al.* (2012) propuseram recentemente um superhidrofóbico revestimento com nanopartículas de sílica para fibra de sumaúma. Apesar de a fibra de sumaúma apresentar afinidade por óleo por si só, isso foi altamente aprimorado no pré-tratamento, com capacidade de sorção aumentada para vários tipos de óleos e substâncias orgânicas.

Materiais orgânicos com afinidade por óleo natural podem ser usados como sorventes de O&G sem modificações na superfície. Quitosana em pó e em flocos foram utilizados no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo com melhor desempenho que coagulantes alúmen, PAC, adsorventes bentonita e carvão ativado (AHMAD *et al.*, 2005). O pó de quitosana parece funcionar especialmente bem. Devido à sua alta área de superfície e densidade de carga foi testado com sucesso na remoção de DQO turbidez e condutividade elétrica das águas residuais de uma refinaria de óleos vegetais (AHMAD *et al.*, 2005; GEETHA *et al.*, 2012).

Quitosana em flocos também foram utilizados no tratamento de efluentes de biodiesel, além de vários tipos de biomassa mortas utilizadas no tratamento de emulsões de óleo em água, tais como plantas aquáticas hidrofóbicas *Salvinia sp.*, culturas fúngicas de *M. rouxii*, corpos frutíferos do macrofungo *Auricularia polytricha*, folhas de *A. coerulea*, casca de sumaúma (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. e cascas de arroz (ABDULLAH *et al.*, 2015; PITAKPOOSIL & HUNSOM, 2014; RAZAV *et al.*, 2015; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2003; SRINIVASAM & VIRARAGHAVAN, 2014; YANG *et al.*, 2014).

Srinivasan & Viraraghavan (2010) sugeriram que a afinidade de *M. rouxii* em relação ao petróleo pode ser parcialmente causada pela presença de quitosana em sua constituição. Ribeiro *et al.* (2003) avaliaram a hidrofobicidade do sorvente através de uma metodologia que mede a partição entre uma fase orgânica e a água.

A hidrofobicidade também tem sido usada como justificativa para o uso de pó de borracha como sorvente no tratamento de efluente de uma fábrica de petróleo (AHMAD *et al.*, 2005). Contudo, as dosagens necessárias para um tratamento eficaz por sorção neste material são muito altas. No gerenciamento de derramamentos de óleo, os adsorventes fibrosos naturais são cada vez mais uma opção comum para sorção. Uma revisão recente de Wahi *et al.* (2013) destaca as

vantagens de adsorventes fibrosos naturais, nomeadamente a sua elevada flutuabilidade e baixo custo de processamento.

Abdullah *et al.* (2010) apontam ainda que os recursos naturais de adsorventes orgânicos são mais fáceis de descartar após o uso e podem ser aplicados novamente com outras técnicas, como a biorremediação. A adsorção de fibras naturais tem recebido a atenção de pesquisadores há várias décadas, mas muitos materiais, como fio de seda, casca de nozes, fibras de sumaúma e casca de arroz apenas recentemente demonstrou ser adequado para esta aplicação (ABUDULLAH *et al.*, 2010; ANNUNCIADO *et al.*, 2005; BAZARGAN *et al.*, 2014; JOHNSON *et al.*, 1973; INAGAKI *et al.*, 2014). Características comuns descritas como propícias ao alto teor de óleo na sorção incluem hidrofobicidade e baixa gravidade específica. Esta última característica significa que o material terá tendência de flutuar na água, assim como o óleo, facilitando o contato entre sorvente e poluente quando ocorre derramamento em água no ambiente (ANNUNCIADO *et al.*, 2005).

Inagaki *et al.* (2002) demonstram, através de diferentes tipos de materiais de carbono, que existe uma inversão na correlação proporcional entre densidade aparente e capacidade de adsorção.

Tanto a hidrofobicidade quanto a baixa gravidade específica são características da cortiça, um material lignocelulósico (casca de *Quercus suber* L.). Portanto, este material também é um adsorvente orgânico natural indicado para a limpeza de derramamentos de óleo (AMORIM, 2009). Estudos recentes também demonstraram a capacidade da cortiça de sorver o óleo das emulsões de óleo em água (PINTOR *et al.*, 2015).

2.6. MECANISMO DE ABSORÇÃO DE ÓLEO EM MATERIAIS ORGÂNICOS NATURAIS

Existem dois grandes tipos de interações óleo/adsorvente a serem tomadas ao examinar a sorção de óleo: absorção e adsorção. Embora este último se refira apenas a interações de superfície, acumulação de adsorvato na interface líquido/sólido, o primeiro envolve a penetração do sorbato no material adsorvente, mesmo que apenas por alguns nanômetros (ANNUNCIADO *et al.*, 2005). Ao entrar em contato os adsorventes com óleo puro, ou seja, na limpeza de derramamentos de óleo, acredita-se que ambos os processos ocorrem. Nesse cenário, o petróleo se

acumula quase instantaneamente na superfície através de interações lipofílicas ou de coalescência, sendo este último proeminente em materiais hidrofílicos, que não ocorra emulsão facilmente com óleo (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2008).

Então, a absorção no material é promovida pelas forças capilares. Essas forças são especialmente relevantes em adsorventes com características semelhantes. (INAGAKI *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2003). Wahi *et al.* (2013) sugerem que a sorção de óleo ocorre em uma fase trifásica de mecanismo constituído por difusão, ação capilar e aglomeração em estruturas porosas e rugosas.

Quando o contato entre óleo e sorvente ocorre em um meio aquoso, a competição entre água e óleo pode levar a emulsão (ANNUNCIADO *et al.*, 2005 (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2008). Interações entre óleo e água devem ser levadas em consideração, e isso geralmente é feito medindo-se a tensão interfacial. Srinivasan & Viraraghavan (2008) sugerem que óleos com menor tensão interfacial exibem maior absorção porque eles alcançam os poros do adsorvente mais facilmente.

A estabilidade da emulsão é mais comumente avaliada através do tamanho das gotículas medidas na distribuição e potencial zeta (SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010). Agentes tensoativos (surfactantes) também influenciam na estabilidade da emulsão e, conseqüentemente, sorção de óleo. Benito *et al.* (2010) também estudou a influência do tipo e concentração do surfactante, observando maior estabilidade nas emulsões preparadas com maior dosagem de surfactante. Wang *et al.* (2010) também identificaram a presença de surfactante como influência dificultadora na absorção de óleo por nanogéis e Pintor *et al.* (2016) demonstraram o efeito impeditivo na presença de sabão em emulsões de óleo em água vegetal.

A desestabilização de emulsões pode ser realizada por neutralização de carga de gotículas de óleo, promovendo assim sua agregação. A maioria dos autores concorda que a diminuição do pH contribui para a desestabilização da emulsão, mais notavelmente, aproximando o potencial zeta de zero, resultando em uma melhoria na sorção de óleo em vários materiais adsorventes (AHMAD *et al.*, 2005; AHMAD *et al.*, 2006; PINTOR *et al.*, 2015; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010).

Isso funciona ainda melhor quando o adsorvente também se torna carregado positivamente via protonação da funcionalidade de superfície, como no caso de

grupos amino na quitosana, atraindo assim partículas coloidais carregadas negativamente (GEETHA *et. al.*, 2012). Nesse caso, a ação do adsorvente se assemelha a de um coagulante, agregando as gotas de óleo na sua superfície (AHMAD *et. al.*, 2005). Além de condições eletrostáticas favoráveis, agitação adequada também é essencial para superar a resistência do filme de superfície, que é sugerido por Ahmad *et. al.*, (2003) ser o principal fator na taxa de sorção, devido à observação da cinética mais rápida com maior velocidade de mistura.

Altas velocidades e tempos de agitação levam a uma quebra desejável das gotas de óleo, aumentando a área da superfície disponível para contato entre óleo e adsorvente. Mesmo assim, a velocidade não deve ser muito intensa para evitar a redispersão das gotículas de óleo em um estado estabilizado (AHMAD *et. al.*, 2005; PINTOR *et. al.*, 2015). O risco é maior quando há um excesso de adsorvente que pode promover a reversão da carga (GEETHA *et. al.*, 2012); otimização da dosagem de adsorvente e condições de mistura devem ser feitas para toda aplicação.

Se a resistência do filme for facilmente superada por agitação adequada, a ligação do óleo ao sorbato pode consistir em uma etapa de controle de taxa. Difusão de intrapartículas e adsorção da porosidade é então apresentado por alguns autores como o principal mecanismo de transferência de massa (AHMAD *et. al.*, 2005). Muitos pesquisadores concordam que a quimisorção ocorre entre o óleo e a maioria dos materiais adsorventes.

Interações hidrofóbicas levam a absorção de óleo orgânicos do meio aquoso por um processo de partição (ALThER, 1995; PINTOR *et. al.* 2015).. Em materiais modificados com surfactante, essas interações ocorrem entre o óleo e as caudas oleofílicas na superfície do sólido. Esses adsorventes modificados na superfície podem ser regenerados sem perderem as propriedades da superfície, a ligação iônica entre sólido e surfactante é mais forte que as ligações fracas entre surfactante e óleo (ROQUES *et. al.*, 1991; ZHOU *et. al.*, 2008).

O fato de a sorção de óleo geralmente ocorrer por particionamento pode significar que a presença de outras substâncias orgânicas em solução pode dificultar a captação de óleo. No entanto, Mirshahghassemi *et al.* (2015) mostraram boa absorção de óleo por nanopartículas de óxido de ferro na presença de ácidos fúlvicos, como representantes de condições relevantes. O equilíbrio e a cinética da sorção de óleo foram descritos usando modelos matemáticos comumente empregados na literatura para interpretar processos de adsorção.

A isoterma de Freundlich (1907), que é ilustrativo da adsorção heterogênea em multicamadas, é o modelo aplicado pela maioria dos autores para descrever o equilíbrio dado (AHMAD *et. al.*, 2005; RIBEIRO *et. al.*, 2003) No entanto, Ibrahim *et al.* (2010) também ajustou com sucesso a equação isotérmica de Langmuir (1918), que representa adsorção em monocamada e Yang *et al.* (2014) usaram a isoterma de Langmuir – Freundlich com melhores resultados do as Equações de Langmuir e Freundlich separadamente.

Quanto à cinética em questão, a sorção de óleo geralmente é rápida. Numa mistura aquosa, a cinética pode geralmente ser descrita por pseudo-primeira ordem ou equações empíricas de pseudo-segunda ordem ou uma combinação de ambos (AHMAD *et. al.*, 2005; PITAKPOOSIL & HUNSOM, 2014; YANG *et. al.*, 2014). Recentemente, Pintor *et al.* (2015) propuseram um modelo sw cinética baseado em uma resistência externa de filme de fluido e particionamento na superfície do adsorvente.

2.7. DESSORÇÃO/ RECUPERAÇÃO

A grande vantagem das tecnologias de sorção é a possibilidade de regeneração de adsorventes e recuperação de óleo, expandindo o ciclo de vida da tecnologia e criando a possibilidade de recuperação do produto. A dessorção e recuperação de óleo, especialmente de adsorventes naturais, tem muito espaço para exploração, uma vez que até agora apenas superficialmente é coberto na literatura.

A regeneração de adsorventes e a recuperação de óleo foram estudadas por ambos os métodos químicos e físicos. Métodos químicos incluem eluição de óleo usando soluções aquosas e outros agentes químicos. Métodos físicos incluem compressão, centrifugação e outros métodos usando forças físicas para separar a fase oleosa do sólido adsorvente.

Quando o óleo pode ser recuperado do adsorvente com qualidade suficiente para reintrodução na linha de produção ou pode ser adequado para outros fins. Se traços de elementos perigosos forem não presentes, o óleo pode ser queimado como fonte de energia (BENITO *et. al.*, 2010; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2008).

2.8 ETILENO ACETATO DE VINILA (EVA)

O copolímero etileno acetato de vinila é um composto microporoso, formado por resina de Etileno Acetado de Vinila, agente de expansão, agente reticulante, cargas ativadoras e auxiliares de processo, além de outros polímeros, como a borracha. Sua formação se dá pela polimerização do etileno com acetato de vinila, via radicais livres, em reatores de alta pressão e pode apresentar propriedades diferentes de acordo com a porcentagem de acetato de vinila utilizado na polimerização, podendo ser utilizado como termoplástico ou elastômero. A redução do teor de acetato de vinila aumenta o módulo de rigidez desses copolímeros e a temperatura de amolecimento (WALKENS, 2010).

As espumas poliméricas como o copolímero acetado de vinilina – ganharam espaço no mercado devido a sua baixa densidade e baixo custo. Suas propriedades são geralmente intermediárias, em comparação com componentes puros, são constituídos por uma fase sólida de uma matriz polimérica e por uma fase gasosa derivada de um agente de expansão. Sua formação se dá pela polimerização do etileno com acetato de vinila, podendo ser utilizado como termoplástico ou elastômero. (IDELFONSO, 2007; AZEVEDO *et. al.* 2009; ZATERRA *et. al.* 2005).

Os materiais expandidos como o EVA vêm ganhando importância no mercado, especialmente pela escassez de matéria-prima oriunda do petróleo. Estes materiais elastoméricos têm mostrado crescimento de consumo acentuado: 142 toneladas no ano de 1985, passando para 39.103 toneladas no ano de 1999 e de 45.780 toneladas em 2003. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Plásticos (ABIPLAST), em 2003 o consumo de resinas termoplásticas no Brasil foi da ordem de 3.817.000 toneladas. O polietileno representou a maior porcentagem deste montante, cerca de 39,9% (1.522.704 toneladas), e o copolímero EVA com um valor de 1,2% (45.780 toneladas) (AZEVEDO *et. al.* 2009; ZATERRA *et. al.* 2005).

O EVA é usado em embalagens plásticas flexíveis por conter uma boa propriedade de barreira contra gases, aromas e solventes. Como as cadeias poliméricas do EVA possuem tanto grupos apolares como grupos polares, ele é usado como uma barreira intermediária na composição da embalagem, ou seja, o EVA não fica em contato direto nem com o alimento e nem com o meio externo. (ZATERRA *et al.* 2005; VEDOY, 2006; FALCONE, 2008; DE PAOLI, 2009).

Devido à sua flexibilidade, o EVA também é muito utilizado na indústria de calçados, equipamentos esportivos, protetores bucais para esportistas, brinquedos flexíveis, filmes para agricultura e componentes para telecomunicações. Na indústria de calçados o EVA utilizado contém entre 18% e 28% de AV (acetato de vinila) em sua estrutura, para filmes finos com comportamento borrachoso limitado, o teor de AV é menor que 5%. Os filmes utilizados em estufas agrícolas são produzidos com uma camada externa de LDPE (polietileno de baixa densidade), uma camada intermediária de EVA com 14% de AV e uma camada interna de EVA com 4% de AV. As camadas de EVA são responsáveis pelo armazenamento e liberação controlada do agente *anti-fogging* que evita o embaçamento do filme mantendo sua transparência à luz (ZATERRA *et al.* 2005; VEDROY, 2006; FALCONE, 2008; DE PAOLI, 2009).

