

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS – PPGCN  
LABORATÓRIO DE CATÁLISE, AMBIENTE E MATERIAIS - LACAM

ANA LAURA FERNANDES PEREIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

MOSSORÓ

2024

ANA LAURA FERNANDES PEREIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA  
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN – da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN – como requisito obrigatório para a obtenção do título de Mestre.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira

Coorientador(a): Prof. Dr. Vinícius Patrício dos Santos Caldeira

MOSSORÓ

2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

### **Catálogo da Publicação na Fonte. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

P436s Pereira, Ana Laura Fernandes  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
ZEÓLITAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA.  
/ Ana Laura Fernandes Pereira. - Mossoró - RN, 2024.  
130p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos  
Caldeira.

Coorientador(a): Prof. Dr. Vinícius Patrício dos Santos  
Caldeira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-  
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado  
do Rio Grande do Norte.

1. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais.  
2. Materiais zeolíticos.. 3. Troca iônica.. 4. Água  
produzida.. 5. Metais pesados.. I. Caldeira, Anne Gabriella  
Dias Santos. II. Universidade do Estado do Rio Grande do  
Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

ANA LAURA FERNANDES PEREIRA

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais (FANAT) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Data de aprovação: 30 de agosto de 2024.

### Comissão Examinadora



Documento assinado digitalmente

ANNE GABRIELLA DIAS SANTOS CALDEIRA

Data: 23/09/2024 14:07:14-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Anne Gabriella Dias Santos Caldeira (Orientadora)



Documento assinado digitalmente

KEURISON FIGUEREDO MAGALHAES

Data: 03/09/2024 20:58:00-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Keurison Figueredo Magalhães



Documento assinado digitalmente

DANIEL FREITAS FREIRE MARTINS

Data: 02/09/2024 15:21:50-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins

*A minha mãe Zilda, ao meu pai Júnior e a minha avó Neuza (In memoriam).*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus** por me dar o dom da vida e por me conceder força e ânimo para superar os obstáculos enfrentados no decorrer do mestrado.

Aos meus pais, **Zilda Maria Fernandes Pereira e João Evangelista Pereira Júnior**, porque sempre estiveram presentes ao longo dessa e de todas as etapas da minha vida, me apoiando, incentivando, vibrando junto comigo a cada conquista alcançada, e, acima de tudo, me confortando em meio aos desafios e tribulações encontradas no decorrer da trajetória. Agradeço pelos pais maravilhosos aos quais fui agraciada, porque além de pais, eles são os meus companheiros e melhores amigos, sei que posso contar com eles para tudo que eu precisar, pois eles sempre estarão ao meu lado. Obrigada, por tudo, eu amo vocês.

Também gostaria de deixar um agradecimento em forma de homenagem a minha avó materna, **Maria Neuza Fernandes Bezerra** (*In memoriam*), que faleceu recentemente. Ela sempre foi minha maior fã e tinha muito orgulho em falar para todo mundo que perguntava por mim que eu já tinha “terminado uma faculdade e já estava fazendo outra porque eu era muito inteligente e gostava de estudar”. Eu sou eternamente grata por ter convivido grande parte da minha vida com ela, hoje eu sou o que sou porque foi ela quem me criou, além de avó, eu a tinha como uma mãe, minha companheira diária, que durante toda a minha trajetória no mestrado esteve ao meu lado vibrando com cada conquista, me apoiando e me motivando a seguir os meus anseios profissionais, mesmo quando eu me encontrava querendo desistir, era ela quem estava ao meu lado para segurar em minha mão, ouvir os meus desabaços e enxugar minhas lágrimas. Obrigada, por tudo, vovó! A senhora já está fazendo uma falta absurda. Eu te amarei eternamente.

Agradeço também às minhas tias **Ceição** (*In memoriam*), **Fátima e Zilma** e ao meu namorado **Fábio Júnior** que sempre me apoiaram e me incentivaram a seguir no mestrado quando eu quis “jogar tudo pra cima” ao viver o luto da minha avó.

Agradeço imensamente a minha orientadora, **Anne Gabriella Dias Santos Caldeira**, por todas as orientações e por todos os ensinamentos.

Ao meu coorientador, **Vinícius Patrício Santos Caldeira**, por ter aceito me auxiliar nesse projeto e pelas orientações indispensáveis para a realização deste trabalho.

Aos professores doutores **Daniel Freitas Freire Martins e Keurison Figueredo Magalhães** por compor a banca de defesa da Qualificação e da Dissertação do mestrado, bem como pelas contribuições e sugestões de melhorias para o desenvolver do projeto.

A todos os professores que compõem o **Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais** por contribuírem grandemente para minha formação acadêmica.

Aos meus colegas do LACAM, em especial à **Daniele Oliveira, Weslen Ismael, Ana Beatriz, Brenda Santos, Beatriz Paulino, Alrivan Júnior, Larissa Santos, Lima Neto, Anthony Jeová, Ana Claudia, Raissa Silva, Laís, Gabriel Barbosa e Maciel Trajano**, por me ajudarem durante os experimentos, pelas palavras confortantes nas horas difíceis, pelos momentos de descontração, e, principalmente, por estarem comigo nesta caminhada tornando-a mais fácil e agradável.

Além disso, deixo meus agradecimentos à empresa **PetroReconcavo**, por ceder as amostras de água produzida, pois foi por meio delas que conseguimos obter os resultados necessários para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Também agradeço aos laboratórios parceiros: **LAP, LABPEMOL, LABPROBIO da NUPPRAR, LAMOp, LEQA e ao LAMEV** por realizarem as caracterizações físico-químicas indispensáveis para o desenvolver desse projeto.

Os meus agradecimentos também são para o **Programa de Mestrado e Doutorado Acadêmico para Inovação (MAI/DAI)** e ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a realização desse trabalho, seja de maneira direta ou indiretamente, porque este trabalho só foi possível graças à ajuda delas.

## RESUMO

A água produzida tem composição complexa e é gerada em grandes quantidades durante as etapas de produção de petróleo, quando descartada de maneira inadequada pode ocasionar a contaminação de ambientes aquáticos e do solo, provocando danos à saúde dos seres vivos. Esse efluente também é um problema em escala industrial porque o seu gerenciamento resulta em custos consideravelmente elevados para a produção dos fluidos. Como forma de remediar o descarte incorreto desse efluente, o processo de adsorção mostra-se promissor no tratamento de águas contaminadas por óleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas. As zeólitas são materiais que podem ser usados como adsorventes, pois, possuem propriedade natural de troca iônica e poder de sorção de cátions metálicos. O objetivo desse trabalho foi sintetizar as zeólitas LTA e FAU Y por tratamento hidrotérmico e aplicá-las no tratamento da água produzida coletada em parceria com a empresa Potiguar, localizada na cidade de Mossoró – RN. Os materiais zeolíticos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios – X (DRX), fluorescência de raios – X (FRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para determinar suas composições químicas e propriedades estruturais, térmicas, morfológicas e texturais. A água produzida passou por análises físico-químicas com base no Standard Methods. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a adaptação do método de síntese da zeólita FAU Y foi promissora, pois o material foi obtido em apenas 48 horas de síntese. As estruturas cristalinas e morfológicas das zeólitas foram comprovadas, respectivamente, através do DRX e do MEV. A razão Si/Al estava dentro dos padrões encontrados para a zeólita FAU Y, enquanto que a zeólita LTA apresentou razão maior do que a encontrada na literatura, indicando que ela possui mais alumínio em sua estrutura. As curvas de TG/DTG e as bandas de FTIR estavam de acordo com o esperado para cada material. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio estavam coerentes com a literatura para a zeólita FAU Y, porém apresentaram comportamento incomum para a zeólita LTA. A água produzida apresentou dureza elevada e a concentração de bário estava superior ao limite permitido pela resolução CONAMA nº 430/2011. Após os testes de sorção, constatou-se que a zeólita LTA apresentou 36,57 % de capacidade de troca iônica com íons  $Ba^{2+}$ . Sendo assim, a zeólita LTA comprovou ser um trocador iônico capaz de ser utilizado no tratamento da água produzida, uma vez que, consegue remover facilmente esses cátions presentes na complexa composição desse efluente.

**Palavras-chave:** Materiais zeolíticos. Troca iônica. Água produzida. Metais pesados.

## ABSTRACT

Produced water has a complex composition and is generated in large quantities during the oil production stages. When disposed of inappropriately, it can cause contamination of aquatic environments and soil, causing damage to the health of living beings. This effluent is also a problem on an industrial scale because its management results in considerably high costs for the production of the fluids. As a way to remedy the incorrect disposal of this effluent, the adsorption process shows promise in treating water contaminated by oil, heavy metals and other toxic substances. Zeolites are materials that can be used as adsorbents, as they have natural ion exchange properties and sorption power for metal cations. The objective of this work was to synthesize the zeolites LTA and FAU Y by hydrothermal treatment and apply them to the treatment of produced water collected in partnership with the company Potiguar, located in the city of Mossoró – RN. The zeolitic materials were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), thermogravimetric analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen adsorption/desorption at 77 K and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), to determine their chemical compositions and structural, thermal, morphological and textural properties. The water produced underwent physical-chemical analyzes based on Standard Methods. According to the results obtained, it was observed that the adaptation of the FAU Y zeolite synthesis method was promising, as the material was obtained in just 48 hours of synthesis. The crystalline and morphological structures of zeolites were confirmed, respectively, through XRD and SEM. The Si/Al ratio was within the standards found for the FAU Y zeolite, while the LTA zeolite presented a higher ratio than that found in the literature, indicating that it has more aluminum in its structure. The TG/DTG curves and FTIR bands were as expected for each material. The nitrogen adsorption/desorption isotherms were consistent with the literature for the FAU Y zeolite, but showed unusual behavior for the LTA zeolite. The water produced had high hardness and the barium concentration was higher than the limit allowed by CONAMA resolution n° 430/2011. After the sorption tests, it was found that the LTA zeolite presented 36.57% ion exchange capacity with Ba<sup>2+</sup> ions. Therefore, LTA zeolite has proven to be an ion exchanger capable of being used in the treatment of produced water, since it can easily remove these cations present in the complex composition of this effluent.

**Keywords:** Zeolitic materials. Ion exchange. Produced water. Heavy metals.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado da produção do petróleo.....	20
Figura 2 – Origem da água produzida.....	21
Figura 3 – Etapas de tratamento da água produzida.....	22
Figura 4 – Representação da reação de troca iônica em zeólitas.....	47
Figura 5 – Demonstração do processo de adsorção.....	48
Figura 6 – Ilustração da diferença entre os processos de absorção e adsorção.....	48
Figura 7 – Materiais que são promissores para serem utilizados como adsorventes.....	51
Figura 8 – Representação estrutural das unidades primárias das zeólitas.....	52
Figura 9 – Unidades estruturais secundárias das zeólitas LTA e FAU.....	53
Figura 10 – Representação tridimensional da estrutura da zeólita LTA.....	55
Figura 11 – Representação tridimensional da estrutura da zeólita FAU.....	56
Figura 12 – Fluxograma representando as etapas experimentais da pesquisa.....	58
Figura 13 - Mapa da localização das estações de coleta da água produzida.....	58
Figura 14 - Visualização das duas fases na análise de TOG.....	61
Figura 15 – Fluxograma da síntese da zeólita LTA.....	66
Figura 16 – Fluxograma da síntese da zeólita FAU Y.....	67
Figura 17 – Fluxograma da adaptação da síntese da zeólita FAU Y.....	68
Figura 18 – Esquema simplificado dos testes de sorção.....	71
Figura 19 – Difratoograma de raios X da zeólita LTA.....	86
Figura 20 – Difratoograma de raios X da zeólita FAU Y.....	87
Figura 21 – Análise termogravimétrica da zeólita LTA.....	87
Figura 22 – Análise termogravimétrica da zeólita FAU Y: a) ZY – 24 h; b) ZY – E.....	88
Figura 23 – (A) Micrografias da zeólita LTA; (B) Distribuição do tamanho das partículas.....	89
Figura 24 – (A) Micrografias das zeólitas FAU Y: (1) ZY – E e (2) ZY – 24 h; (B) Distribuição do tamanho das partículas: (1) ZY – E e (2) ZY – 24 h.....	90
Figura 25 - Isotermas de N <sub>2</sub> da zeólita LTA.....	91
Figura 26 - Isotermas de N <sub>2</sub> da zeólita FAU Y: a) ZY – E; b) ZY – 24 h.....	92
Figura 27 – Diâmetro de poros dos materiais zeolíticos.....	94
Figura 28 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as zeólitas LTA e FAU Y.....	95
Figura 29 – Porcentagem de remoção do bário em função da quantidade de massa da zeólita LTA.....	99

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Condições e padrões estabelecidos pelo CONAMA nº 430/2011.....	25
Quadro 2 – Concentrações dos metais encontrados em amostras de água produzida.....	36
Quadro 3 – Tratamentos usados na água produzida.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores encontrados para a salinidade da água produzida.....	73
Tabela 2 – Valores de pH das amostras de água produzida.....	74
Tabela 3 – Valores de condutividade para a água produzida.....	75
Tabela 4 – Valores de temperatura das amostras de água produzida recém coletadas.....	76
Tabela 5 – Valores do teor de óleos e graxas das amostras de água produzida.....	76
Tabela 6 – Valores para a determinação de cloreto pelo método de Mohr para as amostras de água produzida.....	77
Tabela 7 - Valores determinados para os sólidos totais presentes nas amostras de água produzida.....	78
Tabela 8 - Valores determinados para a dureza total da água produzida.....	80
Tabela 9 – Concentração de cálcio, obtida por meio de titulação volumétrica, presente nas amostras de água produzida.....	81
Tabela 10 - Concentração de magnésio presente nas amostras de água produzida.....	82
Tabela 11 - Concentrações da alcalinidade parcial e da alcalinidade total nas amostras de água produzida.....	83
Tabela 12 - Valores determinados para o carbono orgânico total e nitrogênio total nas amostras de água produzida.....	84
Tabela 13 - Valores determinados para a concentração de metais presentes nas amostras de água produzida.....	85
Tabela 14 – Fluorescência de raios X dos materiais zeolíticos.....	89
Tabela 15 - Propriedades texturais dos materiais zeolíticos.....	92
Tabela 16 – Atribuições das bandas de adsorção para as zeólitas LTA e FAU Y.....	95
Tabela 17 – Determinação da concentração de bário das soluções sintéticas.....	96
Tabela 18 – Determinação dos metais na água produzida após teste de sorção.....	97
Tabela 19 – Determinação da concentração dos metais na água produzida após novos testes de sorção com a zeólita LTA.....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AP	Água Produzida
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPVSA	Centro de Pesquisas de Ciências Vegetais do Semiárido
DRX	Difração de Raios X
DTG	Diferencial Termogravimétrica
ETAP	Estação de Tratamento de Água Produzida
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
LABPEMOL	Laboratório de Peneiras Moleculares
LACAM	Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais
LAMOp	Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas
LEQA	Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
TG	Termogravimetria
TOC	Teor de Carbono Orgânico Total
TOG	Teor de Óleo e Graxas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
2.1	GERAL	19
2.2	ESPECÍFICOS	19
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>20</b>
3.1	O PETRÓLEO	20
3.2	ÁGUA PRODUZIDA	21
3.3	CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA	25
3.4	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA	26
3.4.1	<i>pH</i>	26
3.4.2	<i>Alcalinidade</i>	27
3.4.3	<i>Dureza</i>	28
3.4.4	<i>Condutividade elétrica</i>	29
3.4.5	<i>Temperatura</i>	29
3.4.6	<i>Sólidos Totais</i>	30
3.4.7	<i>Cloreto</i>	31
3.4.8	<i>Teores de óleos e graxas</i>	31
3.4.9	<i>Compostos orgânicos</i>	32
3.5	METAIS PESADOS	34
3.5.1	<i>Bário</i>	37
3.5.2	<i>Cádmio</i>	38
3.5.3	<i>Chumbo</i>	39
3.5.4	<i>Cobre</i>	39
3.5.5	<i>Ferro</i>	40
3.5.6	<i>Manganês</i>	41
3.5.7	<i>Mercúrio</i>	41
3.5.8	<i>Níquel</i>	42
3.5.9	<i>Zinco</i>	43
3.6	TRATAMENTOS USADOS NA ÁGUA PRODUZIDA	43
3.6.1	<i>Troca iônica</i>	47
3.6.2	<i>Processo de adsorção</i>	48
3.6.3	<i>Processo de sorção</i>	50
3.7	MATERIAIS ADSORVENTES	51

3.8	ZEÓLITAS .....	52
3.8.1	<i>Zeólita LTA</i> .....	55
3.8.2	<i>Zeólita FAU Y</i> .....	57
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>59</b>
4.1	COLETA DAS AMOSTRAS .....	59
4.2	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA .....	60
4.2.1	<i>pH</i> .....	61
4.2.2	<i>Condutividade</i> .....	61
4.2.3	<i>Temperatura</i> .....	61
4.2.4	<i>Teor de Óleos e Graxas (TOG)</i> .....	61
4.2.5	<i>Determinação de Cloreto – Método de Mohr</i> .....	62
4.2.6	<i>Salinidade</i> .....	63
4.2.7	<i>Sólidos totais</i> .....	63
4.2.8	<i>Determinação da Dureza Total</i> .....	64
4.2.9	<i>Determinação do Cálcio</i> .....	64
4.2.10	<i>Determinação do Magnésio</i> .....	64
4.2.11	<i>Alcalinidade</i> .....	65
4.2.12	<i>Determinação do teor de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)</i> 66	
4.2.13	<i>Determinação de Metais</i> .....	66
4.3	SÍNTESE DAS ZEÓLITAS .....	67
4.3.1	<i>Síntese da Zeólita LTA</i> .....	67
4.3.2	<i>Síntese das Zeólitas FAU Y</i> .....	68
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS OBTIDAS .....	69
4.4.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	69
4.4.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA)</i> .....	70
4.4.3	<i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i> .....	70
4.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	70
4.4.5	<i>Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (77K)</i> .....	71
4.4.6	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	71
4.5	TESTE DE SORÇÃO .....	72
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>74</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES DA ÁGUA PRODUZIDA .....	74
5.1.1	<i>Determinação da Salinidade</i> .....	74
5.1.2	<i>Análise de pH</i> .....	75

5.1.3	<i>Análise de Condutividade</i> .....	76
5.1.4	<i>Análise de Temperatura</i> .....	77
5.1.5	<i>Análise do Teor de Óleos e Graxas (TOG)</i> .....	77
5.1.6	<i>Determinação de Cloreto</i> .....	78
5.1.7	<i>Determinação dos Sólidos Totais</i> .....	79
5.1.8	<i>Determinação da Dureza Total</i> .....	80
5.1.9	<i>Determinação do Cálcio</i> .....	81
5.1.10	<i>Determinação do Magnésio</i> .....	82
5.1.11	<i>Análise de Alcalinidade</i> .....	83
5.1.12	<i>Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT)</i>	84
5.1.13	<i>Determinação de Metais</i> .....	85
5.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS</b> .....	87
5.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	87
5.2.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA)</i> .....	88
5.2.3	<i>Fluorescência De Raios X (FRX)</i> .....	89
5.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	90
5.2.5	<i>Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (77k)</i> .....	92
5.2.6	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	95
5.3	<b>ANÁLISE DE Ba, Ca e Mg APÓS TESTE DE SORÇÃO</b> .....	96
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera é um dos setores industriais que detêm maior participação na matriz energética, com expressivas contribuições nos aspectos econômicos e estratégicos de interesse mundial (Goldemberg *et al.*, 2014).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Brasil está entre os dez maiores produtores mundiais de petróleo. Sendo responsável, no início de 2024, pela produção de 4,383 milhões de barris de óleo equivalente por dia (ANP, 2024).

Contudo, as etapas que envolvem a produção de petróleo, isto é, desde a perfuração de poços até o refino, têm causado alterações ao meio ambiente, sejam de maneira direta ou indiretamente (Martins *et al.*, 2015).

Assim sendo, durante a produção de petróleo e gás é comum a produção conjunta de água, chamada de água produzida, água de produção ou água de processo. Essa água fica aprisionada nas formações subterrâneas e atinge a superfície juntamente com o petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos (Amini *et al.*, 2012). A água produzida (AP) é composta, basicamente, pela água de formação do próprio reservatório e pela água do mar injetada no campo, tanto para manter a pressão do reservatório, quanto para aumentar a recuperação secundária do óleo (Silva *et al.*, 2016).

Logo, esse resíduo é o poluente que mais se destaca na indústria do petróleo, devido aos altos volumes gerados e a sua composição química complexa, uma vez que, possui em sua composição, alto teor de óleo e graxas, cloreto, gases dissolvidos, metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas, tornando essa mistura difícil de ser tratada (Borges, 2017). Portanto, quando descartado de maneira inadequada, esse resíduo pode ser responsável pela alteração da qualidade da água do mar e contaminação do solo (Gomes, 2014).

A contaminação das águas por metais pesados é considerada um dos problemas mais graves de poluição ambiental, tendo em vista que causam danos à saúde dos seres vivos, caso exceda ao valor máximo estimado para cada metal (Moreira, 2010), pois o acúmulo desses metais no organismo humano é causa de inúmeras doenças, devido a toxicidade aguda e a natureza não biodegradável (Islam *et al.*, 2015). Dentre os metais pesados encontrados na composição da água produzida está o bário, que é nocivo as plantas, animais e aos seres humanos (Medeiros, 2012).

Além disso, tanto o bário quanto o cálcio e o magnésio (metais que contribuem para a dureza da água) podem causar inúmeros problemas econômicos, durante as etapas de

exploração do petróleo, porque formam precipitados que obstruem as canalizações (Carvalho, 2019; Vieira, 2011; Von Sperling, 1996).

Como forma de remediar o descarte desses efluentes em condições impróprias na natureza, existe uma gama de procedimentos e materiais desenvolvidos para aplicação no tratamento de resíduos gerados pelos diferentes segmentos industriais (Silva, 2010). Dentre os tratamentos utilizados, destaca-se o processo de sorção, uma vez que, muitos estudos têm comprovado a eficiência desse processo para o tratamento de águas e efluentes contaminados por óleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas (Silva *et al.*, 2016).

Dentre os materiais adsorventes que vem sendo amplamente estudados estão as zeólitas, aluminossilicatos cristalinos microporosos com estruturas tridimensionais que possuem poros uniformes de dimensões moleculares. Esses sólidos porosos possuem excelentes propriedades físico-químicas: estabilidade hidrotérmica, sistema de poros bem definidos, elevada área superficial, capacidade de troca iônica e grande poder de adsorção de cátions metálicos (Indira; Abhitha, 2022).