Segundo Alemany & Javier (2002) há várias aplicações deste copolímero dependendo da quantidade de AV, como:

AV entre 3% e 20%: usados em mercados plásticos;

AV entre 15% e 40%: utilizado como adesivo de forma fundida (*Hot melt adhesives*);

AV entre 18% e 20%: utilizado na indústria de calçado na forma de espuma;

AV entre 45% e 50%: usado como borracha;

Com o aumento dos adeptos para reutilização dos polímeros, especialmente do setor calçadista, tem-se testemunhado uma procura elevada de soluções econômicas e sustentáveis para resolução do problema da destinação desses materiais, principalmente no que se refere a: reciclagem mecânica e química, reutilização de EVA na construção civil e outras alternativas conforme descrito na Quadro 01 abaixo:

Quadro 01 - Estudos para reaproveitamento de EVA

Autor	Estudo	Resultados
Monthé & Tavares, 1997.	Estudaram o processo com o objetivo de reciclar o resíduo de EVA da indústria calçadista na forma moída associada a polissacarídeos	Os resíduos obtiveram boa confluência para utilização na indústria de calçados.
Zaterra, 1997.	Estudou uma nova mistura elastomérica termoplástica a partir da junção de polietileno de baixa densidade com EVA utilizando resíduo moído da	Resultou em um novo produto para utilizações em elevada resistência ao impacto. Por ser muito duro não se

	indústria calçadista	enquadra em uma possível reutilização no setor de calçados.
Moreira & Soares, 2000.	Investigaram a ação de resíduo do EVA como reforço de uma mistura elastomérica, misturando com butadieno-acrilonitrilo), para reutilização na fabricação de solas de calçados.	Resultou em material que poderia ser utilizado na produção de solas de calçados, entretanto, o material utilizado para mistura com EVA não é viável economicamente para as indústrias calçadistas (borracha nitrílica pura).
Moreira & Soares, 2000.	Estudaram a incorporação do resíduo do EVA com o teor de gel em 63% em borracha nitrílica.	Verificou-se que com o teor mínimo de EVA (20%) as propriedades mecânicas e viscosidade não sofreram modificações significativas, o que poderia indicar sua reutilização no processo de fabricação de solas de calçados adicionando pequenas quantidades de resinas. Resultado esse corroborando por Oliveira et al., que aplicou diferentes cargas para avaliar as propriedades mecânicas da mistura.
Zaterra et al., 2005.	Realizaram um estudo comparativo entre o EVA resíduo e EVA virgem de modo a compreender as propriedades se alteram.	Calcularam os custos energético e moagem no sentido de possibilitar a reciclagem mecânica dos materiais.
Stael, 2005.	Estudou a incorporação de partículas de sílica em resíduo de EVA.	A análise dos resultados permitiu constatar que essa incorporação se refletia em uma diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos de EVA/sílica assim como uma reduzida compatibilidade entre EVA e sílica.
Santos, 2007.	Realizou estudo referente a adição de resíduo de EVA e	Os resultados obtidos concluíram que o uso de

	poliéster ou areia e diatomita nas propriedades mecânicas da resina de poliéster. Avaliando-se a propriedades de flexão e resistência de impacto.	EVA e poliéster como cargas em matrizes de compósitos poliméricos é uma alternativa viável.
Oliveira, 2007.	Estudou a mistura do resíduo EVA com formulações de borracha.	Os resultados apontaram para viabilidade da hipótese, sendo necessário a produção em maior escala de alguns tipos de sola de calçados. A introdução do EVA não a densidade, resistência à flexão ou estabilidade térmica.
Silva et al., 2009.	Estudaram a utilização do resíduo de EVA na mistura com o EVA virgem e CaCo ₃ em diferentes proporções.	Os resultados indicaram que as proporções contendo 20% do EVA resíduo são as que terão maior aplicabilidade no setor de calçados
Montagnoli, 2010.	Realizou uma análise gravimétrica em cinco diferentes resíduos de EVA.	Obteve informações fundamentais (etapas de degradação, teor de Av) para análise da viabilidade de reciclagem química desses materiais.
Montagnoli, 2010.	Estudou a alternativa de desvulcanização do resíduo de EVA da indústria de calçado.	O estudo caracterizou os resíduos passíveis de utilização no processo de desvulcanização, com o objetivo de deixá-los semelhantes ao EVA virgem.
Rezende, 2007.	Estudou as propriedades mecânicas da mistura de EVA e LDPE modificadas com resíduo da indústria de calçados.	O resultado do estudo mostrou que os materiais obtidos a partir dessas misturas conduziram a um aumento de rigidez do material final.
Silva et al, 2009.	Estudaram a utilização do EVA resíduo em blocos para aplicação de alvenaria de vedação sem fim estrutural	Os resultados foram satisfatórios na medida em que permitem a utilização de quantidades consideráveis desse resíduo em elementos não estruturais.
Melo & Filho, 2009.	Realizaram um estudo de	Os resultados foram

	análise de desempenho de muros protótipos construídos a partir de blocos de EVA.	satisfatórios na medida em que permitem a utilização de quantidades consideráveis desse resíduo em elementos não estruturais.
Santiago, 2009.	Realizou um estudo do comportamento mecânico da betonilha cimentícia leve com resíduo de EVA	Os resultados foram satisfatórios na medida em que permitem a utilização de quantidades consideráveis desse resíduo em elementos não estruturais.
Ledur, 2006.	Estudou a possibilidade de aplicação do resíduo do EVA na produção de papel.	Os resultados apontam que a mistura para confecção do papel também contou com carbonato de cálcio e polietileno, sendo viável sua produção.
Paz, 2006.	Estudou a utilização do EVA em pisos de centros desportivos	Os resultados apontam para a viabilidade em determinadas proporções.
Filho, 2010.	Estudou a utilização do EVA para produção de caixas de abelhas modelo <i>Langstroth</i> em substituição a madeira	Os resultados apontaram para uma nova potencialidade de utilização dos resíduos de EVA
Casa, 2009.	Realizou um projeto de utilização do resíduo do EVA através de tecnologias artesanais, transformando o resíduo em obras de artes manuais.	O resultado foi a fabricação de <i>puffs</i> e desenhos artesanais
Lopes, 2012.	Estudou a incorporação do EVA resíduo a borracha nitrílica e borracha butadieno e estireno para utilização no setor calçadista.	Os estudos apresentam resultados satisfatórios e propriedades dentro dos limites aceitáveis. Em que pese tem existido algumas diferenças nos materiais.

Os estudos demonstram que a maioria das pesquisas realizadas estão centradas na reciclagem mecânica sendo, a maior parte deles aplicáveis a indústria de calçados com formulações utilizando borracha natural e nitrílica. No entanto, é importante destacar, que os materiais obtidos a partir das misturas com resíduo de

EVA são mais duros do que os que são aplicados, comumente, nas solas dos calçados.

Na construção civil os estudos se concentram na resistência de compressão e módulo de elasticidade. Os resultados foram satisfatórios na medida em que permitem a utilização do EVA em forma de resíduo, em quantidades consideráveis, em elementos não estruturais da indústria civil.

Além das utilizações mais convencionais, como as supracitadas, também foi possível identificar a utilização do EVA em forma de resíduo na reciclagem artesanal, para produção de objetos de artes. O estudo ao qual estamos propondo, utilizará o resíduo do EVA de uma indústria de calçado para testar seu potencial na remoção de óleos e graxas de efluentes industriais de uma oficina automotiva, comparando com materiais reconhecidamente filtrantes.

2.8.1 EVA E O MEIO AMBIENTE

O EVA é uma substância orgânica e não oferece riscos à saúde humana em seu estado normal. Em que pese seja um material atóxico, é classificado de acordo com a NBR 10004-04 como resíduo não perigoso, o EVA não é biodegradável e sua reutilização ainda é muito pequena em comparação a quantidade de resíduos produzidos na indústria calçadista (PRESTES, 2013).

O descarte de EVA deve ser feito em conformidade com as leis federais, estaduais ou municipais, que recomendam que sejam aterrados ou incinerados, neste último caso com risco de liberação de gases tóxicos, como CO₂, CO, fumaça, hidrocarbonetos e possibilidade de traços de acroleína (PRESTES, 2013).

Estudos realizados na região sul do Brasil apontam que os resíduos gerados pelo setor calçadista foram superiores a 200 toneladas/mês em 2001, sendo o maior volume advindo dos cortes de placas expandidas (ZATERRA *et al.* 2005).

O resíduo de EVA pode gerar diversos problemas ambientais, se não houver destinação adequada. Por se tratar de um material termofixo apresenta limitação para ser reciclado pelos processos convencionais na própria indústria, entretanto, pode ser reaproveitado. Embora já exista proposta de reciclagem química (PRESTES, 2013), os processos de reaproveitamento continuam sendo importantes, visto que tais resíduos podem constituir matérias-primas em outros ciclos produtivos, sem maiores custos energéticos.

Figura 01 - Sobras de EVA na indústria de calçados



Fonte: Rocha, 2016.

Considerando a escassez de relatos do uso do resíduo do EVA no tratamento de efluentes, o estudo aqui proposto foi o de avaliar a utilização de resíduo de EVA de uma indústria de calçados para testar seu potencial na remoção de óleos e graxas em efluente de uma oficina automotiva, comparando a outros materiais adsorventes de uso comercial reconhecidamente filtrantes.

A utilização do EVA na proposta realizada por este estudo pode gerar dois ganhos ambientais: o primeiro relativo ao reaproveitamento desse material que geraria custos de destinação para as indústrias; o segundo a utilização de EVA para o desenvolvimento de uma técnica que melhoraria a eficiência dos separadores de água e óleo de forma a atender aos parâmetros estabelecidos pelas legislações ambientais vigentes, reduzindo a carga de óleos e graxas que poderia ser despejada no meio ambiente.

2.9 PRODUTO COMERCIAL EM FIBRA VEGETAL

São almofadas (figura 02) compostas por fibras orgânicas de polipropileno, desnaturadas e estabilizadas em atmosfera inerte. Estes equipamentos foram projetados para absorção de hidrocarbonetos sobrenadantes em água. Eles não desintegram ou afundam mesmo quando saturados.

Elas podem ser utilizadas no mar, em cursos d'água e espelhos d'água de forma geral. Os hidrocarbonetos são absorvidos em estruturas de fibras encapsuladas. Não é recomendada sua utilização em efluentes com presença de oxidantes, ácidos e bases muito fortes, uma vez que é composta de substâncias orgânicas, que sofrem alterações na presença de tais compostos.

Figura 02 - Produto comercial a base de fibra vegetal em forma de travesseiro



Fonte: crunchoil.com

2.10 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo poroso com área superficial interna superior a 80 m²/g (WERLANG et al., 2013). Esse material é definido por características como formato, volume de poro, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro, tamanho de partícula, área superficial, além das características físicas e químicas da superfície (OZDEMIR et al., 2014). Contudo, estes parâmetros podem ser modificados, e, portanto, produzir diferentes tipos de carvão com características melhoradas, conferindo aos mesmos, maior capacidade de absorção (RAMOS et al., 2009).

Os poros do carvão ativado são classificados como macroporos, quando possuem diâmetros superiores a 50 nm; mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e microporos, quando apresentam diâmetros menores que 2 nm (LU et al., 1991). Na Figura 03 está apresentado a estrutura dos poros no carvão ativado.

Figura 03 - Estrutura dos poros do carvão ativado



Fonte: Martini (2017).

Atualmente usado como adsorvente para filtrar, purificar ou descolorir materiais líquidos e gasosos nas mais diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear e automotiva, além do tratamento de águas residuais das indústrias e água potável para abastecimento residenciais (CLARK, 2010). No entanto, apresentam desvantagens, como o alto custo, ineficácia a certos tipos de adsorvatos, não-seletividade e regeneração não linear dos carvões saturados (GERÇEL et al., 2007).

Santos et al. (2014) avaliaram o uso de carvão ativado preparado a partir da folha do coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas e concluíram que essa técnica é uma alternativa viável para o tratamento de efluentes contendo este tipo de substâncias. Da mesma forma, Werlang et al. (2013) estudaram a produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais e constataram que esse produto desponta como mais uma alternativa de reaproveitamento para os resíduos vegetais. Costa et al. (2015) analisaram a produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno e observaram que o material mostrou-se ser promissor na remoção deste composto em solução aquosa.

Ativação física

A ativação física consiste em tratamentos térmicos, utilizados na eliminação de impurezas, como compostos voláteis, por meio de temperaturas relativamente elevadas, utilizando fluido inerte por períodos prolongados (pirólise/carbonização) para a obtenção de uma estrutura composta basicamente de carbono (COSTA et al., 2015). Essa ativação ocorre pela reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio (na maioria das vezes, H_2O e CO_2). Esses gases atuam como agentes oxidantes moderados e esta reação é favorecida a temperaturas de 800 a 1000 °C (SOARES, 2001).

Em virtude da natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão precisam ser mantidas em contato direto com os gases oxidantes. Além disso, o sistema deve ser aquecido acima da temperatura de reação desejada. Em temperaturas inferiores a 800 °C, a velocidade de reação é significativamente reduzida (OZDEMIR et al., 2014). O tipo de forno empregado na ativação física influencia a energia de reação (COSTA et al., 2015).

Na ativação física, existem duas etapas, carbonização e ativação.

Inicialmente, a matéria-prima é carbonizada em atmosfera inerte, na sequência, o carvão produzido é ativado em alta temperatura por vapor ou CO_2 (OZDEMIR et al., 2014).

Ativação química

O processo de ativação química acontece em temperaturas mais baixas quando comparada à ativação física, e ocorre na presença de agentes ativantes, como o ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), etc (COSTA et al., 2015).

Esses produtos químicos são agentes de desidratação que interferem na decomposição pirolítica e dificultam a formação de alcatrão, o que aumenta o rendimento do carbono. No processo de ativação química, a carbonização de precursores promovida pelos agentes KOH e ZnCl_2 tem apresentado resultados promissores. Dentre estes dois agentes de desidratação, o ZnCl_2 , tem sido o agente químico amplamente utilizado na preparação de carvão ativado (OZDEMIR et al., 2014). Apresenta algumas vantagens, como a menor temperatura para a reação de ativação, maior rendimento e obtenção de material com maior área superficial específica (COSTA et al., 2015).

2.9 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um método universal, em virtude da sua capacidade de eliminar vários tipos de poluentes, o qual utiliza como adsorvente sílica gel, alumina ativada, carvão ativado, etc. A adsorção corresponde ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, por exemplo, sólido e líquido ou sólido e gás (WERLANG et al., 2013). Ou seja, é o fenômeno físico-químico que ocorre a migração de um ou mais componentes da fase fluida para a superfície de um sólido (CLARCK, 2010). A substância que se acumula na interface é chamada de adsorvato e o sólido em que a adsorção ocorre é adsorvente.

Os adsorventes, de forma geral, são sólidos muito porosos, que oferecem sítios para a adsorção devido a sua elevada área superficial, sendo o carvão ativado o adsorvente mais utilizado comercialmente (COSTA et al., 2015). Além da área superficial, outros fatores também afetam o fenômeno da adsorção, como a distribuição dos poros, tamanho das partículas e a química da superfície do

adsorvente (BISPO, 2018).

A cinética de adsorção representa a velocidade da adsorção das moléculas do adsorvato pelo adsorvente. Entretanto, as características físico-químicas do adsorvato, adsorvente e solução influenciam nesta velocidade (SCHNEIDER, 2008).

Nesse processo, são diversos os parâmetros que serão avaliados, dentre eles a temperatura, pH, tamanho dos poros do adsorvente, concentração e tipo do adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (CLARK, 2010).

A cinética de adsorção, geralmente, ocorre de forma rápida inicialmente, devido a adsorção acontecer na superfície externa. Na sequência, ocorre uma etapa lenta de adsorção, ocorrendo na superfície interna do adsorvente. Quando o adsorvente possui baixa microporosidade, a cinética de adsorção é mais rápida em relação aos adsorventes com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Desta forma, o equilíbrio de adsorção, geralmente, é um requisito essencial para a obtenção de informações de um processo de separação por adsorção. O processo adsorvativo ocorre quando se coloca o adsorvato em contato com o adsorvente, desta forma, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a fluir do meio fluido para a superfície do adsorvente até que a concentração do adsorvato na fase líquida permaneça constante. Neste estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (NASCIMENTO et al., 2014)

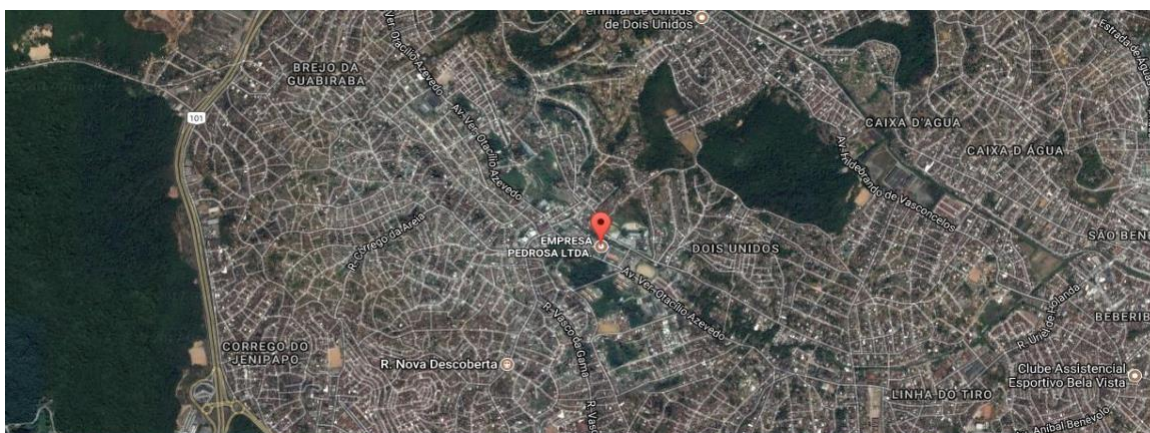
3. METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

O Recife é um município brasileiro, capital do estado de Pernambuco, localizado na região nordeste do país, pertence à Mesorregião metropolitana do Recife e Microrregião do Recife.