Existe uma grande variedade de zeólitas, naturais e sintéticas, no entanto, as zeólitas sintéticas LTA e FAU Y são consideradas zeólitas verdes porque não possuem direcionadores estruturais orgânicos, tornando o processo econômico, pois apresenta síntese de baixo custo e não polui o ambiente, já que possibilita a recuperação e reutilização desses materiais (Indira; Abhitha, 2022).

Sendo assim, é de grande importância o desenvolvimento desses materiais zeolíticos para ser aplicado no tratamento da água produzida, tendo em vista que, o descarte incorreto desse resíduo acarreta o agravamento de alguns problemas socioambientais e, conseqüentemente, também aumentam os custos de produção do petróleo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Sintetizar, caracterizar e aplicar os materiais zeolíticos LTA e FAU Y no tratamento de água produzida proveniente da indústria petrolífera do Rio Grande do Norte.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar as zeólitas LTA e FAU Y pelo método hidrotérmico;
- Determinar a composição química e as propriedades texturais, térmicas, estruturais e morfológicas dos materiais zeolíticos;
- Realizar as caracterizações físico-químicas da água produzida;
- Aplicar as zeólitas sintetizadas nos testes de sorção para o bário em soluções sintéticas e na água produzida;
- Comparar, entre os materiais zeolíticos, qual foi o melhor no tratamento da água produzida.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 O PETRÓLEO

O petróleo foi descoberto há muitas décadas e vem sendo usado desde então, mas, foi apenas no século XIX que passou a ser utilizado como fonte energética. A extração do petróleo começou em 1859, quando foi perfurado o 1º poço exploratório, em Tittusville, nos Estados Unidos (Almeida, 2014).

A exploração e refino do petróleo tornaram-se expressivos a partir da produção de querosene para a iluminação (século XIX) e com o advento dos motores a combustão interna (ciclo de Otto), entretanto, a indústria petrolífera se consolidou devido à necessidade de gasolina (Almeida, 2014).

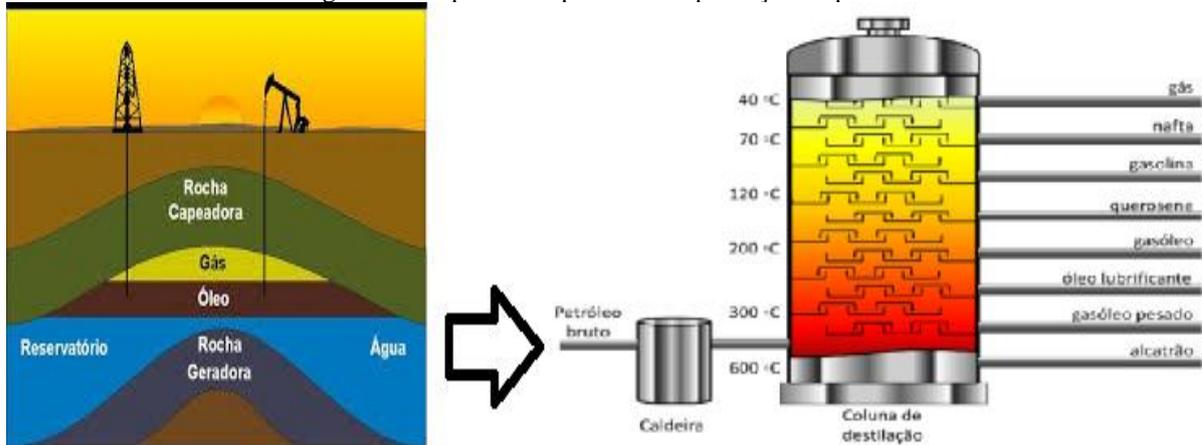
O petróleo, de acordo com a teoria orgânica, teve sua origem a partir da decomposição de restos de matéria orgânica (restos vegetais, algas, alguns tipos de plâncton e restos de animais marinhos), que foi depositado no fundo de lagos e mares sofrendo transformações químicas durante milhares de anos, dessa forma, torna-se um recurso não renovável a curto prazo (Carvalho, 2016).

A palavra petróleo vem do latim “petrus”, que significa pedra e “oleum”, que significa óleo (Thomas, 2004). O petróleo pode apresentar-se no estado sólido, líquido ou gasoso dependendo das condições de pressão e temperatura do reservatório. Entretanto, em sua forma gasosa, esse fluido é conhecido como gás natural, sendo o óleo originado nas formações subterrâneas, denominadas de rocha reservatório (Silva, 2013).

O petróleo é um combustível fóssil constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, entre eles estão os alcanos, aromáticos, colóides e asfaltenos que apresentam alta hidrofobicidade, baixa solubilidade em água, alta capacidade adsortiva e alta solubilidade alifática (Li *et al.*, 2024). Suas propriedades variam em função das condições geológicas de sua formação, podendo originar diferentes tipos de óleo com características diversas, tais como: parafínico (leve), naftênico (médio) ou aromáticos (pesado). Também apresenta compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais pesados (Santos *et al.*, 2005).

Além disso, ele possui caráter oleoso, inflamável, é menos denso que a água e com cheiro característico. É chamado de óleo cru quando é extraído no campo de produção e, dependendo da rocha reservatório da qual foi extraído, pode apresentar diferentes características e aspectos visuais, como, por exemplo, a variação de cor: incolor, castanho claro, marrom, preto e verde (Soares, 2017). A Figura 1 mostra as etapas de exploração e refino do petróleo.

Figura 1 – Esquema simplificado da produção do petróleo.



Fonte: Adaptado de Rosa (2021) e Leal (2015).

Embora o petróleo seja a principal fonte energética mundial, quando encontrado em seu estado bruto, é comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias que não fazem parte da sua composição, tais como: a água, matéria inorgânica e gases dissolvidos (Silva *et al.*, 2019).

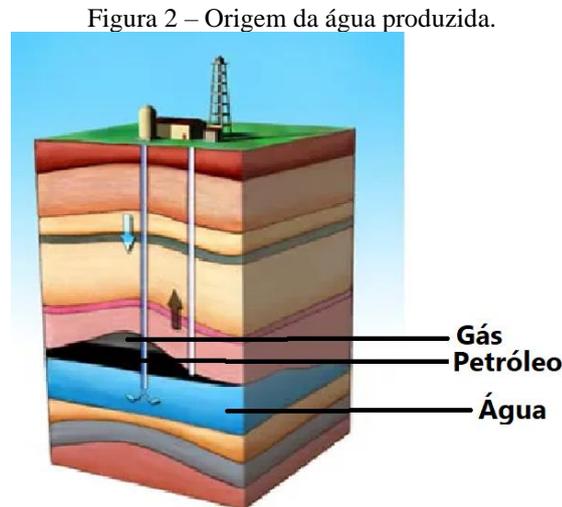
Contudo, durante a sua extração, transporte e refinamento ocorre o vazamento do petróleo para o meio ambiente e os efluentes gerados em grande quantidade pode ocasionar a poluição de rios, mares ou solos e causar riscos ao meio ambiente, uma vez que, os poluentes do petróleo são substâncias cancerígenas, teratogênicas e mutagênicas que causam danos significativos à flora e à fauna. Além disso, uma pequena quantidade de óleo é suficiente para contaminar grandes volumes de água, podendo gerar sérios problemas ambientais e também aumentar os custos associados ao tratamento deste efluente (Almeida, 2014; Li *et al.*, 2024).

### 3.2 ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida (AP) surge como um subproduto indesejável durante o processo de produção e extração do petróleo e do gás natural. Assim sendo, esse fluído representa o maior rejeito da indústria petrolífera, uma vez que, a geração dessa água pode atingir um volume superior ao volume do material fóssil produzido (Amini *et al.*, 2012; Gomes, 2014; Nascimento; Guimarães; Maia, 2016; Reis *et al.*, 2024).

Esse rejeito se caracteriza pela junção da água aprisionada nas formações subterrâneas com a água de injeção. De acordo com César, Jager e Njoya (2024), a água de formação torna-se água produzida quando se mistura com hidrocarbonetos e atinge a superfície. Enquanto que

a água de injeção é a água usada na recuperação do petróleo, que pode ser proveniente da água do mar, de aquíferos subterrâneos e da própria água produzida recuperada (Ribeiro *et al.*, 2013). A Figura 2 retrata como ocorre esse processo de formação da água produzida.



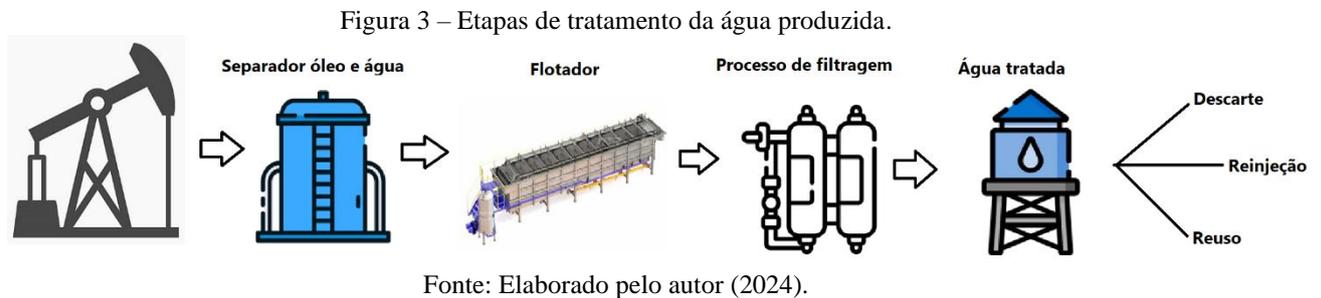
Fonte: Adaptado de Fogaça (2024).

Desse modo, a AP tem elevado caráter poluidor e grande complexidade de sua composição, tendo em vista que possui uma variedade de substâncias dissolvidas, entre elas os compostos orgânicos, inorgânicos e aditivos químicos envolvidos na produção do petróleo e gás (Castiblanco *et al.*, 2024; César; Jager; Njoya, 2024; Choi *et al.*, 2023; Du *et al.*, 2024; Dutta *et al.*, 2024; Galvão *et al.*, 2018; Nascimento; Guimarães; Maia, 2016; Reis *et al.*, 2024). Além disso, dependendo das características do petróleo produzido e das técnicas de extração utilizadas, a AP tem propriedades diferentes, que sofrem modificação à medida que o poço é explorado (Nascimento; Guimarães; Maia, 2016; Silva *et al.*, 2019).

A quantidade de água associada ao petróleo é variável e depende de alguns fatores, tais como: a tecnologia utilizada na extração e das características dos reservatórios. Contudo, na maioria dos campos de petróleo, o volume de água chega a ser dez vezes maior que o volume de hidrocarbonetos produzidos (Gomes, 2014; Nsiah *et al.*, 2023; Reis *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2019). Além disso, os campos produtores de óleo descarregam centenas ou até mesmo milhares de m<sup>3</sup> de água por dia, enquanto que os campos de gás descarregam menos de 10 m<sup>3</sup> de água por dia (Nascimento; Guimarães; Maia, 2016; Pereira, 2009; Silva *et al.*, 2019).

Entretanto, a quantidade de AP que é extraída está ligada diretamente com a idade do poço de onde ocorreu a extração, isto é, à medida que o reservatório envelhece, maior será a proporção água/óleo, sendo que a produção de água pode chegar até 100 % em volume ao final da vida útil dos poços (Figueredo, 2010; Galvão *et al.*, 2018; Nascimento; Guimarães; Maia,

2016; Silva *et al.*, 2019). A Figura 3 exemplifica os processos envolvidos no tratamento da água produzida.



Como observado na Figura 3, as alternativas usualmente adotadas para o destino da água produzida são o descarte, a reinjeção e o reuso (Bezerra Filho; Silva, 2020; Motta *et al.*, 2013; Silva; Santos; Pereira, 2022). Geralmente, o descarte desse resíduo ocorre no mar e em lagoas, no entanto, em virtude de sua complexidade química, a AP pode desencadear poluição marinha, alterando a qualidade da água do mar, elevando a concentração de poluentes na coluna d'água e contaminando o sedimento marinho, bem como causando danos a comunidade bentônica, ao seu habitat e indiretamente aos peixes, também pode provocar a salinização de solos, danos à fauna e flora, prejuízos à saúde humana e danos à própria produção (Nascimento; Guimarães; Maia, 2016; Silva; Santos; Pereira, 2022; Vieira, 2011).

Dessa forma, o descarte deve ser realizado de modo a atender à resolução CONAMA Nº 393/2007 que é aplicável à atividade de exploração e produção de petróleo e ao meio ambiente, relativamente específica à água produzida, em que dispõe acerca do descarte contínuo de água de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural (Nascimento; Guimarães; Maia, 2016).

O principal parâmetro monitorado no descarte é o teor de óleos e graxas (TOG), em que o valor permitido deve ser de 29 mg/L, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg/L, para o valor máximo diário (Castiblanco *et al.*, 2024; CONAMA, 2007). Alguns métodos são usados para essa análise, tais como: COT, turbidez, fluorescência com raios UV e espectrometria com raios infravermelhos. Entretanto, o método requerido pelo CONAMA é o gravimétrico, uma vez que ele tem a vantagem de dispensar as trabalhosas etapas de extração prévia do óleo da emulsão com solventes orgânicos, como o n-hexano e o tetracloreto de carbono, usadas por alguns métodos (Castiblanco *et al.*, 2024; Motta *et al.*, 2013).

No Brasil, a reinjeção da água produzida deve atender à resolução CONAMA nº 396/2008 que trata da classificação das águas subterrâneas. Sabendo disso, a produção de altos

volumes de AP nos campos de produção maduros torna o destino final desse resíduo um fator limitante, por esse motivo, utiliza-se da reinjeção da água produzida, uma vez que, essa técnica pode proporcionar algumas vantagens, tais como: o aumento significativo da produção de óleo (a água injetada ajuda a manter a pressão do reservatório e a deslocar o óleo em direção ao poço produtor), a diminuição do consumo de água nos processos e a minimização de seu descarte no ambiente, conseqüentemente, ocorre redução dos impactos ambientais e custos operacionais de transporte e tratamento, bem como monitoramento e/ou recuperação dos ecossistemas (César; Jager; Njoya, 2024; Pinheiro *et al.*, 2014). Porém, deve-se fazer um tratamento adequado para a reinjeção, pois a AP tem as suas características alteradas ao chegar à superfície (Bader, 2007), logo, a presença de impurezas (partículas suspensas, microrganismos, salinidade, gases dissolvidos, metais e gases corrosivos) poderá ocasionar a obstrução mecânica do espaço de injeção (Silva, 2000).

Esse procedimento está de acordo com os princípios dos programas de “produção mais limpa” que resultam em ganhos econômicos e ambientais para a atividade produtiva, uma vez que, a reinjeção da AP irá transformar o resíduo gerado em matéria-prima para o próprio processo. As especificações gerais de qualidade de água para reinjeção ou para descarte em águas superficiais são de menos de 10 mg/L de sólidos dissolvidos totais (SDT) e menos que 42 mg/L de TOG, pois tanto o óleo quanto os SDT quando se precipitam quimicamente podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo (Bader, 2007; Motta *et al.*, 2013; Nascimento, 2020).

Com relação ao reuso da água produzida, esse resíduo está sendo reaproveitado na indústria e agricultura. Na indústria, é utilizada na própria atividade de exploração e produção de petróleo em processos de perfuração; na preparação do fluido de perfuração e no fraturamento hidráulico (Nascimento; Guimarães; Maia, 2016). Também é usada como água de reposição de torres de resfriamento, controle da geração de poeira e combate a incêndio (Di Fillippo, 2004). Enquanto que, na agricultura, o reuso da água produzida pode proporcionar o volume de água requerido pelas plantas, bem como, os nutrientes de que elas necessitam para se desenvolver, proporcionando economia de água de condição elevada (Hespanhol, 2003; Nascimento; Guimarães; Maia, 2016; Silva, 2016).

Mas, a água produzida tem grande potencial poluidor, pois, como já mencionado, a sua composição é rica em produtos químicos e óleo dissolvido. Dessa forma, os tratamentos aplicados a esse resíduo nas instalações de produção, são de fundamental importância para redução das concentrações dos diversos compostos químicos presentes e adequação dessa água ao destino escolhido (Soares, 2013). As tecnologias empregadas para o tratamento da AP

fundamentam-se nos princípios de separação física, oxidação química, filtração por membranas, decomposição biológica e adsorção, entretanto, o tipo de tratamento a ser empregado depende dos compostos que se deseja remover e do destino final a ser adotado (Waelkens, 2010). Todavia, a eficácia na separação depende de algumas características, como: tipo e viscosidade do óleo, temperatura, pressão, tipo do poço, salinidade da água, tamanho da gota de óleo, velocidade do fluxo e estabilidade da emulsão (Gabardo, 2007).

### 3.3 CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA

O parâmetro de qualidade da água é definido de acordo com sua classe, conforme a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Sendo assim, por apresentar concentrações variadas de sais dissolvidos, a água produzida é classificada pelo seu teor salino em água doce, salobra e salina (CONAMA, 2005).

A salinidade da AP varia de acordo com o seu reservatório de origem e pode ser afetada pela água doce dos rios, água do mar e sistemas de evaporativos salobros, conseqüentemente, apresenta um amplo intervalo de salinidade (1 a 300.000 mg/L). Logo, é um parâmetro fundamental para determinar qual o tratamento mais eficaz, sejam processos físicos ou químicos (Abdou *et al.*, 2011; Barbosa, 2019).

A água é considerada doce quando a salinidade for de até 0,5 ‰ (500 mg/L), enquanto que a água salobra vai até 30 ‰ (30.000 mg/L), já a água salina apresenta valores superiores à 30 ‰ (30.000 mg/L). Conseqüentemente, os corpos de água doce, salina e salobra são divergentes em classe especial, no entanto, as regiões marítimas onde estão localizadas as instalações da indústria petrolífera são especificadas como águas salinas classe 1, que, de acordo com a resolução CONAMA 357/2005, podem ser destinadas à proteção das comunidades aquáticas, à aquicultura e à atividade de pesca (CONAMA, 2005).

Além disso, a resolução nº 357/2005 estabelece limites para outros parâmetros que permitem o lançamento de efluentes em corpos de água receptores referentes às águas salinas e salobras de classe 1. De acordo com essa resolução, o Carbono Orgânico Total deve alcançar valor máximo de até 3 mg/L e o valor de pH deve estar entre a faixa estimada de 6,5 e 8,5.

Contudo, em 13 de maio de 2011, o CONAMA lançou a resolução nº 430, que complementa e altera a resolução nº 357/2005, ao que se refere às condições e padrões de lançamento de efluentes. O Quadro 1 mostra os principais limites estabelecidos pela resolução nº 430/2011 para o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.

Quadro 1 – Condições e padrões estabelecidos pelo CONAMA n° 430/2011.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores Máximos</b>
pH	Entre 5 e 9
Temperatura	Inferior à 40°C
Óleos e graxas	Até 20 mg/L
Arsênio Total	0,5 mg/L
Bário Total	5,0 mg/L
Cádmio Total	0,2 mg/L
Chumbo Total	0,5 mg/L
Cobre dissolvido	1,0 mg/L
Estanho Total	4,0 mg/L
Ferro dissolvido	15,0 mg/L
Manganês dissolvido	1,0 mg/L
Mercúrio Total	0,01 mg/L
Níquel Total	2,0 mg/L
Zinco Total	5,0 mg/L

Fonte: Adaptado de CONAMA (2011).

Portanto, a resolução n° 430/2011 substitui a citada anteriormente acerca dos parâmetros que foram modificados, dessa forma, quanto aos parâmetros que não ocorreram mudança, permanecem os limites estabelecidos pela resolução n° 357/2005.

### 3.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA

#### 3.4.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH), proposto por Soren Sorensen em 1909, é um parâmetro usado para determinar as condições ácidas ou básicas do meio líquido através da medição da concentração de íons hidrogênio ( $H^+$ ). Ele é calculado em escala anti logarítmica que abrange a faixa entre 0 e 14, sendo que valores menores do que 7 se referem as condições ácidas, o valor 7 representa a neutralidade da solução e valores maiores do que 7 compreendem as condições básicas (Andrade, 2010; Atkins; Jones, 2001; Chang, 1994; Von Sperling, 1996).

Sendo assim, devido à ampla disponibilidade de eletrodos de vidro comerciais e a proliferação de pHmetros de estado sólidos baratos, a análise potenciométrica de pH se tornou uma das técnicas analíticas mais comuns (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

Torna-se necessário monitorar constantemente o pH da água produzida para preservar as tubulações contra problemas de incrustação e corrosão, uma vez que, baixos valores de pH podem contribuir para sua corrosividade e valores elevados aumentam a possibilidade de incrustações (Funasa, 2014; Ministério da Saúde, 2006; Von Sperling, 1996).

A resolução nº 430/2011 estabelece a faixa entre 5 e 9 para o pH da água produzida, justamente para minimizar os problemas associados à geração de precipitados, corrosão e incrustação, tendo em vista que, no reservatório ou durante a extração do petróleo, o pH quando associado a outros fatores como temperatura e pressão podem acarretar no aumento dos compostos orgânicos solúveis na AP (Barbosa, 2019; CONAMA, 2011).

#### 3.4.2 Alcalinidade

A alcalinidade é o parâmetro que indica a quantidade de íons presentes na água que reagem para neutralizar os íons hidrogênio, conseqüentemente, é uma medida da capacidade da água de neutralizar os ácidos, expressando sua capacidade de tamponamento, ou seja, a condição de resistir a mudanças do pH quando ácidos ou bases fortes são adicionadas. Sendo assim, a alcalinidade da água se caracteriza como a soma equivalente das bases tituláveis com ácidos fortes (Atkins; Jones, 2001; Ministério da Saúde, 2006; Nolasco *et al.*, 2020; Omar; Vilcáez, 2024; Von Sperling, 1996).

A alcalinidade da água é constituída, principalmente, pelos bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), essas classificações são em função do pH (Coelho *et al.*, 2015; Nolasco *et al.*, 2020; Von Sperling, 1996), sendo que o pH maior que 9,4 abrange os hidróxidos e carbonatos, enquanto que a faixa de pH entre 8,3 e 9,4 são para os carbonatos e bicarbonatos, já a faixa de pH entre 4,4 e 8,3 é apenas para os bicarbonatos (Funasa, 2014; Omar; Vilcáez, 2024; Von Sperling, 1996). Dessa forma, é possível concluir que, na maior parte dos ambientes aquáticos, a alcalinidade deve-se exclusivamente à presença de bicarbonatos, sendo expressa em mg/L de  $\text{CaCO}_3$  (Funasa, 2014; Ministério da Saúde, 2006; Nolasco *et al.*, 2020).