O estudo será realizado em uma empresa de ônibus que é integrante do Sistema de Transporte Público da Região Metropolitana do Recife (STTP/RMR) gerido pelo Grande Recife Consócio de Transportes (GRCT).

Figura 04 - Mapa da localização da Empresa na cidade do Recife



Fonte: Google Maps

Figura 05 - Demarcação da vista aérea da empresa



Fonte: Google Maps

3.1.1 A EMPRESA

A empresa foi fundada em 06 de novembro de 1972. Atualmente conta com frota de 130 veículos e transporta mais de 1.400.00 pessoa mensalmente em 16 linhas de operação.

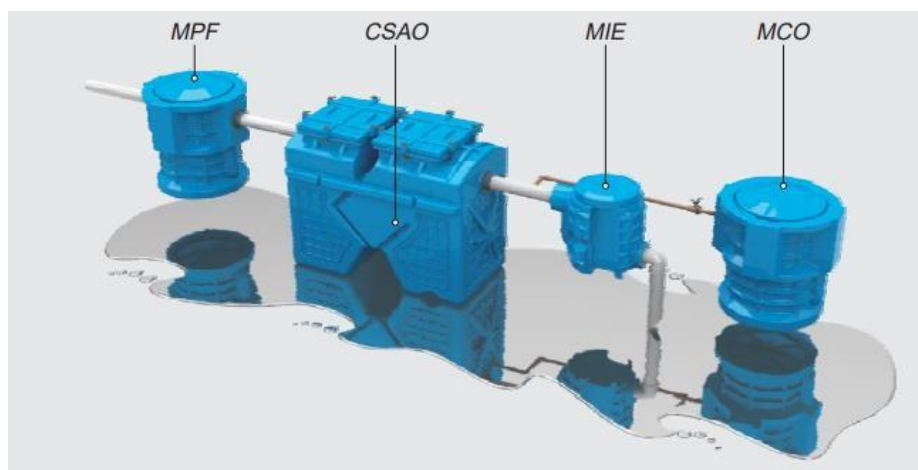
Como prova das excelentes práticas de gestão adotadas, a empresa mantém-se entre as primeiras colocadas na avaliação realizada pelo Instituto Harrop de pesquisa com todas as operadoras do sistema. Também conquistou por 4 anos seguidas o prêmio de referência mundial GPTW (Great Place to Work),

classificando-se entre as 15 melhores empresas para trabalhar em Pernambuco, em total de 6.000 organizações.

3.1.2 SEPARADOR ÁGUA E ÓLEO UTILIZADO

Inicialmente foi caracterizado cada etapa do tratamento do separador água-óleo do setor de lavagem de peças e chassis da oficina mecânica, distribuídas de tal forma: Módulos Pré-Filtro (MPF), Caixa Separadora Água-Óleo, Módulos de Inspeção de Efluentes (MIE) e Módulo Coletor de Óleo (COM). A figura 06 demonstra as etapas do tratamento.

Figura 06 – Componentes do sistema de tratamento: Módulo Pré-Filtro (MPF), Caixa Separadora Água-Óleo (CSAO), Módulo de Inspeção de Efluentes (MIE) e Módulo Coletor de Óleo.



Fonte: Adaptado do manual técnico da Zeppini (2013).

O separador de água e óleo utilizado pela empresa e que conseqüentemente será objeto deste estudo é da marca Zeppinni, modelo ZP-2000. Este modelo apresenta as mesmas características e especificações técnicas do ZP-5000 apresentadas abaixo, a diferença entre eles está na capacidade de armazenamento do efluente para realizar a separação de água e óleo, o primeiro armazena dois mil litros de efluentes, enquanto o segundo cinco mil litros.

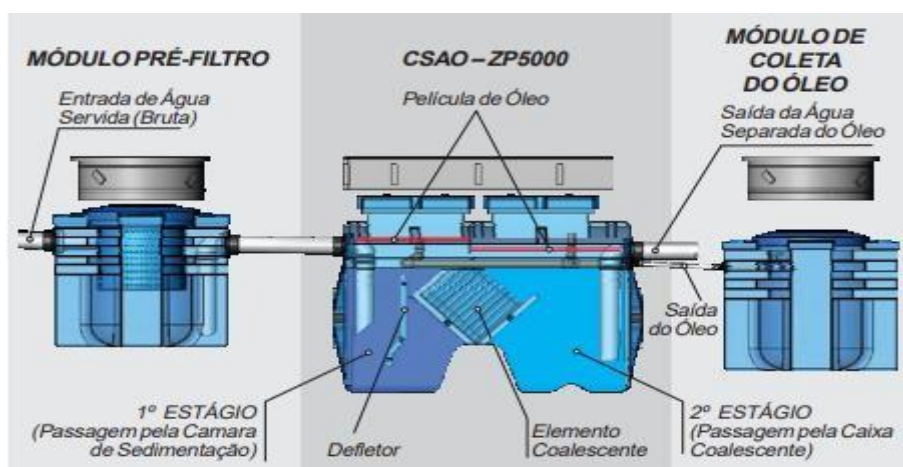
Este tipo separador é composto por dois estágios de separação (figura 7). O efluente contaminado é conduzido ao primeiro estágio onde há um defletor com a função de causar a primeira separação entre a água e óleo mais livres, bem como reter os sólidos como areia e pedras. Além desta função o defletor também direciona

o fluxo de água, de maneira uniforme, para os elementos coalescentes (ZEPPINI,2013).

O segundo estágio consiste a submeter um fluxo a um regime de escoamento controlado através dos elementos coalescentes, onde se dará o processo de agrupamento de pequenas gotas de óleo, facilitando assim o processo de emergir, formando um filme oleoso (ZEPPINI,2013).

Finalizado estas fases o filme oleoso será coletado manualmente por um sistema de tubulação interna, onde será armazenado em um coletor de óleo e em seguida descartado de acordo com as normas e legislações vigentes. A água tratada, por sua vez, segue pela tubulação de saída de efluentes existente no separador (ZEPPINI,2013).

Figura 07 - Módulos do separador água-óleo Zeppinni

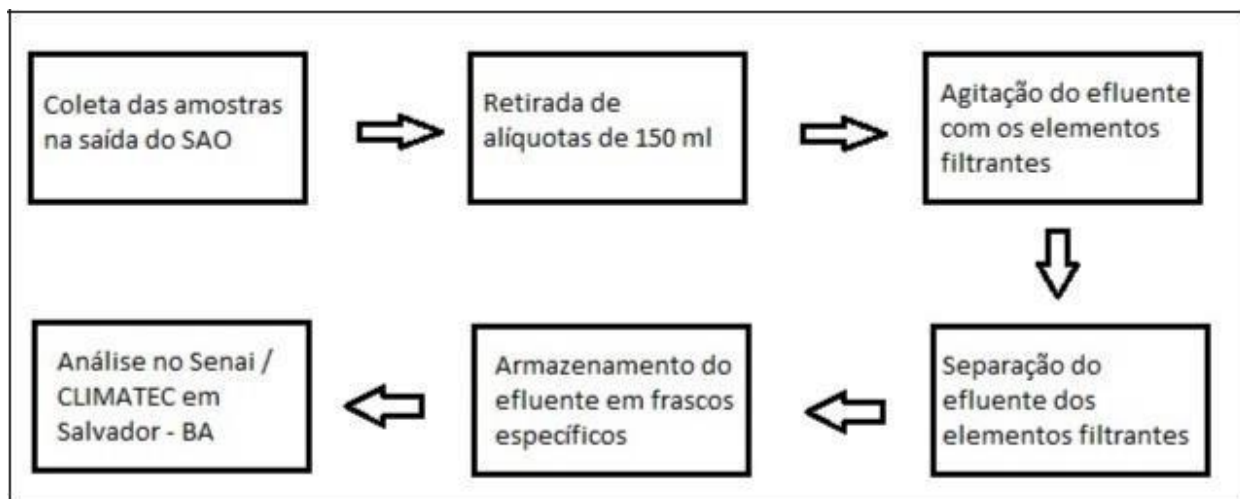


Fonte: Manual técnico Zeppinni (2013).

3.2 FLUXOGRAMA DO EXPERIMENTO

Para melhor entendimento das etapas do processo experimental, foi desenhado um fluxograma com as principais fases do estudo em bancada, conforme demonstrado na figura 08.

Figura 08 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental



3.3 COLETA DAS AMOSTRAS

Os efluentes foram coletados no setor de Manutenção dos ônibus da empresa, mais especificamente, na entrada e na saída do Separador de Água e Óleo, do setor de lavagem de peças (Figura 09) dos veículos.

Esta área recebe as peças dos veículos que são desmontadas no setor de Montagem para a realização de algum reparo, e necessitam limpeza para que possam ser remontadas e instaladas novamente nos veículos, além da limpeza dos chassis dos veículos antes de ir para revisão na oficina.

Figura 09 - Setor de lavagem de peças e chassis



Fonte: Acervo pessoal do autor

O efluente gerado além de conter os óleos e graxas que servem para lubrificação dos componentes do motor, também apresenta os compostos químicos utilizados para desincrustar estes materiais das peças dos veículos. Os produtos

mais utilizados para estas atividades são o óleo diesel, desengraxantes e os desengripantes.

3.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

3.4.1 PREPARAÇÃO DOS FRASCOS

Para separação das alíquotas foram utilizados frascos reagentes de 250 ml. Os frascos foram lavados com detergente neutro a 0,5% (figura 10) de concentração e depois submetidos à limpeza com água deionizada em 10 repetições, a seguir foram colocados para secar.

Figura 10 - Limpeza dos frascos reagentes



Fonte: Acervo pessoal do autor

3.4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

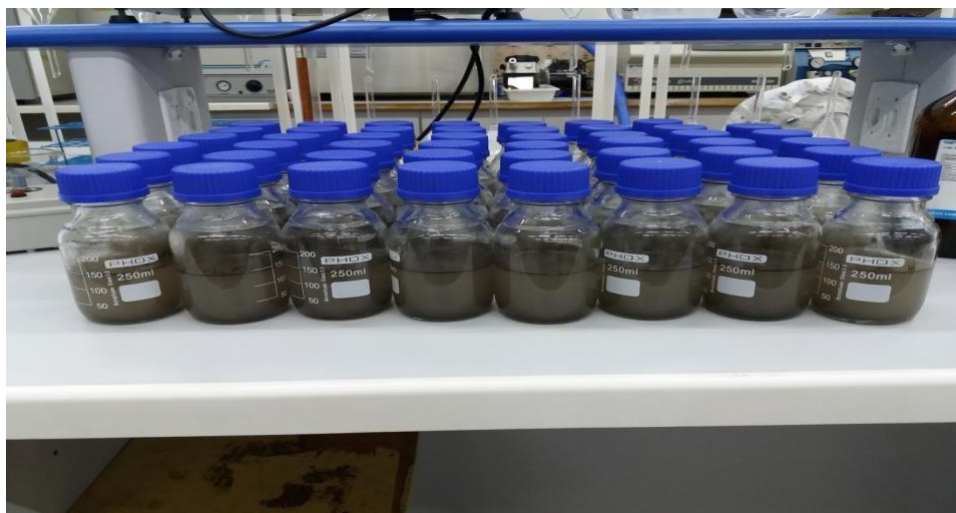
Uma amostra de aproximadamente dezesseis litros foi coletada na saída de caixa separadora de água e óleo do setor de lavagem de peças e chassis de uma empresa de ônibus urbano da Região Metropolitana do Recife, no momento de maior demanda de separação.

A amostra foi levada para laboratório, onde foi submetida rotação constante de agitação e homogeneização manual. Foram retiradas alíquotas de 150 ml e transferidas para frascos reagentes de vidro com capacidade para 250 ml (figura 11).

Figura 11 - Alíquotas de 150 ml do efluente distribuídas nos frascos reagentes

Acervo
do autor

3.4.3

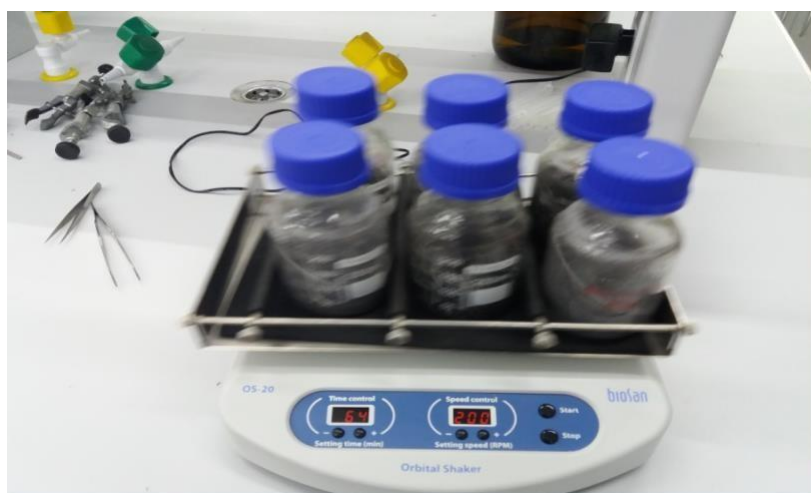


Fonte:
pessoal

TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de 150 ml foram tratadas com diferentes doses do produto comercial à base de fibra orgânica, carvão ativado e EVA (0,275 g, 7,0125 g e 13,75 g). As amostras foram submetidas à agitação em Mesa Agitadora da marca Orbital Shaker, modelo OS-20, a velocidade de 200 RPM (figura 12) para diferentes intervalos de tempo de contato (5, 77,5 e 150 minutos).

Figura 12 - Agitação das alíquotas do efluente com os adsorventes nos diferentes intervalos de tempo



Fonte: Acervo pessoal do autor

As amostras, depois de submetidas à agitação, foram filtradas em peneiras de

100 mesh para separação do efluente líquido tratado e retirada do elemento filtrante (figura 13), evitando assim um tempo de contato maior que o necessário.

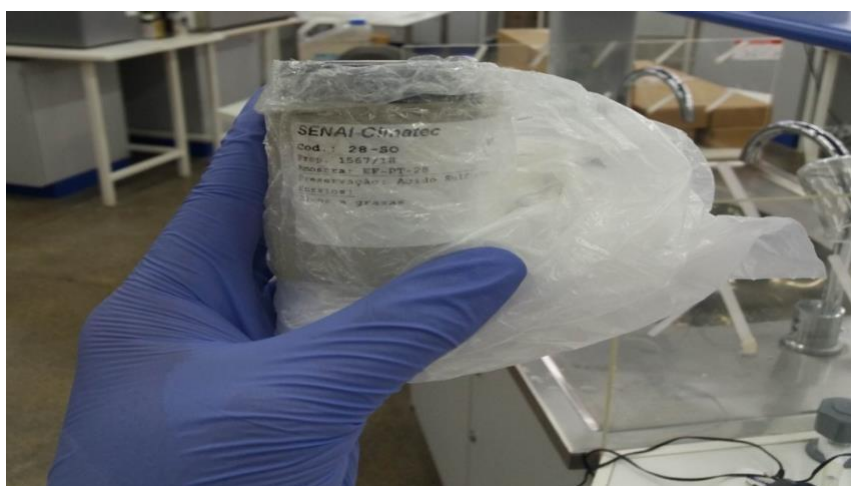
Figura 13 - Separação do efluente dos elementos filtrantes através de peneiras de 20 mesh



Fonte: Acervo pessoal do autor

As amostras foram armazenadas em frascos específicos de vidro com capacidade para 100 ml (figura 15) e enviadas para o Laboratório do SENAI CLIMATEC em Salvador-BA.

Figura 14 - Frascos específicos para armazenamento dos efluentes após processo de filtração



Fonte: Acervo pessoal do autor

3.4.4 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Obteve-se o produto comercial à base fibra orgânica PILLOW FLOTANTE CRUNCH OIL através de sua forma tradicional em travesseiros. Foi realizada a abertura do tecido e separado apenas as fibras do material, retirando as esferas de isopor que faz o travesseiro flutuar quando em contato com a água conforme a figura

15.

Figura 15 - Fibras orgânicas do produto comercial

Fonte: Acervo pessoal do autor.