A determinação da alcalinidade é importante durante o tratamento da água produzida, pois está relacionada com as etapas de redução da dureza e prevenção da corrosão em tubulações (Nolasco *et al.*, 2020; Von Sperling, 1996). Além disso, é um parâmetro crítico para

descrever a composição e o potencial de precipitação (incrustação) da água produzida (Omar; Vilcáez, 2024).

### 3.4.3 Dureza

A dureza é o parâmetro que indica a concentração de cátions multivalentes em solução aquosa, normalmente, os cátions mais associados à dureza são os de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), que em condições de supersaturação, reagem com os ânions da água e formam precipitados (Von Sperling, 1996). Entretanto, também estão presentes em menor escala os seguintes cátions: ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) e alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) (Funasa, 2014; Ministério da Saúde, 2006; Piratoba *et al.*, 2017).

As principais fontes de dureza são a dissolução de minerais contendo cálcio e magnésio, como, por exemplo, as rochas calcárias e os despejos industriais (Piratoba *et al.*, 2017; Von Sperling, 1996). Então, dependendo do ânion com o qual a dureza está associada, ela pode ser classificada como dureza carbonato ou dureza não carbonato (Funasa, 2014). A dureza carbonato é referente à alcalinidade, conseqüentemente é capaz de indicar a capacidade de tamponamento de uma amostra de água, além disso, ela é sensível ao calor e precipita em elevadas temperaturas. Enquanto que a dureza não carbonato está associada com os demais ânions (Ministério da Saúde, 2006; Von Sperling, 1996).

A incrustação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ocorre quando o bicarbonato, em água dura, sofre uma transformação em carbonato a temperaturas superiores a  $61^\circ\text{C}$  e depois precipita com  $\text{Ca}^{2+}$ . Apesar da água não conter naturalmente  $\text{CaCO}_3$ , as medições desse parâmetro são fornecidas em miligramas por litro (mg/L) de  $\text{CaCO}_3$  equivalente (Dey *et al.*, 2024).

A dureza pode ser classificada da seguinte forma: até 50 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ , a água é considerada mole/branda, enquanto que para a faixa entre 50 e 150 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  a dureza é caracterizada como moderada, já para a faixa entre 150 e 300 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  a água é considerada dura e, por fim, quando é superior à 300 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  determina-se que a água é muito dura (Barbosa, 2019; Von Sperling, 1996).

Um problema recorrente que afeta diretamente as plantas industriais quando se tem alta dureza é a incrustação mineral nas paredes das tubulações de água quente, caldeiras, aquecedores, nas torres de resfriamento, trocadores de calor e outros equipamentos devido ao entupimento originário dos processos de precipitação em elevadas temperaturas e, conseqüentemente, exige um consumo maior de energia para a produção de água quente. Logo, é essencial que ocorra o controle da dureza, uma vez que, pode danificar os equipamentos e

comprometer a eficiência do processo, além disso, o excesso de dureza causa sabor desagradável, efeitos laxativos e é prejudicial para os seres vivos (Boonpanaid; Piyamongkala, 2023; Vieira, 2011; Von Sperling, 1996).

#### 3.4.4 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a variável que indica a capacidade que uma substância tem de conduzir corrente elétrica (Barbosa, 2019; Souza *et al.*, 2015). Essa transmissão ocorre devido à presença de sais que se dissociam em ânions e cátions (Obhahie *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2015). Assim sendo, quanto maior a concentração iônica da solução, maior a capacidade em conduzir corrente elétrica (Ministério da Saúde, 2006).

A condutividade elétrica também está diretamente associada à temperatura e aos sólidos totais dissolvidos, dessa forma, torna-se um importante parâmetro para avaliar a qualidade da água produzida (Obhahie *et al.*, 2007; Nolasco *et al.*, 2020), uma vez que, à medida que o número de sólidos totais se eleva, a condutividade também aumenta (Bortoli *et al.*, 2017).

A condutividade elétrica da água é expressa em unidades de resistência em Siemens (mS ou  $\mu$ S) por unidade de comprimento (cm ou m), geralmente, em centímetro. Embora as águas naturais apresentam teores de condutividade na faixa de 10 a 100  $\mu$ S/cm, os valores de condutividade elétrica podem chegar até 1.000  $\mu$ S/cm em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais (Libânio, 2010; Ministério da Saúde, 2006).

#### 3.4.5 Temperatura

A temperatura é o fenômeno responsável pela transferência de calor em um meio, sendo expressa através da energia cinética das moléculas de um corpo e está diretamente relacionada à radiação solar e ao aquecimento das águas (Bortoli *et al.*, 2017; Piratoba *et al.*, 2017).

A mudança na temperatura é dependente de diversos fatores, tais como: clima, aspectos geológicos, latitude, altitude, período do dia, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica. Além disso, pode ser causada por fontes naturais (principalmente energia solar) ou antropogênicas (despejos industriais e águas de resfriamento de máquinas). Essa grandeza é importante para as atividades metabólicas dos organismos, na solubilidade de substâncias, como também exerce influência marcante na velocidade das reações químicas (Bortoli *et al.*, 2017; Ministério da Saúde, 2006; Nolasco *et al.*, 2020; Piratoba *et al.*, 2017).

Os ambientes aquáticos brasileiros, no geral, apresentam temperaturas na faixa de 20°C a 30°C, contudo, em regiões mais frias, durante os períodos de inverno, pode baixar a valores entre 5°C e 15°C, atingindo, em alguns casos, o ponto de congelamento. Entretanto, os organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica e, conseqüentemente, a temperatura influencia no crescimento de determinados organismos (Bortoli *et al.*, 2017; Ministério da Saúde, 2006).

Ademais, ao que se refere às condições de lançamento de efluentes, como, por exemplo, a água produzida, a resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, estabelece que os valores de temperatura sejam inferiores a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura (CONAMA, 2011).

#### 3.4.6 Sólidos Totais

Os sólidos totais presentes na água são parâmetros físicos que estão distribuídos na forma de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos. Enquanto que os sólidos em suspensão são as partículas passíveis de retenção durante os processos de filtração, os sólidos dissolvidos são constituídos por partículas de diâmetro inferior a  $10^{-3}$  µm e que permanecem em solução mesmo após a filtração (Ministério da Saúde, 2006).

Os sólidos totais são caracterizados pela quantificação de todos os sais inorgânicos (cloreto, cálcio, magnésio, sódio, bicarbonato e sulfatos), matéria orgânica e componentes não iônicos. Eles estão diretamente relacionados com a condutividade elétrica e a salinidade da água (Bortoli *et al.*, 2017; Herawati *et al.*, 2023; Piratoba *et al.*, 2017).

De acordo com os trabalhos de Barbosa (2019), Carvalho (2016), Motta *et al.* (2013) e Stewart & Arnold (2011), a concentração de sólidos totais para a água produzida varia de valores menores que 100 até 400.000 mg/L, dependendo da localização geográfica, da idade e tipo do reservatório de petróleo.

Esse parâmetro é verificado no controle de poluição de corpos d'água natural com esgotos sanitários e efluentes industriais, como forma de avaliar a eficiência nas estações de tratamentos de efluentes (Piratoba *et al.*, 2017), pois os sólidos totais são prejudiciais para os sistemas aquáticos e para a saúde humana (Herawati *et al.*, 2023). Além disso, os sólidos totais tornam-se responsáveis, ao se precipitarem quimicamente, pela obstrução dos poros da rocha-reservatório de petróleo (Motta *et al.*, 2013).

### 3.4.7 Cloreto

O cloro, na forma de íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), é um dos principais ânions inorgânicos presente em águas naturais (superficiais e subterrâneas) e residuárias, devido à dissolução mineral na crosta terrestre (depósitos de sal em rochas e solos). A sua principal origem é decorrente da lixiviação de rochas, esgotos domésticos e efluentes industriais. Além disso, pode ser encontrado na água do mar, na água da chuva, na água da torneira, descarga de águas residuais, escoamento agrícola, na aplicação de sal para descongelar estradas e em atividades domésticas (Dey *et al.*, 2024; Dovidauskas *et al.*, 2016; Moonsaei *et al.*, 2024; Piratoba *et al.*, 2017; Von Sperling, 1996).

O cloreto é frequentemente associado ao potássio, magnésio e ao cálcio, também é componente do sal (cloreto de sódio) e pode estar associado aos sólidos totais (Dey *et al.*, 2024; Moonsaei *et al.*, 2024; Von Sperling, 1996).

Os efluentes industriais que apresentam concentrações elevadas de cloreto são os da indústria do petróleo, das indústrias farmacêuticas e dos curtumes (Rodrigues; Rodrigues; Nunes, 2013).

A determinação da concentração de cloretos é um importante parâmetro na análise da água produzida. Tendo em vista que, quando está na forma de composto mineral, pode ter efeitos prejudiciais na qualidade da água e nos ecossistemas que ela sustenta, além de ser extremamente corrosivo para a maioria dos metais em sistemas de alta pressão e temperatura, quando está em excesso, também pode ocasionar danos às plantas industriais, principalmente, em caldeiras e equipamentos de extração de petróleo, para a infraestrutura de pontes, tubulações e sistemas de distribuição de água (Cruz, 2022; Moonsaei *et al.*, 2024; Rodrigues; Rodrigues; Nunes, 2013).

A determinação da sua concentração ocorre através do método argentométrico (precipitação por prata), também conhecido como método de Mohr, em que consiste na adição de nitrato de prata até que haja a formação de um precipitado vermelho tijolo (Cruz, 2022).

### 3.4.8 Teores de óleos e graxas

Um reservatório de óleo, naturalmente, produz óleo, gás natural e água. Sendo que o teor de óleos e graxas (TOG) é a medida da quantidade de hidrocarbonetos presentes na água,

dessa forma, essa análise é amplamente utilizada como parâmetro de descarte da água produzida.

No entanto, o processo de separação entre o óleo e a água produzida não é tão simples, pois mesmo quando está presente em pequena quantidade, o TOG torna-se difícil de ser removido, uma vez que, eles são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis (Rodrigues, 2008).

Além disso, quando ocorre essa separação, a água ainda apresenta gotículas de óleo disperso, o que acaba ocasionando a corrosão das tubulações e trazendo prejuízos para a indústria petrolífera, sendo necessários tratamentos para que o seu descarte esteja de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais (Paulino e Nóbrega, 2017; Silva, 2008).

De acordo com Minty *et al.* (2000), o TOG pode ser determinado por alguns procedimentos analíticos: espectroscopia de infravermelho (IV), colorimetria e fluorescência, cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência. Entretanto, o método requerido pelo CONAMA nº 393/2007 é o gravimétrico.

Essa resolução estabelece que o descarte da água produzida deve obedecer a concentração de 29 mg/L para média aritmética simples mensal e 42 mg/L para valor máximo diário (CONAMA, 2007). Já a resolução CONAMA nº 430/2011, estabelece o valor máximo de 20 mg/L para o TOG. E, depois de tratada, a AP pode ser reutilizada em poços de injeção para auxiliar na elevação de óleo, solos, agricultura, aquicultura, e/ou ser descartada no mar (CONAMA, 2011).

#### 3.4.9 Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos geralmente são identificados pelos seguintes parâmetros gerais da água: demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD) (Ojagh, Fallah e Nasernejad, 2020; Sun *et al.*, 2021).

Embora os n-Alcanos sejam os compostos orgânicos encontrados em maior predominância, a água produzida também apresenta em sua composição outros compostos orgânicos que podem ser classificados em três grupos: hidrocarbonetos dispersos (óleo e graxas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP)), hidrocarbonetos dissolvidos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX)) e compostos orgânicos dissolvidos (ácidos orgânicos, ácidos carboxílicos e fenóis) (Altare *et al.*, 2007;

Cabral e Santos, 2019; Faksness, Grini e Daling, 2004; Klemz, 2020; Ojagh, Fallah e Nasernejad, 2020).

Os hidrocarbonetos de petróleo, compostos químicos orgânicos constituídos apenas de hidrogênio e carbono, presentes na água produzida, podem aparecer tanto na forma dissolvida, quanto na forma dispersa (gotículas de óleo). Eles são divididos em dois grupos: hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos saturados, em que sua solubilidade na água decresce conforme aumenta seu peso molecular, sendo assim, os compostos aromáticos são mais solúveis do que os compostos saturados de mesmo peso molecular e a sua solubilidade é inversamente proporcional ao seu tamanho, isto é, quanto maior o peso molecular, menor a solubilidade em água (César; Jager; Njoya, 2024; Gomes, 2014; Neff, Lee e DeBlois, 2011).

Ainda assim, os hidrocarbonetos aromáticos são os mais comuns na água de produção e são subdivididos em três principais grupos: os hidrocarbonetos monocíclicos (BTEX), os compostos de três a seis anéis (naftenos, fenantrenos e dibenzotiofenos, também conhecidos como NFD) e os compostos policíclicos aromáticos (HPA) (Gabardo, 2007; Gomes, 2014).

Embora os compostos BTEX sejam emitidos para o meio ambiente por várias fontes, o refino de petróleo é a principal delas. Dessa forma, esses compostos estão presentes, normalmente, em concentrações superiores a 600 mg/L na água produzida. No entanto, suas concentrações não tem correlação com o teor de óleos e graxas presentes no efluente, além disso, eles não sofrem variações com a idade do poço e, como eles estão dissolvidos na água, não apresentam alterações ao ser utilizado os tratamentos convencionais de separação por gravidade. Sendo assim, devido a sua volatilidade e solubilidade em água, após a remoção do óleo, os compostos BTEX permanecem na fase aquosa (César; Jager; Njoya, 2024; Gomes, 2014; Onojake; Abanum, 2012).

Os compostos BTEX são utilizados na produção de polímeros, solventes, resinas, tintas, polimentos, poliésteres, plásticos, borracha, fibras, agentes farmacêuticos e de processamento de alimentos, também servem como matéria prima para intermediários petroquímicos. Porém, por serem muito voláteis, ao ser descartada no mar, esses compostos são rapidamente perdidos quando ocorre a mistura da AP com a água do mar. Mas, essas substâncias causam alguns efeitos negativos quando estão presentes no ar, na água e no solo, representando uma preocupação ambiental e, também, quando em contato com os seres humanos, seja mediante a ingestão de água ou alimentos contaminados e por meio da inalação ou absorção através da pele que podem obstruir alguns órgãos (fígado, rins, coração e pulmões) e o sistema nervoso (Gomes, 2014; Klemz, 2020; Neff, Lee e DeBlois, 2011).

Enquanto que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos que conferem maior toxicidade à água produzida, causando preocupações do ponto de vista ambiental, devido à sua persistência no ambiente marinho. A concentração média de HPAs na água de produção varia de 0,04 mg/L a 3 mg/L (Gomes, 2014; Neff, Lee e DeBlois, 2011). No entanto, é necessário evidenciar que esses compostos já existem na água do mar, em regiões oceânicas e em regiões costeiras devido às fontes como: água da chuva, fuligem proveniente de queima incompleta de matéria orgânica, efluentes industriais, rios com elevadas concentrações de esgoto doméstico e pela deposição de hidrocarbonetos presentes no ar atmosférico (Gabardo, 2007; Gomes, 2014).

Entretanto, a maioria dos constituintes orgânicos totais da água de produção é representada por ácidos carboxílicos (60 % – 98 %). Esses ácidos são substâncias voláteis formadas a partir da hidropirólise ou degradação de moléculas de hidrocarbonetos, caracterizadas por cadeias alifáticas e apresentam-se na forma de ácidos mono ou dicarboxílicos, sendo a maioria compostos de baixo peso molecular, isto é, possuem cadeias curtas e poucas moléculas de carbono, sendo os mais abundantes o ácido acético e o ácido fórmico (Costa *et al.*, 2023; Gomes, 2014; Klemz, 2020).

No entanto, à classe dos ácidos naftênicos (ANs) merecem uma atenção especial, pois representam um dos maiores desafios no tratamento da água produzida, visto que possuem alta concentração e elevada solubilidade em água, também podem interferir na estabilidade da emulsão água/óleo, fator que compromete a eficiência dos processos de separação dos demais poluentes presentes na AP, além disso, quando detectados em concentrações superiores a 120 mg/L, tornam-se tóxicos em ambientes aquáticos e não aquáticos devido à sua resistência microbiana (Costa *et al.*, 2023; Gabardo, 2007; Gomes, 2014; Klemz, 2020; Neff, Lee e DeBlois, 2011).

### 3.5 METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem um importante grupo de contaminantes que afeta as águas subterrâneas. O termo “metal pesado” é utilizado para representar um grupo heterogêneo de elementos que inclui os metais, os ametais e os semi-metais (Tavares, 2008). Esse termo foi registrado pela primeira vez em 1936, no livro de química inorgânica escrito pelo Dinamarquês Niels Bjerrum, a classificação utilizada por ele para os “metais pesados” eram dos elementos que possuíam densidade acima de  $7 \text{ g/cm}^3$  (Martins *et al.*, 2011; Moraes, 2014; Oliveira, 2011).

A poluição por metais pesados no meio ambiente pode ocorrer de forma natural através de processos geológicos (atividade vulcânica, erosão e intemperismo de rochas contendo metais), no entanto, tem aumentado desde a década de 1940 como consequência do processo de urbanização e industrialização (Cakaj *et al.*, 2024; Meneceur *et al.*, 2023; Ministério da Saúde, 2024; Souza; Morassuti; Deus, 2018). Também ocorre a contaminação através das diversas atividades antropogênicas (escoamento urbano e agricultura) e processos industriais (refinarias, petroquímicas, fabricação de tintas, inseticidas, fusão e galvanização de metais, curtumes, artigos militares, esgoto doméstico e combustão de gasolina) e se acumulam em diversos ambientes naturais e produtos de engenharia (solo, sedimentos, águas subterrâneas, rejeitos de minas e resíduos sólidos industriais), causando preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição do meio ambiente (Balbino, 2017; Cakaj *et al.*, 2024; Liu *et al.*, 2024; Meneceur *et al.*, 2023; Ouyang; Wang; Liu, 2024; Souza; Morassuti; Deus, 2018; Vieira *et al.*, 2015). Sendo assim, a poluição por metais pesados torna-se um problema crescente tanto à saúde das pessoas como ao meio ambiente, devido à alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo se forem encontradas em baixas concentrações (Balbino, 2017; Meneceur *et al.*, 2023; Ouyang; Wang; Liu, 2024; Vieira *et al.*, 2015).

Os íons de metais como arsênio, chumbo e cádmio podem contaminar as águas superficiais e subterrâneas, tornando a água inutilizável e perigosa para humanos e animais. Uma vez que, a exposição ao arsênio tem sido associada ao comprometimento cognitivo, as doenças renais, pulmonares e ao câncer de pele. Já a exposição ao chumbo está associada a doenças respiratórias imunomediadas, toxicidade no desenvolvimento neurológico e deficiência intelectual. Enquanto que a exposição prolongada a baixas doses de cádmio pode causar danos aos ossos, rins e ao sistema nervoso. Desse modo, ao remover os metais pesados da água, diminui significativamente os seus efeitos nocivos no ambiente (Feisal *et al.*, 2024; Norocel *et al.*, 2024).

A literatura relata alguns acidentes causados por metais pesados, dentre esses relatos tem-se o acidente na Baía de Minamata, no Japão, em 1959, ocasionado pelo consumo de peixes contaminados com metilmercúrio, causando a morte de vários seres humanos, em que a fonte de contaminação foi atribuída aos efluentes da fábrica de produção de plásticos, uma vez que, o plástico é formado a partir do acetaldeído e possui o mercúrio inorgânico como catalisador (Balbino, 2017).

No entanto, os oligoelementos são um grupo de elementos químicos essenciais aos animais e seres humanos quando ingeridos em pequenas quantidades, dentre esses elementos

destacam-se: Fe, Cu, Zn, Co, Mn, F, I, Se, Si, V, Cr (III), contudo, a maioria desses metais têm efeitos nocivos sobre as espécies vivas. Além desses, os elementos Cd, Pb, Hg, Cr (VI) e As (VI) fazem parte do grupo de metais não essenciais e são altamente tóxicos (Balbino, 2017; Meneceur *et al.*, 2023; Norocel *et al.*, 2024; Vieira *et al.*, 2015).

Assim sendo, de acordo com Carvalho (2016), Farag & Harper (2014), Motta *et al.* (2013), Nascimento (2020) e Stewart & Arnold (2011), a água produzida possui alguns minerais em sua formação, são eles: os sólidos dissolvidos totais, constituintes inorgânicos compostos por cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), os metais pesados (cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco) e os materiais radioativos de ocorrência natural (íons radioativos nas incrustações, sendo o rádio o mais comum, que é co-precipitado da AP juntamente com outros tipos de incrustações).

Os metais pesados são considerados tóxicos porque reagem com macromoléculas, ligantes difusores e ligantes presentes em membranas. Também apresenta propriedades de bioacumulação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e interferência nos processos metabólicos dos seres vivos (Aziz; Kareem, 2023; Balbino, 2017; Meneceur *et al.*, 2023; Ouyang; Wang; Liu, 2024).

Dessa forma, o descarte da água poluída com metais pesados no solo e nos ambientes aquáticos prejudica a qualidade da água e torna-se tóxico para a saúde, uma vez que, a maioria desses metais está associada a cânceros, defeitos congênitos, lesões de pele e retardo de crescimento, resultando em deficiências, danos renais e hepáticos. Eles também podem danificar as membranas celulares e organelas (incluindo o retículo endoplasmático, núcleo e lisossomas), alterar a atividade enzimática (metabólicas e desintoxicantes), alterar o funcionamento das células vivas e provocar distúrbios do sistema nervoso (Bayuo *et al.*, 2024; Cakaj *et al.*, 2024; Khaled *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024).

Entretanto, os seres humanos são expostos aos metais pesados através da inalação, ingestão e contato com a pele. Além disso, os metais presentes nas embalagens plásticas têm a capacidade de se infiltrar nos alimentos e levar ao desenvolvimento do câncer. Conseqüentemente, sabendo que níveis mais elevados podem causar problemas de saúde, o teor de íons metálicos deve ser mantido na faixa adequada para prevenir deficiências nutricionais (Cakaj *et al.*, 2024; Khaled *et al.*, 2024; Norocel *et al.*, 2024).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os níveis máximos permitidos de Cu (II), Ni (II), Zn (II), Cr (III), Cr (VI), Hg (II), Pb (II) e Cd (II) para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos são, respectivamente, 1,0; 2,0; 5,0; 1,0; 0,1;

0,01; 0,5 e 0,2 mg/L (CONAMA, 2011). O Quadro 2 exemplifica algumas concentrações encontradas em diferentes amostras de águas produzidas reais.

Quadro 2 – Concentrações dos metais encontrados em amostras de água produzida.