O resíduo da indústria de calçado da Paraíba foi fornecido para realização de testes nos laboratórios do IFPE campus Recife. Uma fração do resíduo obtido foi separada para realização deste estudo. Por se tratar de um resíduo, o EVA tem diversas granulometrias, visando a padronização do material de estudo, foi utilizado uma peneira de 20 mesh, como demonstrado na figura 16.

Figura 16 - Peneiramento do EVA

Fonte: Acervo pessoal do autor

O Carvão Ativado comercial foi obtido em sua forma granular, disponível no mercado, conforme demonstrado na figura 17.

Figura 17- Carvão Ativado comercial em sua forma granular



Fonte: Acervo pessoal do autor

Todos os materiais foram pesados em balança analítica de acordo com o delineamento experimental e separados para adição ao efluente em Becker de vidro, assim como mostra a figura 18.

Figura 18 - Pesagem das amostras dos elementos filtrantes



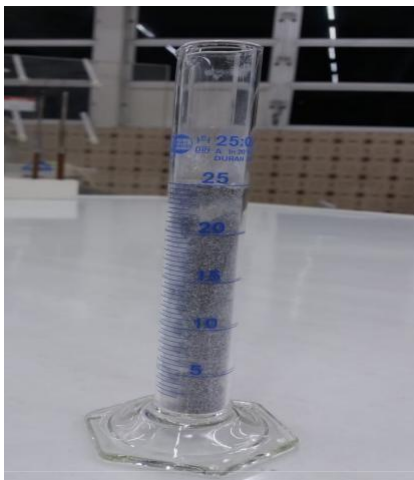
Fonte: Acervo pessoal do autor

3.4.5 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE DOS ADSORVENTES

A determinação da densidade aparente, em base seca, consistiu na aferição de determinado volume das amostras do produto comercial, do EVA e do carvão ativado comercial.

Para realização dos testes de volume foi utilizado provetas de 25 ml e uma balança de precisão para obtenção dos pesos de cada material conforme figura 19. Em todos os pontos foram realizadas três repetições e calculado a média dos resultados.

Figura 19 - Ensaio para determinação da densidade aparente



Fonte: Acervo pessoal do autor

Para o cálculo da densidade aparente e obtenção dos resultados do ensaio foi utilizada a seguinte fórmula:

$$d_a = m/v$$

Onde:

d_a - densidade aparente;

m - massa (g)

v - volume (cm^3)

Por ser um produto de diferente granulometria, o EVA foi passado em uma peneira de 20 mesh para reduzir as diferenças de superfícies específicas existentes no resíduo bruto obtido na indústria.

3.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO

O experimento foi estruturado com a utilização do efluente em sua forma simples, após tratamento em SAO, submetendo-o a diferentes tipos de adsorventes, massa e tempo de contato (tabela 01). A técnica utilizada para obtenção dos resultados estatísticos de remoção de O&G para os adsorventes foi o planejamento fatorial 2^2 completo em triplicata.

Esse modelo de planejamento foi selecionado para esse estudo porque é utilizado em fases exploratórias da região experimental, o que permite estudar com baixo custo um número grande de fatores. Dessa forma, é possível selecionar os fatores de importância e indicar uma nova região experimental para um próximo estudo. Decorrente do uso de 2 níveis (tempo de contato e massa), assume-se que

a resposta seja aproximadamente linear ao redor dos níveis de fatores estudados.

Tabela 01 - Tempo de contato e massa de adsorventes

Fatores	-1	0	1
Massa (g)	0,2750	7,0125	13,75
Tempo de contato (Min.)	5	77,5	150

O planejamento fatorial determina a influência de uma variável sobre outra variável de interesse. Estatisticamente, esse planejamento ajudará a entender o potencial de adsorção dos materiais adsorvente utilizados nesse estudo nas variáveis tempo e massa.

O objetivo é, justamente, entender melhor a natureza a natureza da reação em estudo, e assim escolher as melhores condições estatísticas.

As amostras foram submetidas aos diferentes tratamentos de acordo com a tabela 02 entre os tempos de contatos e massas de adsorvente, em triplicata.

Tabela 02 - Planejamento Fatorial 2² completo para massas de adsorventes e tempo de contato

Frasco	Massa (g)	Tempo de Contato (min.)
1	0,275	5
2	13,75	5
3	0,275	150
4	13,75	150
5	7,0125	77,5
6	0,275	5
7	13,75	5
8	0,275	150
9	13,75	150
10	7,0125	77,5
11	0,2750	5
12	13,75	5
13	0,275	150
14	13,75	150
15	7,0125	77,5

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios da densidade aparente do carvão ativado, EVA e produto

comercial a base de fibras orgânicas foram demonstrados na tabela 03.

Tabela 03 - Resultado da densidade aparente dos materiais utilizados no estudo.

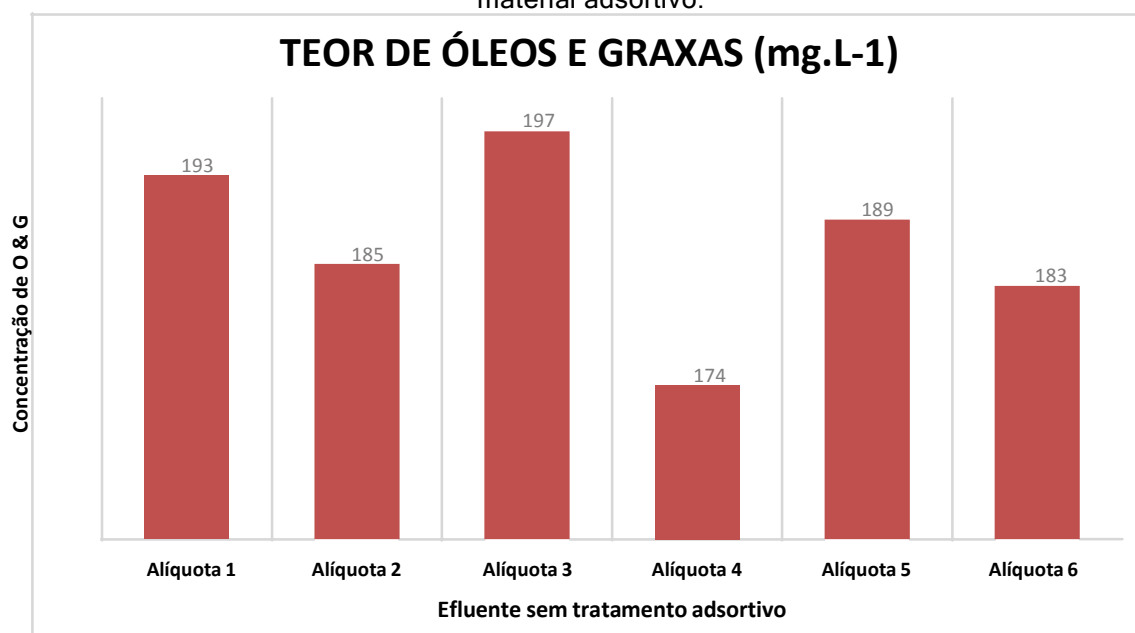
Material	Densidade Aparente (g/cm³)
Carvão Ativado	0,49
EVA	0,28
Produto Comercial	0,27

Com base nos resultados, o valor da densidade encontrado para carvão ativado foi o maior que o valor dos outros materiais. Logo, verificou-se pelo fato da compactação do carvão ser maior que a compactação dos outros materiais, houve redução do volume do carvão ocupado na proveta e, consequentemente, aumento da densidade aparente. Segundo Metcall & Eddy (2004), a densidade aparente encontra-se de 0,4 a 0,5 gm/cm³ para carvão ativado.

4.1 EFLUENTES SEM UTILIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORTIVO

Todos os efluentes do experimento foram coletados no MIE e dividido em alíquotas. A figura 20 apresenta os resultados das concentrações de óleos e graxas presentes nos efluentes antes da utilização do material adsorativo.

Figura 20 - Concentração de óleos e graxas após o separador de água-óleo sem utilização de material adsorativo.



Conforme demonstrado na figura acima, apesar do tratamento imposto pelos

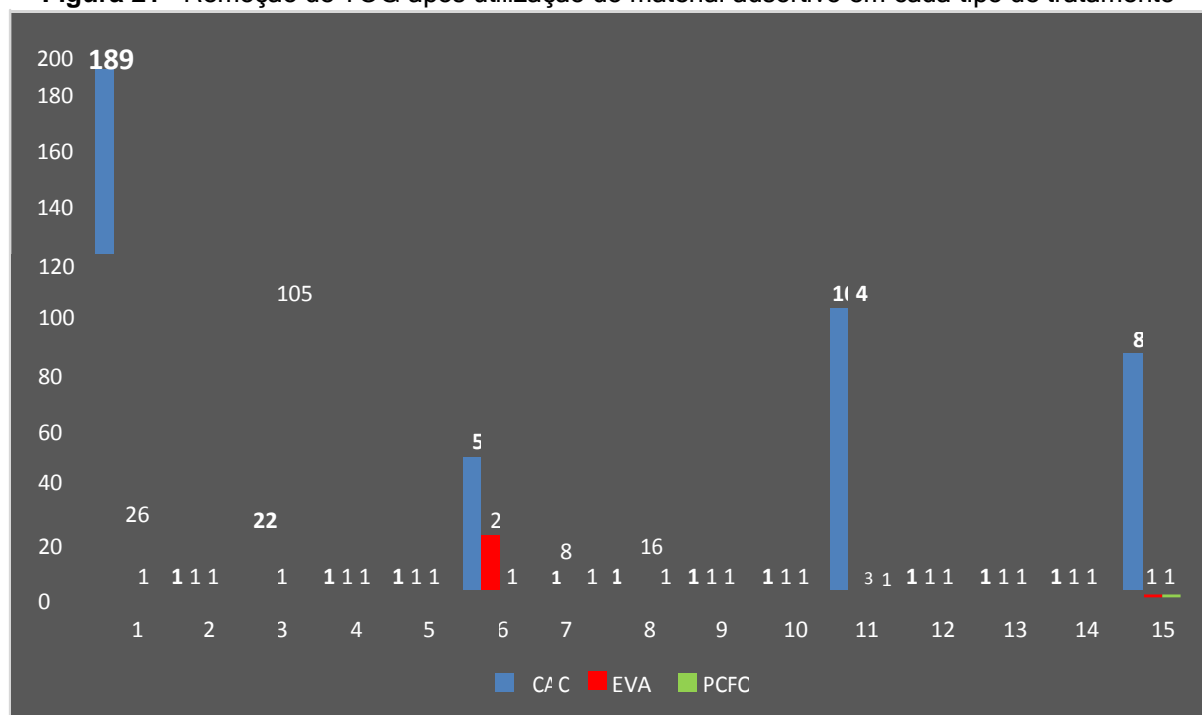
SAO, os resultados apontam o não cumprimento dos parâmetros estabelecidos na legislação CONAMA 430/2011, seção II, Art. 16 que estabelece limite de 20 mg/L para lançamento de efluentes industriais no meio ambiente.

Essas amostras ratificam que, apesar do potencial de separação desses equipamentos serem consideráveis, quando utilizados como único método de tratamento, não são suficientes para cumprir a legislação vigente no Brasil.

4.2 EFLUENTES COM UTILIZAÇÃO DE MATERIAL ADSORTIVO

A remoção de óleos e graxas de acordo com a eficiência de adsorção de cada material é demonstrada na figura 21.

Figura 21 - Remoção de TOG após utilização do material adsortivo em cada tipo de tratamento

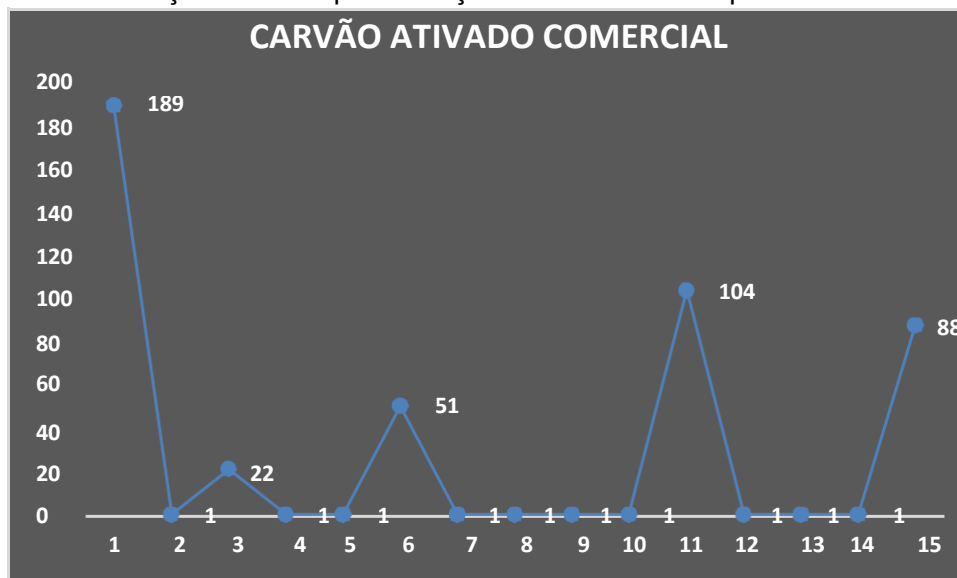


Foi possível observar reduções no teor de O&G quando comparados com efluente bruto (sem utilização de material adsortivo) em boa parte dos tratamentos.

Mesmo assim, dos quinze tratamentos aplicados com a presença de CAC, quatro não apresentaram parâmetros de acordo com o que pede legislação vigente,

conforme demonstrado na figura 22.

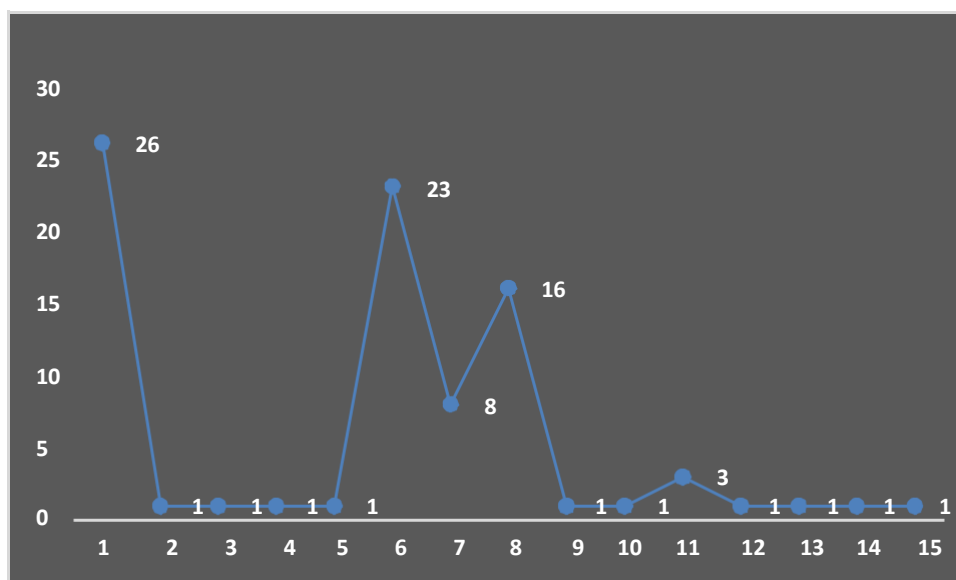
Figura 22 - Remoção de TOG após utilização do CAC em cada tipo de tratamento



Na figura 23 é apresentado graficamente os resultados referentes ao EVA, dos quais duas amostras obtiveram parâmetros acima da legislação vigente.

O tratamento com menor redução de óleos e graxas de todos os tratamentos apresentado foi com menor massa (0,275 g) e menor tempo de contato (5 min) do CAC não existindo representatividade com relação ao atendimento da legislação vigente nas três repetições, indicando que para o tempo de contato em massa aplicada não apresenta eficiência na remoção de O&G. Uma das repetições de menor massa (0,275 g) e maior tempo de contato (150 min) ficou levemente acima do limite do CONAMA 430, entretanto, as duas outras repetições do mesmo tratamento obteve eficiência máxima no tratamento.