<b>Metais</b>	Macedo (2009)	Barbosa (2011)	Medeiros (2015)	Bezerra <i>et al.</i> (2016)	Barbosa, Tavares e Navoni (2019)	Teixeira (2020)
<b>Bário</b>	1690 mg/L	35 mg/L	13 mg/L	-	-	-
<b>Cádmio</b>	-	-	-	503,95 µg/L	-	0,013 mg/L
<b>Chumbo</b>	6,4 mg/L	-	-	554,20 µg/L	-	0,879 mg/L
<b>Cobre</b>	-	0,10 mg/L	-	-	0,020 mg/L	-
<b>Ferro</b>	1,01 mg/L	-	2,048 mg/L	-	-	0,494 mg/L
<b>Manganês</b>	-	0,15 mg/L	0,078 mg/L	-	0,150 mg/L	-
<b>Níquel</b>	2,1 mg/L	0,06 mg/L	-	-	0,030 mg/L	1,560 mg/L
<b>Zinco</b>	-	0,02 mg/L	0,028 mg/L	675,75 µg/L	0,060 mg/L	0,175 mg/L

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 3.5.1 Bário

O bário é conhecido desde a antiguidade, mas só foi identificado como elemento em 1774. É um elemento metálico que pertence ao grupo 2 da tabela periódica, possui número atômico 56 e massa atômica 137,33 u. Esse metal é altamente nocivo para animais, plantas e seres humanos (Gad, 2024; Poddalgoda *et al.*, 2017).

A exposição humana em excesso ao bário ocorre, principalmente, por ingestão e inalação, também pode ser detectado no ar na maioria das cidades. Sua toxicidade depende da solubilidade do composto e seu acúmulo ocorre no esqueleto e nas partes pigmentadas do olho. Além disso, pode ocasionar uma série de problemas de saúde, tais como: vômito, diarreia, alteração da pressão sanguínea, insuficiência cardíaca e/ou renal, edema pulmonar e paralisia respiratória, pois ao ingerir o bário são observadas fibrilação ventricular e frequência de pulso lenta (Carvalho, 2019; Gad, 2024; Santos, 2012).

No entanto, mesmo sabendo dessas consequências, o bário é muito utilizado na fabricação de diversos produtos industriais, tais como: plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha (Santos, 2012). Além disso, é usado para a perfuração de poços de petróleo, visando neutralizar a pressão nas formações geológicas que estão sendo perfuradas, de maneira que evite as explosões (Carvalho, 2019).

### 3.5.2 Cádmio

O elemento cádmio, se encontra na tabela periódica no grupo 12 e na família II-B. Ele é um sólido macio, branco e prateado. É um elemento que tem número atômico 48, massa atômica 112,41 u, tem ponto de fusão de 321,1°C e ponto de ebulição 765°C a 100 kPa (Bhattacharyya *et al.*, 2024; Pelozato, 2008). Além disso, pode ser encontrado na natureza na forma de cádmio (II) e está presente em solos, águas, rochas e no petróleo (Franchi; Ballarin, 2013).

O cádmio é predominantemente proveniente de ocorrências naturais (atividade vulcânica e erosão rochosa) juntamente com atividades humanas, incluindo a eliminação de resíduos de mineração, processamento de metal, processos industriais e práticas agrícolas (Reddy *et al.*, 2024; Yang *et al.*, 2024). Outra fonte importante desse metal no meio ambiente é através da incineração de materiais residuais que contêm esse elemento, como, por exemplo, a fumaça de cigarro. Também pode ser encontrado em alimentos contaminados. Contudo, a maior parte do cádmio é produzida como subproduto da fusão do zinco, uma vez que, esses dois metais ocorrem usualmente juntos (Norocel *et al.*, 2024; Oliveira, 2011).

O cádmio não é considerado elemento essencial para o sistema biológico, sendo tóxico até mesmo em pequenas concentrações (Balbino, 2017). Ele pode entrar no corpo através do ar, de alimentos e água contaminada, acumulando-se em vários órgãos vitais. A exposição ao cádmio pode gerar nos seres humanos diversas doenças, em sua maioria crônicas graves, principalmente em pulmões, fígado, rins, estômago e no sistema endócrino, devido ser uma região onde o cádmio se deposita com maior facilidade (Iarc, 2012; Norocel *et al.*, 2024), provocando problemas neurológicos, respiratórios, comprometimento cardiovascular, bronquites, arteriosclerose, osteoporose e hipertensão (Khaled *et al.*, 2024). Ele tende a se acumular no organismo e sua vida média no interior do mesmo é de 10 a 30 anos sob exposição constante (Balbino, 2017). Além disso, a sua ingestão ocasiona a contração de uma doença degenerativa nos ossos que causa uma dor aguda nas articulações (Oliveira, 2011).

O cádmio apresenta efeitos carcinogênicos, uma vez que, possui uma elevada probabilidade de provocar câncer de pulmão, próstata, rins e pâncreas, além de apresentar uma tendência de mutagenicidade (Balbino, 2017; Iarc, 2012).

Todavia, o cádmio é muito utilizado como pigmento em tintas e plásticos de embalagens, como, por exemplo, de produtos alimentícios, que podem ser atacadas pela acidez, solubilizando o metal tóxico (Balbino, 2017; Chen *et al.*, 2024). Outro uso importante é como um dos eletrodos das baterias recarregáveis “nicad” (níquel-cádmio) presentes em calculadoras

e aparelhos similares. Ele também é empregado em ligas, vidro e como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC) (Chen *et al.*, 2024; Oliveira, 2011).

### 3.5.3 Chumbo

O chumbo é um metal que se encontra no grupo 14, tem número atômico 82 e massa atômica 207,2 u. Esse elemento químico é um dos metais pesados mais tóxicos encontrado na natureza, sendo gerado a partir de atividades humanas, como mineração e manufatura (Huang *et al.*, 2019; Towle; Garnick; Monnot, 2017; Reddy *et al.*, 2024).

Além disso, uma grande parte do chumbo, principalmente, em sua forma inorgânica, é originada através da emissão veicular. Os compostos inorgânicos desse metal são muito utilizados em uma variedade de produtos industriais e comerciais, tais como: acumuladores, pilhas e baterias, ligas metálicas, tintas e pigmentos, plásticos, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas. Desse modo, a diversidade em seu uso é atribuída, principalmente, à sua maleabilidade e resistência à corrosão (Oliveira, 2011; Suzuki, 2017).

O chumbo pode ser introduzido no organismo humano através da inalação (ar atmosférico), ingestão (contaminação da água, alimentos e solo) e pela via cutânea (Oliveira, 2011). Sendo assim, o contato ao longo prazo com o chumbo pode afetar os sistemas nervoso (deficiência de aprendizagem, memória e disfunção cognitiva), cardiovascular, reprodutivo e imunológico (Huang *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2024; Manahan, 2013; Towle; Garnick; Monnot, 2017).

Como efeito da sua toxicidade, ele se acumula nos rins, no fígado, no cérebro e, principalmente, nos ossos, conseqüentemente, as intoxicações agudas e subagudas causam náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, febre, excitação, convulsões, alterações renais, cardíacas e hepáticas, irritações dos olhos e das vias respiratórias, dermatites e sensibilização da pele (Balbino, 2017).

### 3.5.4 Cobre

O elemento químico cobre é um metal de transição que está localizado no grupo I-B da tabela periódica, possui número atômico 29, massa atômica 63,55 u, ponto de fusão de 1.038°C e ponto de ebulição 2.927°C. Além disso, é um metal macio, maleável e dúctil (Moraes, 2014; Oliveira, 2011; Pelozato, 2008).

O cobre pode ser encontrado na natureza na forma de sulfetos, cloretos, arsenitos e carbonatos (Moraes, 2014; Pelozato, 2008). Também pode ser encontrado em águas tratadas, tendo em vista que o uso de tubos de cobre contamina a água durante a sua distribuição (Balbino, 2017).

Devido às suas características de maleabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e durabilidade, o cobre é muito utilizado em galvanoplastia, ligas, manufatura de fios e condutores, eletrodos, baterias, tintas, inseticidas e fungicidas (Gunther, 1998; Moraes, 2014; Oliveira, 2011).

Além disso, o cobre é constituinte de várias enzimas, por isso, a deficiência deste elemento, aos seres humanos, pode causar anemia hipocrônica, formação óssea anormal com fragilidade esquelética e osteoporose e anormalidades vasculares (Oliveira, 2011; Underwood, 1977). Contudo, seu consumo deve ser controlado, pois, em excesso, pode provocar alterações nas membranas celulares e danos dos receptores ou moléculas transportadoras. A intoxicação aguda desse elemento ocasiona a erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose do fígado e rins (Balbino, 2017), conseqüentemente, pode acarretar em salivação, náusea, diarreia e vômito (Mason, 1979; Oliveira, 2011), além de provocar dores de cabeça, causar irritações no nariz, boca e olhos (Lunardi, 2012).

O cobre também pode ser altamente tóxico para as plantas, quando está em altas concentrações, é capaz de interferir em muitos processos fisiológicos nas folhas, diminuindo a absorção de nutrientes e o crescimento de plantas, além de alterar a permeabilidade da membrana, a síntese de proteínas e atividades enzimáticas (Balbino, 2017).

### 3.5.5 *Ferro*

O ferro é um elemento que pertence ao grupo 8 da tabela periódica, tem número atômico 26 e massa atômica de 55,845 u (Marschner; Crowley; Rengel, 2011). Uma pequena parte ocorre em seu estado livre, uma vez que, em sua maioria, aparece combinado com oxigênio, silício ou enxofre. Além disso, quase todos os solos e rochas contêm traços de ferro (Figueredo, 2010).

As plantas são as mais afetadas, direta e indiretamente, pelo acúmulo de ferro em suas folhas, uma vez que, ocorre o bloqueio dos estômatos e, conseqüentemente, diminui o processo de fotossíntese (Naidoo; Chirkoot, 2004). Além disso, o DNA das plantas pode sofrer alterações (Connolly; Guerrinot, 2002).

### 3.5.6 Manganês

O manganês é classificado como um metal de transição pertencente ao grupo 7 da tabela periódica, representado pelo símbolo Mn, possui número atômico 25 e unidade de massa igual a 54,938 u. Esse elemento apresenta cor cinza claro, no entanto, por ser muito quebradiço, ele não é encontrado em sua forma pura, geralmente, encontra-se na natureza combinada com outros elementos, como, por exemplo, o oxigênio, o enxofre e o cloro (Cetesb, 2022).

A principal fonte de exposição ao manganês é através do consumo de alimentos ou suplementos nutricionais. Dessa forma, quando ingerido em pequenas quantidades, apresenta baixa toxicidade e torna-se um nutriente essencial para o ser humano, participando de processos reprodutivos, da manutenção da estrutura óssea e do funcionamento do sistema nervoso (Cetesb, 2022).

Contudo, a exposição a níveis muito elevados pode resultar em efeitos neurológicos e neuropsiquiátricos, tais como: alucinações, instabilidade emocional, fraqueza, distúrbios de comportamento e da fala, resultando em uma doença denominada manganismo, semelhante ao Mal de Parkinson. Com a progressão da doença tem-se alteração na expressão facial, tremores, ataxia, rigidez muscular e distúrbios de marcha. Além disso, quando trabalhadores estão expostos diariamente à altas concentrações do metal podem apresentar tosse, náusea, cefaleia, fadiga, perda do apetite, insônia e inflamação nos pulmões que podem levar a pneumonia química (Cetesb, 2022).