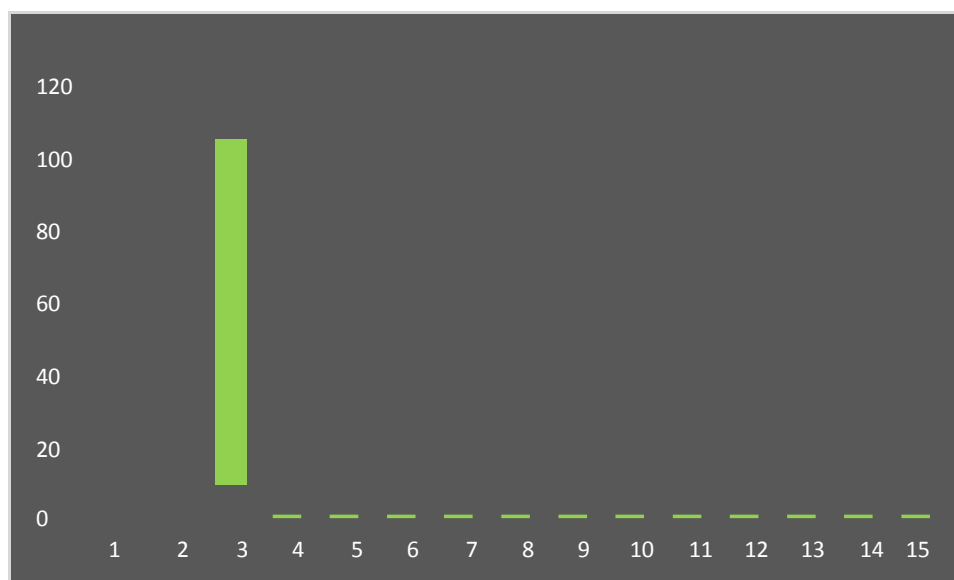
Figura 23 - Remoção de TOG após utilização do EVAC em cada tipo de tratamento



Com relação aos tratamentos obtidos a partir da utilização do EVA destaca-se o grande potencial de adsorção do material, com exceção dos controles com menor tempo (5 min) e menor massa (0,275 g) que, apesar de apresentar uma redução do teor de O&G, duas repetições ficaram acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente estabelecido pelos órgãos competentes. Isso indica, estatisticamente, que para essa quantidade de material e tempo de contato é necessária uma maior quantidade de replicatas para melhorar o intervalo de confiança dos resultados.

A figura 24 que representa os resultados do PCFO demonstra que uma das amostras está acima dos parâmetros estabelecidos pela legislação vigente

Figura 24 - Remoção de TOG após utilização do PCFO em cada tipo de tratamento



A utilização do produto comercial foi extremamente eficiente na remoção dos teores de O & G, exceto em uma das amostras, maior tempo de contato (150 min) e menor massa (0,275 g). Certamente, o valor discrepante com relação às demais amostras, pode ser explicado por uma possível contaminação da amostra durante a realização do processo experimental em bancada.

A tabela 04 apresenta uma visão detalhada dos resultados de cada tratamento e da dos valores obtidos após a utilização dos materiais adsortivos.

Tabela 04 - Matriz dos teores de O&G após aplicação dos diferentes tratamentos com os materiais adsortivos.

Amostra	Massa (g)	Tempo de contato (min)	CAC TOG (mg.L-1)	EVA TOG (mg.L-1)	PCFO TOG (mg.L-1)
1	0,275	5	189	26	<1
2	13,750	5	<1	<1	<1
3	0,275	150	22	<1	105
4	13,750	150	<1	<1	<1
5	7,012	77,5	<1	<1	<1
6	0,275	5	51	23	<1
7	13,750	5	<1	8	<1
8	0,275	150	<1	16	<1
9	13,750	150	<1	<1	<1
10	7,012	77,5	<1	<1	<1
11	0,275	5	104	3	<1
12	13,750	5	<1	<1	<1
13	0,275	150	<1	<1	<1
14	13,750	150	<1	<1	<1
15	7,012	77,5	88	<1	<1

A matriz de adsorção estudada indica que a maioria dos tratamentos

obtiveram resultados de remoção dos TOG das amostras. Para o CAC os resultados dos ensaios de menor tempo e menor massa de adsorvente (1,6 e 11) apresentaram baixa eficiência de remoção com o melhor resultado atingindo 72,7% de remoção do TOG. O ensaio 15 demonstrou baixa eficiência de remoção de TOG, no entanto, suas replicatas resultaram em máxima eficiência de remoção, apontando a necessidade de estudos com maior número de repetições. Os ensaios de maior massa, conforme representado na tabela 05, representaram resultados de remoção de TOG a partir de 88,2%, o que indica boa eficiência de remoção.

Tabela 05 - Resultado da percentagem de adsorção do TOG no experimento com CAC

Tempo (minutos)	Massa (g)	Concentração	
		do TOG (mg.L)	Adsorção (%)
0	0	187	0
5	0,275	189	0
5	0,275	51	72,7
5	0,275	104	44,4
5	13,75	<1	100
5	13,75	<1	100
5	13,75	<1	100
77,5	7,02	<1	100
77,5	7,02	<1	100
77,5	7,02	88	52,9
150	0,275	22	88,2
150	0,275	<1	100
150	0,275	<1	100
150	13,75	<1	100
150	13,75	<1	100
150	13,75	<1	100

Os resultados obtidos (tabela 05) são corroborados pelo estudo de Okiel et al. (2011) que evidencia que o carvão ativado comercial removeu, em média, 80% de óleo contido em uma amostra de efluente de uma empresa local, o que demonstra seu potencial de utilização como adsorvente de matéria orgânica.

Os resultados demonstram o bom potencial de remoção de O&G utilizando o EVA como adsorvente. A percentagem de remoção de mínima foi de 86,1% (tabela 6) apresentado no ensaio 1, com menor tempo de contato e menor massa utilizada. O ponto de atenção para o propósito desse estudo fica, justamente, para a repetições de menor massa e tempo de contato onde, apesar da eficiência de remoção, dois ensaios apresentam-se acima dos limites permitidos pela legislação

ambiental vigente. No entanto, o ensaio 11 com as mesmas características indica uma boa eficiência de remoção e atingimento dos parâmetros legais, sendo necessário estudos com maior número de replicatas nesse faixa.

Tabela 06 - Resultado da percentagem de adsorção do TOG no experimento com EVA

Tempo (minutos)	Massa (g)	Concentração do	
		TOG (mg.L)	Adsorção (%)
0	0	187	0
5	0,275	26	86,1
5	0,275	23	87,7
5	0,275	3	98,4
5	13,75	<1	100
5	13,75	16	91,4
5	13,75	<1	100
77,5	7,02	<1	100
77,5	7,02	<1	100
77,5	7,02	<1	100
150	0,275	<1	100
150	0,275	8	95,7
150	0,275	<1	100
150	13,75	<1	100
150	13,75	<1	100
150	13,75	<1	100

Para o PCFO a percentagem de remoção foi de quase 100% referente ao TOG em todos os tratamentos, com exceção do ensaio 3, que obteve uma percentagem de 43,8% (tabela 07) de remoção, menor que a necessária para os padrões legislativos. Tais resultados indicam que o PCFO apresenta alta afinidade com O&G. Além disso, a variação encontrada entre os pontos foi muito pequena, indicando boa reprodutibilidade dos ensaios.

Tabela 07 - Resultado da percentagem de adsorção do TOG no experimento com PCFO

Tempo (minutos)	Massa (g)	Concentração do	
		TOG (mg.L)	Adsorção (%)
0	0	187	0
5	0,275	<1	100
5	0,275	<1	100
5	0,275	<1	100
5	13,75	105	43,8

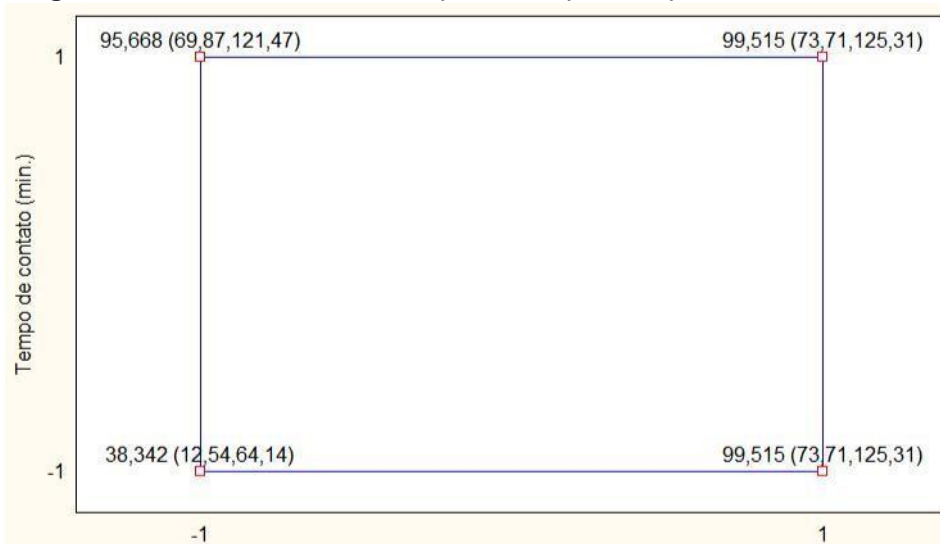
5	13,75	<1	100
5	13,75	<1	100
77,5	7,02	<1	100
77,5	7,02	<1	100
77,5	7,02	<1	100
150	0,275	<1	100
150	0,275	<1	100
150	0,275	<1	100
150	13,75	<1	100
150	13,75	<1	100
150	13,75	<1	100

4.3 RESULTADO EXPERIMENTAL

4.3.1 CARVÃO ATIVADO

Os resultados da eficiência de remoção do TOG obtidos no ensaio estão apresentados na figura 25.

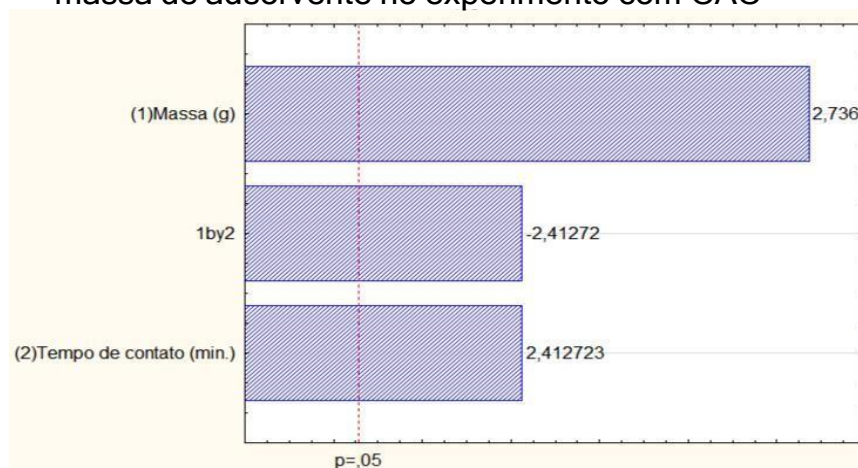
Figura 25 - Valores médio obtidos para cada ponto experimental com o CAC



A figura 25 indica que a redução de TOG foi significativa em todos os níveis experimentais dos tratamentos com carvão ativado, entretanto, os pontos de menor massa e menor tempo de contato entre as fases apresentam uma eficiência média

de 38,34%, enquanto as demais combinações experimentais removeram acima de 95% dos O&G presentes no efluente obtido. Dentro do parêntese encontram-se os valores dos intervalos de confiança com 95% de certeza. Os valores fora dos parênteses representa o percentual de redução de TOG após o processo adsortivo. O Diagrama de Pareto da figura 26 estima os efeitos padronizados.

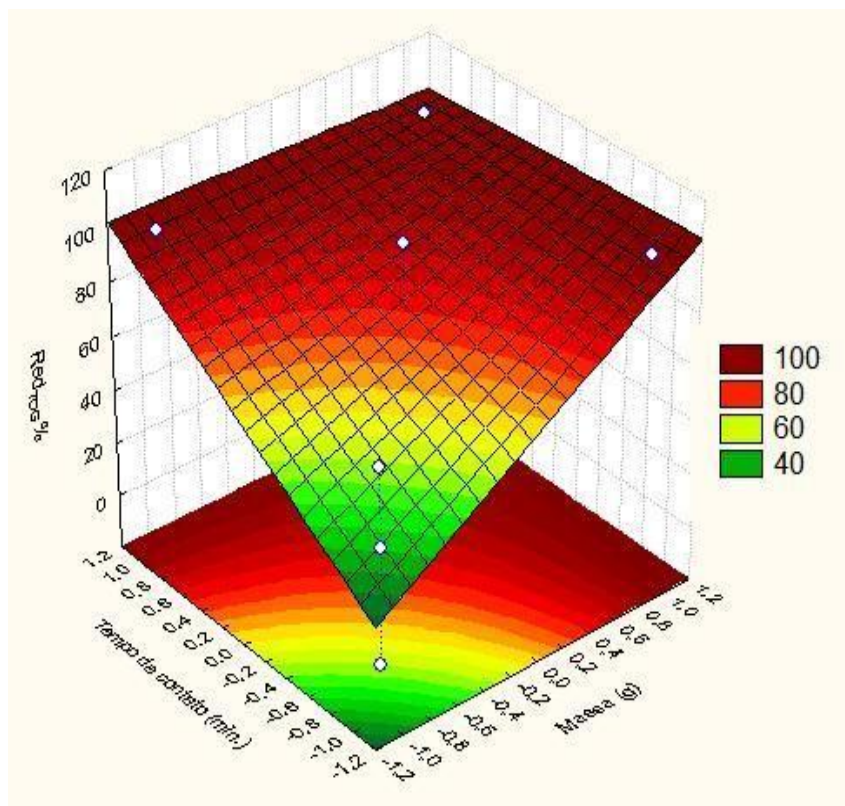
Figura 26 - Diagrama de Pareto apresentando os efeitos do tempo de contato e da massa de adsorvente no experimento com CAC



De acordo com o gráfico de Pareto todos os efeitos foram signativos estatisticamente para o CAC. As concentrações apresentaram efeito positivo em todas a váriáveis, ou seja, quanto maior o volume de massa, maior tempo e interação entre os dois fatores, ocorreu maior remoção do TOG.

A figura 27 mostra que todos os efeitos foram significativos com 95% de certeza dentro da faixa experimental investigada. No entanto, ambas variáveis independentes (massa e tempo), apresentam variação positiva com a variável de interesse (TOG). Ou seja, o incremento da massa de carvão ativado e maior tempo de contato do sistema, maximizaram a remoção do teor de óleos e graxass do efluente.

Figura 27 - Gráfico da superfície de resposta de TOG em relação ao tempo de contato e massa de carvão ativado

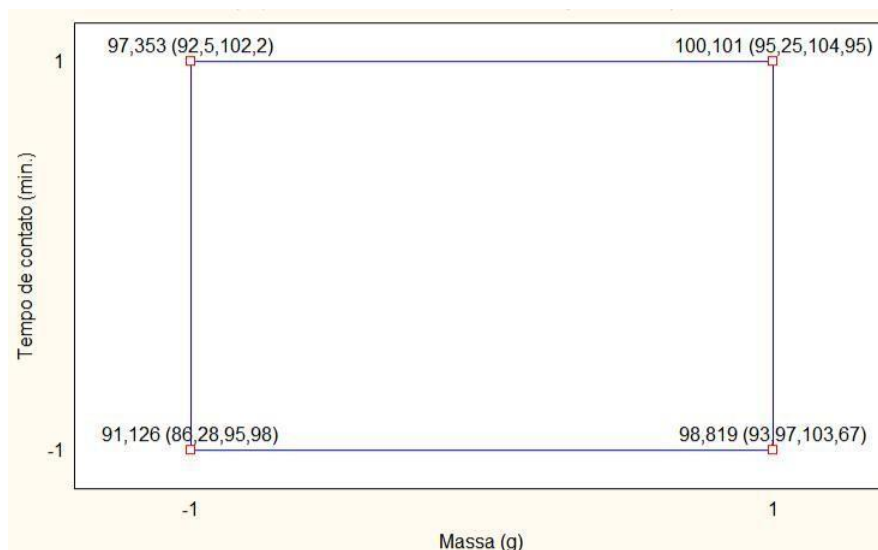


O gráfico da superfície de resposta apresenta em escala de cores 2D as estimativas médias de TOG. Observa-se que 150 minutos de contato e uma massa de 0,275 g de CA foi capaz de reduzir o TOG do efluente para valores médios inferiores a 22,0 mg.L⁻¹. O que qualifica o efluente sob os parâmetros da legislação brasileira vigente com relação ao lançamento de efluentes industriais.

4.3.2 EVA

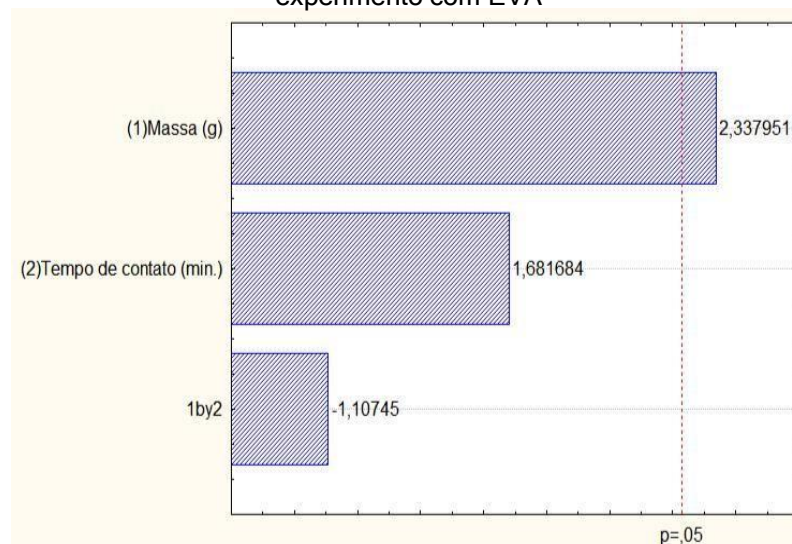
Os resultados da eficiência de remoção do TOG obtidos no ensaio estão apresentados na figura 28.

Figura 28 - Valores médio obtidos para cada ponto experimental com EVA



A figura 28 indica que a redução de TOG foi significativa em todos os níveis experimentais dos tratamentos com EVA, inclusive os pontos de menor massa e menor tempo de contato entre as fases apresentam uma eficiência média de 91,12%, enquanto as demais combinações experimentais removeram acima de 97,0% TOG presentes no efluente obtido. Dentro do parêntese encontram-se os valores dos intervalos de confiança com 95% de certeza. Os valores fora dos parênteses representa o percentual de redução de TOG após o processo adsorptivo. O Diagrama de Pareto da figura 29 estima os efeitos padronizados.

Figura 29 - Diagrama de Pareto apresentando os efeitos do tempo de contato e da massa no experimento com EVA

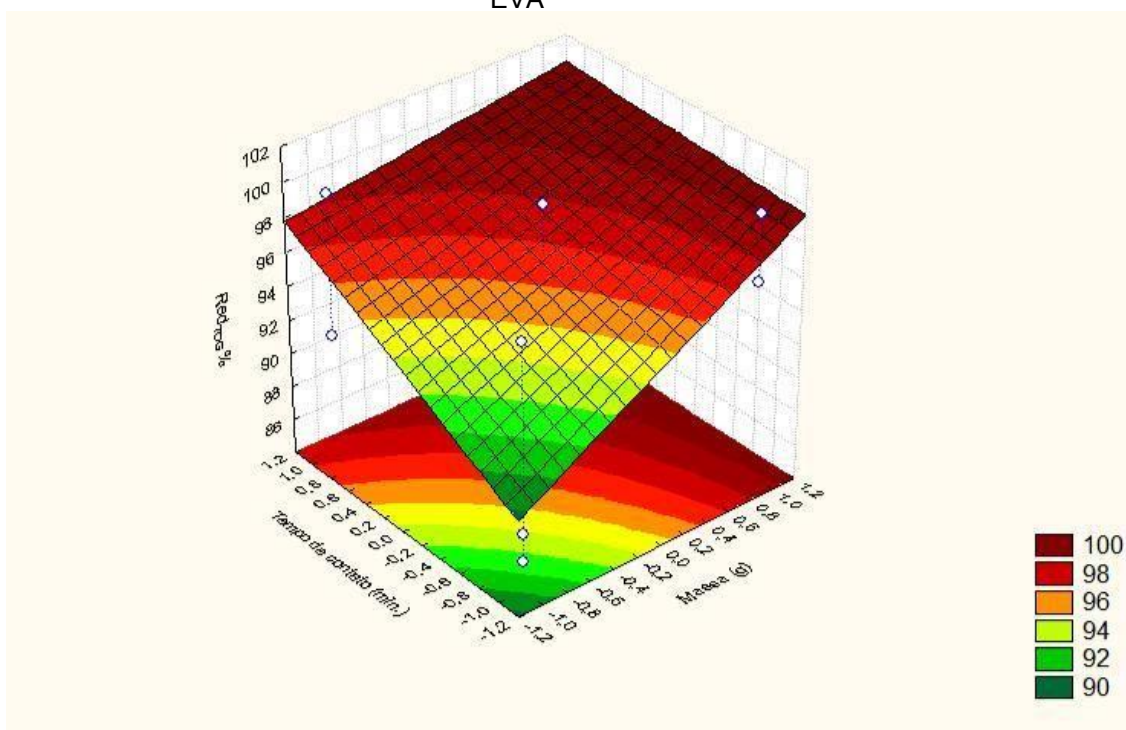


De acordo com a figura 29 apenas o efeito massa foi significativo com 95% de certeza dentro da faixa experimental investigada. No entanto, ambas variáveis independentes (massa e tempo), apresentam variação positiva com a variável de interesse (TOG). Ou seja, o incremento da massa de EVA e maior tempo de contato

do sistema, maximizaram a remoção do teor de óleos e graxass do efluente.

O gráfico da superfície (figura 30) de resposta apresenta em escala de cores 2D as estimativas médias de TOG. Observa-se que o menor tempo de contato e uma massa de 0,275 g de EVA foi capaz de reduzir o TOG do efluente para valores médios inferiores a 26,0 mg.L⁻¹, no entanto não sendo suficiente para atingir os parâmetros exigidos pela legislação vigente

Figura 30 - Gráfico da superfície de resposta de TOG em relação ao tempo de contato e massa de EVA



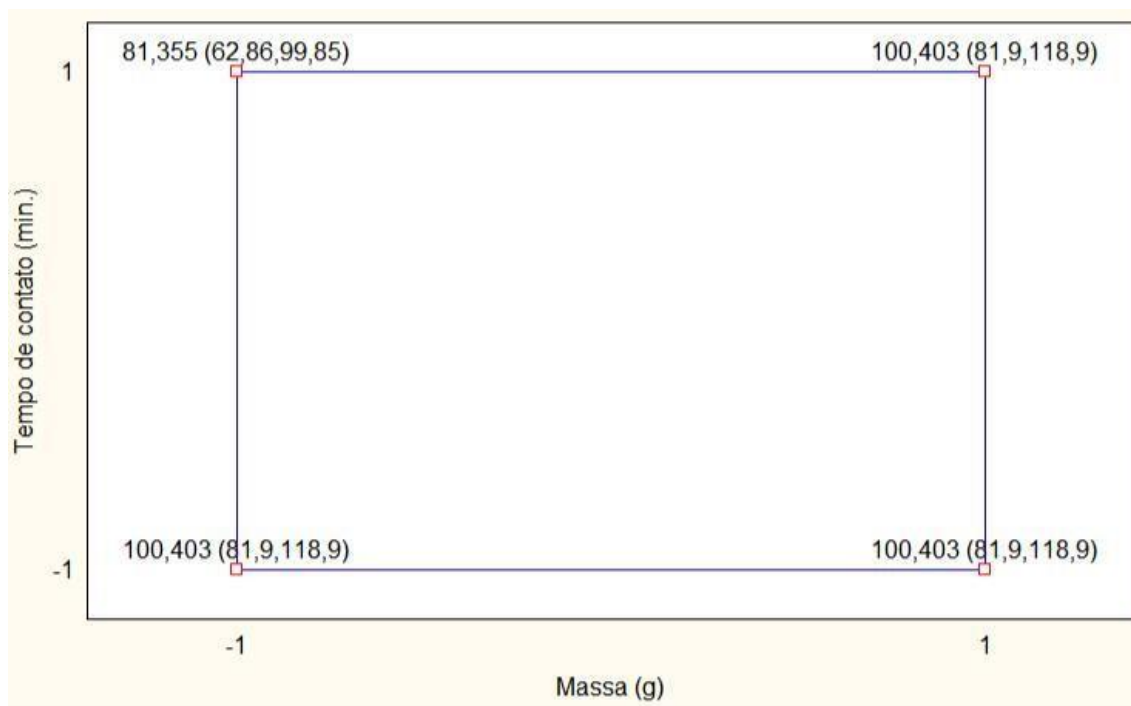
Esses resultados podem ser explicados pela estrutura morfológica e o grau de hidrofiliicidade dos materiais poliméricos que influenciam no poder de retenção de óleo desses materiais (QUEIROZ *et al.*, 2006). Tal hidrofiliicidade pode ter influenciado no contato com os O&G quando utilizados massas menores do EVA, fazendo com que não atingisse certos pontos necessários à retenção.

A figura 30 também evidencia que massas a partir 77,6 g em todos os tempos de contato foi capaz de reduzir o TOG do efluente para valores inferiores a 8 mg L⁻¹. O que qualifica o efluente sob os parâmetros da legislação brasileira vigente com relação ao lançamento de efluentes industriais.

4.3.3 PRODUTO COMERCIAL

Os resultados da eficiência de remoção do TOG obtidos no ensaio estão apresentados na figura 31.

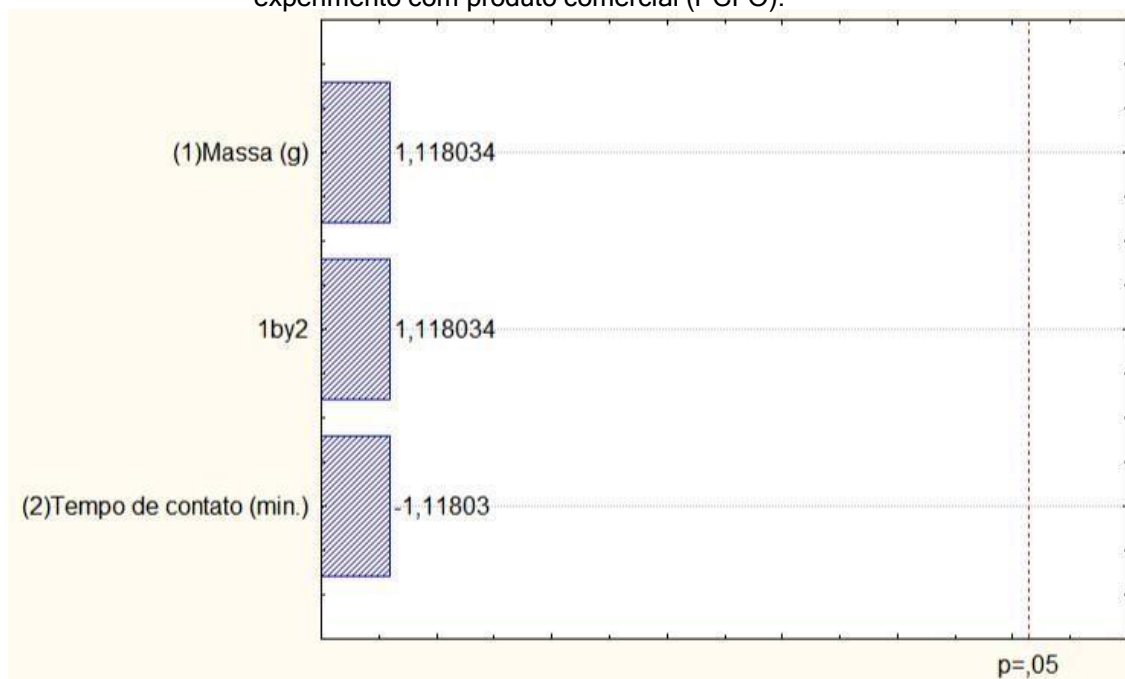
Figura 31 - Valores médio obtidos para cada ponto experimental com o PCFO



A figura 31 indica que a redução de TOG foi significativa em todos os níveis experimentais dos tratamentos com o produto comercial, atingindo o percentual de 100% de remoção, com exceção de uma amostra com a menor massa e menor tempo de contato que atingiu 81,6 % de remoção. O motivo pode estar associado a algum tipo de contaminação na amostra durante o procedimento experimental, já que os demais dados obtidos são sólidos com relação a eficiência de remoção. Dentro do parêntese encontram-se os valores dos intervalos de confiança com 95% de certeza.

Os valores fora dos parênteses representam o percentual de redução de TOG após o processo adsorptivo. O Diagrama de Pareto da figura 32 estima os efeitos padronizados.

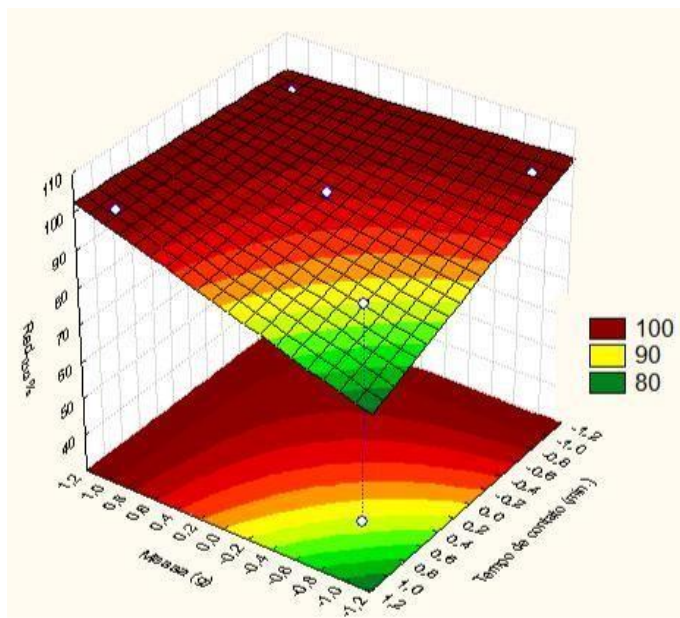
Figura 32 - Diagrama de Pareto apresentando os efeitos do tempo de contato e da massa no experimento com produto comercial (PCFO).



De acordo com a figura 32 todos os efeitos não foram significativos com 95% de certeza dentro da faixa experimental investigada. Sendo assim a quantidade de massa do produto comercial e o tempo de contato não interferem na eficiência de redução de TOG. O que qualifica o efluente sob os parâmetros da legislação brasileira vigente com relação ao lançamento de efluentes industriais.

O gráfico da superfície (figura 33) de resposta apresenta em escala de cores 2D as estimativas médias de TOG. Observa-se que todas as variáveis experimentais obtiveram adsorção máxima dos teores de óleos e graxass, com exceção de uma amostra com o menor tempo de contato e maior massa que, certamente, foi um ponto fora da curva, possivelmente explicado por alguma contaminação na amostra em questão. Evidenciando o potencial do material na remoção do TOG, sendo o mais eficiente desse estudo para atingir os parâmetros da legislação vigente.

Figura 33 - Gráfico da superfície de resposta de TOG em relação ao tempo de contato e massa de Produto Comercial



5. CONCLUSÕES

O estudo experimental permitiu observar:

O tratamento de efluentes aplicado em oficinas mecânicas nos setores de lavagem de peças e chassis não garante o cumprimento de legislação referente a óleos e graxas de forma confiável;

Os pontos de menor massa e menor tempo de contato utilizando o carvão ativado como material adsortivo, não possuem eficiência suficiente para o enquadramento dos parâmetros na legislação vigente;

As amostras indicaram uma relação positiva entre as variáveis aplicadas (massa e tempo de contato) com a redução do teor de óleos e graxas para o carvão ativado, ou seja, quanto maior o tempo de contato e a quantidade de material, maior será a remoção de óleos e graxas.

O EVA apresentou eficiência de redução do teor de óleos e graxas acima dos 90% em todas as amostras realizadas, entretanto, os pontos de menor massa e menor tempo de contato não atingiram os parâmetros legais exigidos em legislação;

Os resultados apontaram para o grande potencial do EVA resíduo para remoção de óleos e graxas de efluentes industriais, sendo o uso desse material apropriado para este fim.

Os tratamentos realizados com o (PCFO) apresentaram máxima eficiência de separação, não importando as massas e os tempos de contato utilizados, de modo que demonstrou ser o material com maior potencial de redução de TOG.

REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Considerações do grupo de revisão da NBR-14605 sobre normas internacionais de sistemas separadores água e óleo**. Rio de Janeiro, 2005. 3p.
- ABADI, S.R.H., SEBZARI, M.R., HEMATI, M., REKABDAR, F., MOHAMMADI, T., **Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater**, Desalination 265 (2011) 222-228.
- ABDULLAH, M.A., RAHMAH, A.U., MAN, Z., **Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent**, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 683-691.
- ABDULLAH, M.A., AFZAAL, M., ISMAIL, Z., AHMAD, A., NAZIR, M.S. BHAT, A.H., **Comparative study on structural modification of Ceiba pentandra for oil sorption and palm oil mill effluent treatment**, Desalin. Water Treat. 54 (2015) 3044-3053.
- AHMAD, A.L., SUMATHI, S., HAMEED, B.H. **Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies**. Water. Vol. 39, 2483-2494, 2005.
- AHMAD, A.L., SUMATHI, S., HAMEED, B.H. **Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC**, Chem. Eng. J. 118 (2006) 99-105.
- AHMAD, A.L, ISMAIL, S., IBRAHIM, N., BHATIA, S., **Removal of suspended solids and residual oil from palm oil mill effluent**, J. Chem. Technol. Biotechnol. 78 (2003) 971-978.
- AHMAD, A.L, SUMATHI, S, BHATIA, S, IBRAHIM, N, **Adsorption of residual oil from palm oil mill effluent using rubber powder**, Braz. J. Chem. Eng. 22 (2005) 371- 379.
- AHMAD, A.L., SUMATHI, S., HAMEED, B.H. **Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies**. Water. Vol. 39, 2483-2494, 2005.
- ALEMANY, S., JAVIER, F. **Estudio de los procesos de reticulado, espumado y decomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EVA y PE: métodos cinéticos**. Ingeniería Química, Universidad de Alicante, 2002.
- AL-JESHI, S., NEVILLE, A., **An experimental evaluation of reverse osmosis**

membrane performance in oily water, Desalination 228 (2008) 287-294.

ALTHER, G.R., **Organically modified clay removes oil from water**, Waste Manage. 15 (1995) 623-628.

ALTHER, G., **Removing oils waterwith organoclays**. American Water Works Association Journal, Vol 94, No 07,115-121. 2002.

ALTHER, G. **Using Organoclays to Enhance Carbon Filtration**. Waste Management, Vol 22, 507-513, 2002.

AMORIN, S.G.P.S. Amorim, **CORKSORB - Sustainable Absorbents**, 2009.

ANGELIDOU, C, KESHAVARZ, E, RICHARDSON, M.J, JAMESON, G.J. **The removal of emulsified oil particles from water by flotation**, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16 (1977) 436-441.

ANNUNCIADO, T.R., SYDENSTRICKER,T.H.D., AMICO, S.C., **Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills**, Mar. Pollut. Bull. 50 (2005) 1340-1346.

API. **Design and operation of oil-water separators in: refining (Ed.) monographs on refinery environmental control-management of water discharges**. American Petroleum Institute, Washigton D.C., U.S.A., 1990.

API. **Design and operation of oil-water separators in: refining (Ed.) monographs on refinery environmental control-management of water discharges**. American Petroleum Institute, Washigton D.C., U.S.A., 1990. API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.apiec.api.org>>.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Disponível em: <<http://www.apiec.api.org>>.

ASLAN, S. ALYUZ, B. BOZKURT, Z. BAKAOGLU, M. **Characterization and biological treatability of edible oil wastewaters**, Polish J. Environ. Stud. 18 (2009) 533- 538.

ASSALIN, M. R., DURÁN, N., **Novas Tendências para Aplicação de Ozônio no Tratamento de Resíduos: Ozonização Catalítica**. Analytica. n. 26, dez 2006/ jan. 2007.p. 76- 86.

ATTA, A.M., BROSTOW, W., DATASHVILI, T., EL-GHAZAWY, R.A., LOBLAND, H.E.H., HASAN, A.-R.M., PEREZ, J.M., **Porous polyurethane foams based on recycled poly (ethylene terephthalate) for oil sorption**, Polym. Int. 62 (2013) 116-126.

AZEVEDO, J.B., CHAVEZ M.A, JUNIOR R.A.C, OLIVEIRA, R.G.P, RABELLO, M.S., (2009). **Propriedades físicas e mecânicas de espumas de EVA/EPDM**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.1, p. 38-44.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC

BAZARGAN, A., HUI, C., MCKAY, G., **Marine residual fuel sorption and desorption kinetics by alkali treated rice husks**, Cellulose 21 (2014) 1997-2006.

BENITO, J., RIOS, G., ORTEA, E., FERNANDEZ, E., CAMBIELLA, A., PAZOS, C., COCA, J. **Projeto e construção de uma planta piloto modular para o tratamento de águas residuais contendo óleo**, Dessalinização 147 (2002) 5-10.

BENITO, J. M., CAMBIELLA, A., LOBO, A., GUTIERREZ, G., COCA, J., PAZOS, C., **Caracterização da formulação e tratamento de emulsões óleo em água para usinagem**, Clean Technol. Environ. Policy 12 (2010) 31-41.

BISPO, M. D. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais de coco e de café através da pirólise: caracterização da fração líquida e aplicação analítica do biochar do coco**. Tese de Doutorado. Universidade Tiradentes – UNIT, Aracajú, 2018.

BOYER, M. **Current pollution control practices in the United States**, J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 297-301.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 362, de junho de 2005. **Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado**. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=466>

BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato-2007-2010/2010/lei/l12305.htm>.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes**, que complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CAÑIZARES, P., MARTINEZ, F., JIMÉNEZ, C., SAEZ, C., RODRIGO, M.A. **Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions**, J. Hazard. Mater. 151 (2008) 44-51.

CAÑIZARES, P., JIMÉNEZ, C., MARTINEZ, F., RODRIGO, M.A., SÁEZ, C. **The pH as key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters**, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 158-164

CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A.K., PURKAIT, M.K., **Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane**, J. Membr. Sci. 325 (2008) 427-437.

- CHI, F. CHENG, W. **Use of chitosan as coagulant to treat wastewater from milk processing plant**, *J. Polym. Environ.* 14 (2006) 411-417.
- CHIPASA, K.B. **Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oil refining industry**, *Polish J. Environ. Stud.* 10 (2001) 141-147.
- CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.
- COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno**. *Revista Virtual de Química*, v.7, n.4, p.1272-1285, 2015
- CRISTÓVÃO, R.O, BOTELHO, C.M, MARTINS, R.J.E, LOUREIRO, J.M, BOAVENTURA, R.A.R. **Fish canning industry wastewater treatment for water reuse – a case study**, *J. Cleaner Prod.* 87 (2015) 603-612.
- CRISTÓVÃO, R.O, BOTELHO, C.M, MARTINS, R.J.E, LOUREIRO, J.M, BOAVENTURA, R.A.R. **Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant**, *Water Res. Ind.* 6 (2014) 51-63.
- DALMACIJA, B; MISKOVIC, D; TAMAS, Z; KARLOVIC, E. **Tratamento terciário de salmoura de campo petrolífero em um sistema de biossorção com carvão ativado granulado**, *Water Res.* 30 (1996) 1065-1068.
- DAS, S.K, BISWAS, M.N. **Separation of oil-water mixture in tank**, *Chem. Eng. Commun.* 190 (2003) 116-127. ZOUBOULIS, A.I, AVRANAS, A. **Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation**, *Colloids Surf. A* 172 (2000) 153-161.
- DASSEY, A.J., THEEGALA, C.S., **Avaliação do pré-tratamento no processamento de águas residuais de sistemas com aves para flotação por ar dissolvido**, *J. Environ. Sci. Health Part A* 47 (2012) 2069-2076.
- DECLoux, M, LAMELOISE, M.-L, BROCARD, A, BISSON, E, PARMENTIER, M, SPIRAERS, A. **Treatment of acidic wastewater arising from the refining of vegetable oil by crossflow microfiltration at very low transmembrane pressure**, *Process Biochem.* 42 (2007) 693-699
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009. 228p
- DEMIRBAS, A., **Review**, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157-220.
- DIAS, P. S. **Caracterização dos carvões ativados obtidos a partir de casca de cupuaçu e do caroço do pequi e avaliação do processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) -

Centro de Ensino, Pesquisa e Extensão Socioambiental. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2013.

DINCER, A.R., KARAKAYA, N., GUNES, E., GUNES, Y., **Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the Advanced Oxidation Processes (AOP) based on H₂O₂**, Global NEST J. 10 (2008) 31-38.

ESTADOS UNIDOS. **Environmental Protection Agency (EPA) – TYPES OF PRETOLEUM OILS. 2009.**

FALCONE, D. M. B. **Modificação do poli (hidroxibutirato) – PHB com nucleantes e com o copolímero (etileno-co-acetato de vinila) – EVA. 2008. 207f.** Tese (doutorado em Engenharia dos Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

FILHO, O. **Avaliação térmica do compósito cimento-resíduo de EVA (Etileno Acetato de Vinila) na construção de colmeias Langstroth.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 5, n.3, 2010.

FOUAD, Y.O. **Separation of cottonseed oil from oil–water emulsions using electrocoagulation technique**, Alexandria Eng. J. 53 (2014) 199-204.

FREUNDLICH, H., **Ueber die adsorption in loesungen**, Z. Phys. Chem. 57 (1907) 385-470.

GEETHA, M. Devi, Z.S. Shinoon Al-Hashmi, Chandra Sekhar,G. **Treatment of vegetable oil mill effluent using crab shell chitosan as adsorbent**, Int. J. Environ. Sci. Technol. 9 (2012) 713-718.

GERÇEL, O; OZCAN, A.; OZCAN, A. S.; GERÇEL, H. F. **Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions.** Applied Surface Science, v.253, p.4843-4852, 2007.

GOK, PK, Ö., ÖZCAN, A.S., ÖZCAN, A., **Adsorption kinetics of naphthalene onto organosepiolite from aqueous solutions**, Desalination 220 (2008) 96-107.

HAMI, M; AI-HASHIMI, M.A; AI-DOORI, M.M. **Efeito do carvão ativado na remoção de BOD e COD em uma unidade de flotação por ar dissolvido tratando águas residuais de refinaria**, dessalinização 216 (2007) 116-122.

HOSNY, A.Y. **Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique**, Sep. Technol. 6 (1996) 9-17.

HYNES, N. R. J. et al. **Modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in textile industrial sector -A comprehensive review.** Journal of Cleaner Production, v. 272, p. 122636, 2020.

IBRAHIM, S., ANG, H.-M., WANG, S., **Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw**, Bioresour.

Technol.100 (2009) 5744-5749.

IBRAHIM, S., WANG, S., ANG, H.M., **Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw**, Biochem. Eng. J. 49 (2010) 78-83.

IDELFONSO, J.S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetado de vinilia (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco)**. Dissertação 2007, USP.

INAGAKI, M., KAWAHARA, A., NISHI, Y., IWASHITA, N., **Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts**, Carbon 40 (2002) 1487-1492.

IZQUIERDO, C.J. Canizares, P. Rodrigo, M.A. Leclerc, J.P. Valentin, G. Lopicque, F. **Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation**, Desalination 255 (2010) 15-20

JI, F., LI, C., DONG, X., LI, Y., WANG, D., **Separation of oil from oily wastewater by sorption and coalescence technique using ethanol grafted polyacrylonitrile**, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 1346-1351.

JI, M. JIANG, X. WANG, F. **A mechanistic approach and response surface optimization of the removal of oil and grease from restaurant wastewater by electrocoagulation and electroflotation**, Desalin. Water Treat. (2014) 1-9.

JIANG, Z., TIJING, L.D., AMARIARGAL, A., PARK, C.H., AN, K.J., SHON, H.K., KIM, C.S., **Removal of oil from water using magnetic bicomponent composite nanofibers fabricated by electrospinning**, Compos. B Eng. 77 (2015) 311-318.

JOHNSON, R.F., MANJREKER, T.G., HALLIGNA, J.E., **Removal of oil from water surfaces by sorption on unstructured fibers**, Environ. Sci. Technol. 7 (1973) 439-443.

LE, T.V., IMAI, T., HIGUCHI, T., YAMAMOTO, K., SEKINE, M., DOI, R., VO, H.T., WEI, J., **Performance of tiny microbubbles enhanced with “normal cyclone bubbles” in separation of fine oil-in-water emulsions**, Chem. Eng. Sci. 94 (2013) 1-6.

LI, J., GU, Y., **Coalescence of oil-in-water emulsions in fibrous and granular beds**, Sep. Purif. Technol. 42 (2005) 1-13.

LI, S., WU, X., CUI, L., ZHANG, Y., LUO, X., ZHANG, Y., DAI, Z., **Utilization of modification polyester non-woven as an affordable sorbent for oil removal**, Desalin. Water Treat. 54 (2015) 3054-3061.

LANGMUIR, I., **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.

LEDUR, J.G. **Desenvolvimento de coletores urbanos a partir da mistura PE/EVA**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

LOPES, D. M. P. P. C., **Estudo de Alternativas de valorização de resíduos de Etil Vinil Acetato (EVA) na indústria de calçado**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, 2012.

LU, X.; JARONIEC, M.; MADEY, R. **Use of Adsorption Isotherms of Light Normal Alkanes for Characterizing Microporous Activated Carbons**. *Langmuir*, v. 7, n. 23, p. 173-177, 1991

LU, T. ZHAO, H. QI, D. CHEN, Y. **Synthesis of a novel amphiphilic and cationic chitosan-based flocculant for efficient treatment of oily wastewater**, *Adv. Polym. Technol.* (2015).

KALYANARAMAN, C., KANCHINADHAM, S.B.K., DEVI, L. V., PORSELVAM, S., RAO, J.R., **Combined advanced oxidation processes and aerobic biological treatment for synthetic fatliquor used in tanneries**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 16171-16181.

KARHU, M, LEIVISKA, T, TANSKANEN, J. **Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions**, *Sep. Purif. Technol.* 122 (2014) 231-241.

KESHAVARZ, A., ZILOUEI, H., ABDOLMALEKI, A., ASADINEZHAD, A., **Enhancing oil removal from water by immobilizing multi-wall carbon nanotubes on the surface of polyurethane foam**, *J. Environ. Manage.* 157 (2015) 279-286.

KOTA, A.K., KWON, G., CHOI, W., MABRY, J.M., TUTEJA, A., **Hygro-responsive membranes for effective oil–water separation**, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1025.

KUNDU, P., MISHRA, I.M., **Removal of emulsified oil from oily wastewater (oil-inwater emulsion) using packed bed of polymeric resin beads**, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 519-529.

MA, S., KANG, Y., GUI, S., **Oil and water separation using a glass microfiber coalescing bed**, *J. Dispersion Sci. Technol.* 35 (2014) 103-110.

MAITI, S., MISHRA, I.M., BHATTACHARYA, S.D., JOSHI, J.K., **Removal of oil from oil-inwater emulsion using a packed bed of commercial resin**, *Colloids Surf. A* 389 (2011) 291-298.

MACADAM, J., OZGENCIL, H., AUTIN, O., PIDOU, M., TEMPLE, C., PARSONS, S., JEFFERSON, B., **Incorporando processos de biodegradação e oxidação avançada no Tratamento de fluidos de usinagem usados**, *Environ. Technol.* 33 (2012) 2741-2750.

MALAH, A.L, AZZAM, K, ABU-LAIL, M.O.J, N.I, **Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay**, *Sep. Purif. Technol.* 20 (2000) 225-234.

MANSOUR, L.B. CHALBI, S. **Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process**, J. Appl. Electrochem. 36 (2006) 577-581.

MARTINI, B. K. **Adsorção de amarelo tartrazina e alaranjado de metila em carvão ativo preparado a partir de cinzas de caldeira: cinética, isoterma e caracterização do material**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Grande Dourados, 2017.

MELO, A.; M. FILHO, **Avaliação de desempenho estrutural de protótipo com paredes construídas com blocos EVA**. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Vol. 9, n.4, 2009.

MELO, H. N. S.; MELO, J. L. de S.; NETO, C. O. A.; GUIMARAES, A. C. V. **Estudo estatístico da distribuição do teor de óleos e graxas em esgotos doméstico e efluentes de filtros anaeróbicos**. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/ii-074.pdf>>

METCAL & EDDY, **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. New York, McGrall, Hill Book 18-19 p, 2004.

MEYSSAMI, B, KASAEIAN, A.B. **Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation**, Bioresour. Technol. 96 (2005) 303-307.

MIRSHAHHASSEMI, S., LEAD, J.R., **Oil recovery from water under environmentally relevant conditions using magnetic nanoparticles**, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 11729-11736.

MOAZED, H., VIRARAGHAVAN, T., **Use of organo-clay/anthracite mixture in the separation of oil from oily waters**, Energy Sources 27 (2005) 101-112.

MOHAMMADI, T., ESMAEELIFAR, A., **Wastewater treatment using ultrafiltration at a vegetable oil factory**, Desalination 166 (2004) 329-337.

MONDAL, S., WICKRAMASINGHE, S.R., **Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes**, J. Membr. Sci. 322 (2008) 162-170.

MONTAGNOLI, R. **Análise termogravimétrica de resíduos de EVA proveniente da indústria calçadista visando a reciclagem química**. I Simpósio dos Pós-Graduandos em Engenharia Civil e Ambiental, UNESP, São Paulo - SP, 2010

MOREIRA, V.X.; SOARES, B.G. **Utilização de resíduo de EVA em composições elastoméricas**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência do Materiais: São Pedro – SP, 2000.

MONTHÉ, C.G.; M.I.B. TAVARES. **Study of recycling and biodegradability of ethylene-covinyl acetate reject by thermal analysis**. Polymer Degradation and Stability. Vol. 57, n.2, p. 183-186, 1997.

MOWLA, D., KARIMI, G., SALESHI, K., **Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial organoclay/sand mixture**, Chem. Eng. J. 218 (2013) 116-125.

MULTON, L.M., VIRARAGHAVAN, T., **Removal of oil from produced water by coalescence/filtration in a granular bed**, Environ. Technol. 27 (2006) 529-544.

MUPPALLA, R., JEWRAJKA, S.K., REDDY, A.V.R., **Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil-water emulsion and micropollutants from water**, Sep. Purif. Technol. 143 (2015) 125-134.

MYSORE, D., VIRARAGHAVAN, T., JIN, Y.C., **Treatment of oily waters using vermiculite**, Water Res. 39 (2005) 2643-2653.

NAMASIVAYAM, C., SURESHKUMAR, M.V., **Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent**, Bioresour. Technol. 99 (2008) 2218-2225.

NASCIMENTO, R. F. DO; DE LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Ed. Imprensa Universitária da Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils: Formulating and processing for applications**. CRC Press, 2003.

OCHANDO-PULIDO, J.M., STOLLER, M., **Boundary flux optimization of a nanofiltration membrane module used for the treatment of olive mil wastewater from a two-phase extraction process**, Sep. Purif. Technol. 130 (2014) 124-131.

OKIEL, K., EL-SAYED, M., EL-KADY, M. Y. **Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon**. Egyptian Journal of Petroleum, vol. 20, n.2, pag. 9-15, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.002> , 2011.

OLIVEIRA, A., **Reaproveitamento de resíduos de EVA da indústria calçadista em formulações de borracha**. Centro Universitário Feevale, 2007.

OZDEMIR, I.; ŞAHİN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. **Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation**. Fuel Processing Technology, v.125, p.200-206, 2014.

OZYONAR, F. KARAGOZOGLU, B. **Investigation of technical and economic analysis of electrocoagulation process for the treatment of great and small cattle slaughterhouse wastewater**, Desalin. Water Treat. 52 (2014) 74-87.

PANDEY, R.A., SANYAL, P.B, CHATTOPADHYAY, N, KAUL, S.N. **Treatment and reuse of wastes of a vegetable oil refinery**, Resour. Conserv. Recycl. 37 (2003) 101-117.

PALCHOU DHURY, S., LEAD, J.R., **A facile and cost-effective method for separation of oil-water mixtures using polymer-coated iron oxide nanoparticles**, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 14558-14563.

PATTERSON, J.W. **Industrial wastewater treatment technology**. Butterworth Publishers, 1985.

PAZ, D. **Projeto de Pisos de Quadras esportivas com tacos de madeira e baixo coeficiente de Impacto**. XXI Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, 2006.

PENG, H., TREMBLAY, A.Y., **Membrane regeneration and filtration modeling in treating oily wastewaters**, J. Membr. Sci. 324 (2008) 59-66.

PHALAKORNKULE, C. MANGMEEMAK, J. INTRACHOD, K. NUNTAKUMJORN, B. **Pretreatment of palm oil mill effluent by electrocoagulation and coagulation**, Science Asia 36 (2010) 142-149

PINTOR, A.M.A., SILVESTRE-ALBERO, A.M., FERREIRA, C.I.A., PEREIRA, J.P.C., VILAR, V.J.P., BOTELHO, C. M.S., RODRIGUEZ-REINOSO, F., BOAVENTURA, R.A.R., **Textural and surface characterization of cork-based sorbents for the removal of oil from water**, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 16427-16435.

PINTOR, A.A, VILAR, V.P, BOTELHO, C.S, BOAVENTURA, R.R. **Optimization of a primary gravity separation treatment for vegetable oil refinery wastewaters**, Clean Technol. Environ. Policy 16 (2014) 1725-1734.

PINTOR, A.M.A., SOUZA, R.S. , VILAR, V.J.P. , BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R. **O papel das propriedades da emulsão e estabilidade na absorção de óleo vegetal por sorventes de cortiça regenerados**, J. Chem. Technol. Biotechnol. 90 (2015) 1601-1610.

PINTOR, A.M.A., MARTINS A.G., SOUZA, R.S. , VILAR, V.J.P. , BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R. **Tratamento de águas residuais de refinaria de óleos vegetais por sorção de óleos e graxas sobre cortiça regenerada - um estudo em lote e modo contínuo**. Chem. Eng. J. 268 (2015) 92-101.

PINTOR, A.M.A., VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R. **Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review**. Chemical Engineering Journal, Vol. 297, 229-255, 2016.

PITAKPOOSIL, W., HUNSOM, M., **Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: parameter optimization and process kinetics**, J. Environ. Manage. 133 (2014) 284-292.

PRESTES, S. M. D. **Reaproveitamento de resíduos de EVA reticulado através de reciclagem química**. 2013 159 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Ciências de Bauru, 2013.

QUEIROZ, Y. G. C., OLIVEIRA, R. S., REIS, B. D., LUCAS, E. F. **Materiais poliméricos para o tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n. 3, p. 224-229, UFRJ, 2006.

QUEVEDO, J.A., PATEL, G., PFEFFER, R., **Removal of oil from water by inverse fluidization of aerogels,** Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 191-201.

RAJAKOVI-OGNJANOVIC, V., ALEKSIC, G., RAJAKOVIC, L., **Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials,** J. Hazard. Mater. 154 (2008) 558-563.

RAMOS, P. H.; MÁRIO, C. G.; RESENDE, E. C. de; GONÇALVES, M. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.** Quím. Nova vol.32 no.5 São Paulo 2009.

RAN, J., LIU, J., ZHANG, C., WANG, D., LI, X., **Experimental investigation and modeling of flotation column for treatment of oily wastewater,** Int. J. Mining Sci. Technol. 23 (2013) 665-668.

RAZAV, Z., MIRGHAFARI, N., REZAEI, B., **Performance comparison of raw and thermal modified rice husk for decontamination of oil polluted water,** CLEAN - Soil, Air, Water 43 (2015) 182-190.

REZENDE, R. **Propriedade mecânicas e morfologia de misturas de EVA e LDPE com incorporação de resíduos industriais de EVA e de SBR.** 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007.

RHHEM C.H., MARTYN, P.C., KREMER, J.G., **Remoção de óleos e graxas em águas residuais de processamento de óleo,** Distrito Sanitário da cidade de Los Angeles USA, 1989.

RIBEIRO, T.H., RUBIO, J., SMITH, R.W., **A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions,** Spill Sci. Technol. Bull. 8 (2003) 483-489.

ROCHA, A. H. S., **Desenvolvimento de eco-compósito usando rejeito de EVA para construção de placas divisórias.** Revista Engenharia em Ação Unioledo, Araçatuba - SP, v. 01, n. 01, p. 184-199, ou/dez 2016.

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

ROQUES, H; AURELLE, Y **Separações óleo-água, recuperação de óleo e tratamento de águas residuais oleosas, em:** A. Türkman, O. Uslu (Eds) **Novos Desenvolvimentos em Tratamento de Águas Residuais Industriais,** Springer, Netherlands, 1991, pp. 155-174.

SALEHI, K., MOWLA, D., KARIMI, G., **Comparison between long- and short-chain organoclays for oil removal from salty waters,** J. Dispersion Sci. Technol. 34

(2013) 1790-1796.

SANGAL, V.K. MISHRA, I.M. KUSHWAHA, J.P. **Electrocoagulation of soluble oil wastewater: parametric and kinetic study**, Sep. Sci. Technol. 48 (2013) 1062-1072.

SANTANDER, M, RODRIGUES, R.T. RUBIO, J. **Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations**, Colloids Surf. A 375 (2011) 237-244.

SANTI, C.A. CORTES, S., D'ACQUI, L.P, SPARVOLI, E, PUSHPARAJ, B. **Reduction of organic pollutants in olive mill wastewater by using different mineral substrates as adsorbents**, Bioresour. Technol. 99 (2008) 1945-1951.

SANTIAGO, E.Q.R. **Comportamento mecânico sob temperatura moderada de concreto leve reciclado produzido com resíduo de EVA e RCD**. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, vol. 2, n.3, 2009.

SANTOS, E. **Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, J. J.; SANTOS, J. H. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de palha do coqueiro para adsorção de fenol de soluções aquosas**. Anais. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis, SC.

SILVA, E.P. **Avaliação de painéis de tijolos prensados de solo-cimento incorporados com resíduos de calçados (EVA)**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 3, n.2. 2011

SILVA, M.W.S.; L.H. CARVALHO; M.V.L. FOOK, **Desenvolvimento de materiais de baixo custo utilizando resíduos de EVA para aplicação no design de calçado**. 5º Congresso Internacional de Pesquisa em Design, BAURU-SP, 2009.

SILVA FILHO, A. R. A. **Desenvolvimento de Sistema Simplificado de Gestão Ambiental Aplicada a Micro e Pequenas Empresas de Beneficiamento de Jeans**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2013

SILVA, S.S., CHIAVONE-FILHO, O., BARROS NETO, E.L., FOLETTTO, E.L., **Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes**, J. Environ. Manage. 147 (2015) 257-263.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 154 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

SOKOLOVIC, R.M.S., GOVEDARICA, D.D., SOKOLOVIC, D.S., **Selection of filter media for steady-state bed coalescers**, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 2484-2490.

SOUZA, B.M., CERQUEIRA, A.C., SANT'ANNA, G.L., DEZOTTI, M., **Oil-refinery wastewater treatment aiming reuse by advanced oxidation processes (AOPs) combined with biological activated carbon (BAC)**, Ozone Sci. Eng. 33 (2011) 403-409.

SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T., **Removal of oil by walnut shell media**, Bioresour. Technol. 99 (2008) 8217-8220.

SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T., **Oil removal from water using biomaterials**, Bioresour. Technol. 101 (2010) 6594-6600.

STAEL, G.C. **Analysis of the mechanical properties and characterization by solid state ¹³C NMR of recycled EVA copolymer/silica composites**. Materials Research, vol 8: p. 269-273, 2005.

STENSTROM, M.K; SILVERMAN, G.S; BURSZTYNSKY ,T.A. **Óleos e graxas das águas pluviais em ambiente urbano**, J. Environ. Eng. 110 (1984) 58-72

SUZUKI, Y, MARUYAMA, T. **Removal of emulsified oil from water by coagulation and foam separation**, Sep. Sci. Technol. 40 (2005) 3407-3418.

TAHA, M.R., IBRAHIM, A.H., **COD removal from anaerobically treated palm oil mill effluent (AT-POME) via aerated heterogeneous Fenton process: optimization study**, J. Water Process Eng. 1 (2014) 8-16.

TANSEL, B., PASCUAL, B., **Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: Pilotscale investigation for estuarine and near shore applications**, Chemosphere 85 (2011) 1182-1186.

TANSEL, B., REGULA, J., **Coagulation enhanced centrifugation for treatment of petroleum hydrocarbon contaminated waters**, J. Environ. Sci. Health Part A 35 (2000) 1557-1575.

TCHOBANOGLIOUS, G; BURTON, F.L; STENSEL. H.D, METCALF, Eddy, **Engenharia de Águas Residuais: Tratamento e Reutilização**, McGraw-Hill Education, 2003.

TEZCAN UN, U. KOPARAL, A.S. BAKIR OGUTVEREN, U. **Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes**, J. Environ. Manage. 90 (2009) 428-433.

TONG, K., ZHANG, Y., LIU, G., YE, Z., CHU, P.K., **Treatment of heavy oil wastewater by a conventional activated sludge process coupled with an immobilized biological filter**, Int. Biodeterior. Biodegrad. 84 (2013) 65-71.

- YAGUB, M. T. et al. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.
- YANG, C.-L. **Electrochemical coagulation for oily water demulsification,** *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 388-395
- YANG, X., GUO, M., WU, Y., WU, Q., ZHANG, R., **Removal of Emulsified Oil from Water by Fruiting Bodies of Macro-Fungus (*Auricularia polytricha*),** *PLoS ONE* 9 (2014) e95162.
- YU, L., HAN, M., HE, F. **Uma revisão do tratamento de águas residuais oleosas,** *Arab. J. Chem.* (2013), na imprensa.
- ULUCAN, K. KURT, U. **Comparative study of electrochemical wastewater treatment processes for bilge water as oily wastewater: a kinetic approach,** *J. Electroanal. Chem.* 747 (2015) 104-111.
- VEDOY, D. R. L., **Compostos modificados com resinas Hidrocarbônicas.** 2006. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- WAHI, R., CHUAH, L.A., CHOONG, T.S.Y., NGAINI, Z., NOUROUZI, M.M., **Remoção de óleo do estado aquoso por sorvente fibroso natural: uma visão geral,** *Sep. Purif. Technol.* 113 (2013) 51-63
- WALKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular.** 2010. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2010.
- WANG, J., ZHENG, Y., WANG, A., **Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: preparation and high oil absorbency,** *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 1-7.
- WANG, D., SILBAUGH, T., PFEFFER, R., LIN, Y.S., **Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels,** *Powder Technol.* 203 (2010) 298-309.
- WANG, D., MCLAUGHLIN, E., PFEFFER, R., LIN, Y.S., **Adsorption of oils from pure liquid and oil–water emulsion on hydrophobic silica aerogels,** *Sep. Purif. Technol.* 99 (2012) 28-35.
- WELZ M.; BALOYI N; DEGLO D., **Remoção de óleo de águas residuais industriais usando flotação em uma célula de flotação mecanicamente agitada,** *Water SA* 33 (2007).
- WERLANG, E. B., SCHNEIDER, R.C. S., RODRIGUEZ, A. L., & NIEDERBERG, C. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais.** *Revista Jovens Pesquisadores*, vol. 3, n.1, pag. 156-167, 2013.

XI, Y., FROST, R.L., HE, H., **Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides**, J. Colloid Interface Sci. 305 (2007) 150-158.

XUE, C.H., LI, Y.R., HOU, J.L., ZHANG, L., MA, J.-Z., JIA, S.T., **Self-roughened superhydrophobic coatings for continuous oil-water separation**, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 10248-10253.

ZHANG, W., XIAO, P., WNAG, D., **Central treatment of different emulsion wastewaters by an integrated process of physicochemically enhanced ultrafiltration and anaerobic-aerobic biofilm reactor**, Bioresour. Technol. 159 (2014) 150-156.

ZHANG, J., WU, L., ZHANG, Y., WANG, A., **Mussel and fish scale-inspired underwater superoleophobic kapok membranes for continuous and simultaneous removal of insoluble oils and soluble dyes in water**, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 18475-18482.

ZHAO, X., WANG, Y., YE, Z., BORTHWICK, A.G.L., NI, J., **Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms**, Process Biochem. 41 (2006) 1475-1483.

ZHOU, Y.B., TANG, X.Y., HU, X.M., FRITSCHI, S., LU, J., **Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system**, Sep.Purif. Technol. 63 (2008) 400-406.

ZHU, X., TU, W., WEE, K.H., BAI, R., **Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties**, J. Membr. Sci. 466 (2014) 36-44

ZATERRA, A.J. **Reaprovechamiento Del Acetato De Vinilo (EVA) De Residuos Industriales**. Information Tecnologica, vol. 8, 1997.

ZATERRA, A. J., BIANCHI, O., FERREIRA, C. A., **Caracterização de resíduos de copolímeros de Etileno Acetato de Vinila –EVA**. Polímeros ciência e tecnologia, v. 15, n. 1, p. 73-78, 2005

ZEPPINI INDUSTRIAL E COMERCIAL S.A. Caixa Separadora de Água e Óleo ZP 5000, **Manual de Instrução, Instalação, Operação e Manutenção**. 31p, 2013.