No entanto, o manganês é muito usado no setor metalúrgico para a fabricação de ligas metálicas (aço), também atua como dessulfurante (para retirar o enxofre) e desoxidante. Também é utilizado nas indústrias química, de cerâmica, de couro e têxtil, empregado na produção de pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício e como fertilizante. Essa diversidade de aplicações ocorre devido aos seus estados de oxidação diferentes que conseguem formar uma grande variedade de compostos químicos (Cetesb, 2022).

### 3.5.7 Mercúrio

O elemento químico mercúrio se encontra entre os metais de transição externa e pertence ao grupo 12 da tabela periódica. Seu símbolo é Hg, possui número atômico igual a 80 e unidade de massa igual a 200,5 u. Uma de suas características que merece destaque é que ele é o único metal que se encontra no estado líquido na temperatura ambiente (Vaitsman *et al.*, 2001).

Embora o mercúrio seja um dos elementos mais tóxicos que impactam a saúde humana, a sua toxicidade depende muito do seu estado químico, uma vez que, ele ocorre em três tipos: Espécies elementares, inorgânicas e orgânicas, sendo que a espécie orgânica é a mais tóxica (Hu *et al.*, 2024).

Os compostos do mercúrio podem causar insuficiência renal, distúrbios do sistema nervoso, pode provocar a doença de Alzheimer e até mesmo a morte (Hu *et al.*, 2024; Norocel *et al.*, 2024), uma vez que, ele se acumula no cérebro por meio da chegada da corrente sanguínea e nas células dos rins e fígado, tanto de seres humanos como de animais (Balbino, 2017).

Dessa forma, o mercúrio tem profundos efeitos neurológicos, endócrinos, reprodutivos e fetotóxicos. Sendo que as principais vias de exposição humana ao mercúrio são, principalmente, através do consumo de peixes, mariscos, vegetais, frutos do mar e animais selvagens contaminados (Norocel *et al.*, 2024).

### 3.5.8 Níquel

O elemento níquel pertence ao grupo 10 da tabela periódica, tem número atômico 28 e massa atômica 58,693 u. É um metal branco prateado, duro e maleável com ponto de fusão de 1.453°C. Torna-se o 24º metal mais abundante no planeta (Azevedo; Chasin, 2003; Norocel *et al.*, 2024).

O níquel e seus compostos têm seu uso muito diversificado na indústria, o metal é usado como uma das camadas-base na galvanoplastia do cromo, serve também como catalisador em certas reações de hidrogenação e é utilizado na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Ele também é aplicado na manufatura de baterias alcalinas (Ni-Cd), manufaturas de moedas, pigmentos inorgânicos, na eletrônica (equipamentos de computador) e próteses clínicas e dentárias (Oliveira, 2011). Além disso, está presente em processos de operações metalúrgicas, isto é, em produção de ligas ou aço (Suzuki, 2017), no entanto, a exposição a esse metal pode afetar o cérebro, rins, causar reação alérgica, asma, bronquite crônica, fibrose, danos musculares, distúrbios neurológicos, redução da função pulmonar e da cavidade nasal e até câncer respiratório (Alves, 2016; Norocel *et al.*, 2024; Oliveira, 2011; Oller, 2002). Sendo assim, os pulmões, as vias gastrointestinais e a pele são os órgãos mais afetados, pois, cerca de 20 % a 35 % do níquel inalado por poeiras industriais é retido nos pulmões e absorvido pelo sangue (Clancy; Costa, 2012).

Além disso, quando está presente em altas concentrações em solos arenosos prejudicam as plantas e a presença do metal em água pode diminuir as taxas de crescimento de algas (Lunardi, 2012).

### 3.5.9 Zinco

O zinco é um elemento que pertence ao grupo 12 da tabela periódica, tem número atômico igual a 30 e massa atômica de 65,38 u. Esse elemento é um dos mais abundantes da crosta terrestre, conseqüentemente, pode ser encontrado em diversas áreas do planeta. Na natureza, ele é achado, principalmente, na forma de  $Zn^{2+}$  ou complexado com ligantes orgânicos (Broadley *et al.*, 2007; Pelozato, 2008).

No entanto, o zinco pode ocasionar a contaminação do solo através das atividades de mineração e atividades agrícolas, causando diversos problemas para a vegetação, uma vez que, provoca uma diminuição de matéria seca das partes aéreas das plantas, inibe o crescimento e diminui a biomassa radicular (Broadley *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011).

O zinco é um metal essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, além de auxiliar no controle de diabetes (Jesus, 2001). Logo, tanto a ausência quanto à exposição excessiva pode trazer efeitos nocivos. Sendo assim, uma quantidade em excesso pode provocar um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômitos, diarreias e cólicas. A inalação de seus vapores, produzidos nos processos de solda e fabricação de ligas, causa grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório (Brito Filho, 1988; Oliveira, 2011). Também pode causar má circulação, repetitividade de gestos e pensamentos, dificuldades de aprendizado e perda da concentração e da memória (Alves, 2016).

Entretanto, o zinco é usado em diversas ramificações da indústria devido suas características químicas e metalúrgicas. Portanto, é comumente utilizado no revestimento de ferro e outros metais para prevenir a corrosão, sendo também misturado com outros metais para formar ligas (latão e bronze) e seus compostos são, geralmente, empregados na produção de alguns produtos, como, por exemplo, tintas e cerâmicas (Oliveira, 2011).

## 3.6 TRATAMENTOS USADOS NA ÁGUA PRODUZIDA

Devido aos altos valores gerados de água produzida, bem como a quantidade de metais pesados em sua composição, é essencial aplicar tratamentos eficientes e de baixo custo para a

descontaminação e reutilização desse resíduo, independentemente de seu destino final (Gabardo, 2007).

Na indústria petrolífera, o processo mais usado para tratar a água produzida consiste em enviar o resíduo para uma estação de tratamento, denominada Estação de Tratamento de Óleo (ETO), posteriormente, o resíduo é enviado para a Estação de Tratamento de Efluente (ETE). Dessa forma, almeja-se que ao finalizar esses processos a AP apresente níveis permitidos pela legislação ambiental brasileira estabelecida pela Lei 9.605/1998 (Nunes, 2013).

Entretanto, muitas vezes, essas normas não são rigorosamente seguidas devido às dificuldades de tratamento, o alto custo dos processos, o grande volume de água produzida e a ineficiência na aplicação da legislação vigente, conseqüentemente, a AP é liberada no meio ambiente sem um tratamento prévio (Meneses, 2011; Thomas, 2004). Além disso, os tratamentos convencionais não conseguem remover os íons em concentrações muito baixas (Balbino, 2017).

Dentre os diversos métodos de tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados, destacam-se: flotação, separação gravitacional, hidrociclones, troca iônica, extração líquido-líquido, ultrafiltração, processo de membrana (osmose reversa e eletrodialise), precipitação química e redução, processos oxidativos avançados (POA's), troca iônica e adsorção (Balbino, 2017; Carvalho, 2019; Choi *et al.*, 2023; Oliveira, 2015; Salem; Thiemann, 2022; Samuel *et al.*, 2024; Teixeira, 2022; Wang *et al.*, 2007). No Quadro 3 estão descritos alguns tipos de tratamentos usados para a AP, bem como as suas vantagens, desvantagens e aplicações dos métodos.

Quadro 3 – Tratamentos usados na água produzida.

<b>Tratamento</b>	<b>Descrição</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Flotação</b>	Remove gotículas de óleo e partículas suspensas usando bolhas de gás como meio de transporte até a superfície onde é formado uma espuma.  Normalmente usa gases inertes, como o nitrogênio e o ar.	É eficiente na remoção de óleo, graxa e compostos orgânicos voláteis da água produzida.  Possui fácil operação, é robusto e durável.	Gera grande quantidade de ar e apresenta alto consumo de energia. Também possui tempo de retenção de 4 a 5 minutos e, além disso, o lodo gerado por esse processo precisa ser removido e descartado.	Capps; Metelli; Bradford (1993), afirmam que o processo de flotação consegue um descarte de água produzida com concentrações entre 5 a 50 mg/L de óleo e graxas.  Moosai e Dawe (2003), através do processo de

				flotação conseguiu reduzir a concentração de óleo para valores abaixo de 40 mg/L.
<b>Hidrociclones</b>	Através da pressão do fluido é produzida uma força centrífuga que pode separar partículas sólidas e gotas de óleo de um meio líquido. No entanto, essas partículas/gotículas devem ter densidade diferente em relação ao meio para que ocorra a eficiente separação.	Possui longa vida útil, usa pouca energia e não precisa da adição de produtos químicos para funcionar corretamente.	Não consegue remover fenol e compostos aromáticos.  Além disso, possui alto custo de manutenção e precisa de energia para pressurização na entrada.	Amakiri <i>et al.</i> (2022) afirmam que a concentração de óleo pode ser reduzida de 200-2.000 ppm para 20-100 ppm. No entanto, para tamanhos de gotas de óleo superiores a 50 µm, a eficiência de remoção pode alcançar 100 %.
<b>Osmose reversa</b>	A água pura é espremida da água contaminada sob pressão diferencial  Usado para tratamento terciário	É eficiente para a remoção de microcontaminantes, uma vez que, remove gotículas ultrapequenas de óleo, íons, sais monovalentes e dissolvidos.	Necessita de um pré-tratamento adequado para evitar incrustações, pois até mesmo traços de óleo e graxa podem causar incrustações na membrana	Alzahrani <i>et al.</i> (2013) aplicaram o processo de osmose reversa em uma amostra de água produzida em que se obteve a redução da concentração de alguns metais: Ba <sup>2+</sup> (0,24 mg/L para 0,02 mg/L), Mn <sup>2+</sup> (0,086 mg/L para 0,01 mg/L), Na <sup>+</sup> (262 mg/L para 64,8 mg/L) e Fe <sup>2+</sup> (0,54 mg/L para 0,11 mg/L). Além disso, também diminuiu a concentração dos sólidos totais dissolvidos de 854 mg/L para 244 mg/L.
<b>Lodos ativados</b>	Através de bactérias e outros organismos	O processo de lodo ativado usa	Necessita de oxigênio e alto	Em trabalho realizado por

	presentes no lodo, é possível degradar o óleo e os outros contaminantes da água produzida.	tecnologia simples, barata e limpa.  Além disso, pode remover metais, vestígios e sólidos suspensos.	consumo de energia para a produção do lodo.  O lodo residual é produzido em larga escala e necessita de um pós-tratamento para a separação de sólidos precipitados, biomassa e gases dissolvidos. Além disso, o lodo também precisa ser descartado.	Magalhães <i>et al.</i> (2020), os resultados obtidos pelos processos de lodo ativado, mostraram eficácia de 99 % na remoção de óleos e graxas e 91 % na remoção de salinidade da água produzida. Enquanto que o BTEX no afluente foi reduzido de 7,7 mg/L para níveis não detectáveis (<0,1 mg/L).
<b>Processos oxidativos avançados (POA's)</b>	São processos nos quais compostos químicos são degradados por reações de oxidação, principalmente com radicais hidroxila que apresentam alto poder oxidante e torna-os muito reativos em relação à matéria orgânica da AP.  Dentre os processos oxidativos avançados, as técnicas mais comuns são fotocatalise, Fenton e ozonização.	É promissora para remover compostos recalcitrantes presentes na AP.  Possui fácil operação e expectativa de vida de cerca de 10 anos.	Em alguns POA, como, por exemplo, a ozonização, podem ser produzidos produtos de transformação desconhecidos ou subprodutos tóxicos. Além disso, a qualidade da água de fundo pode interferir na eficiência do tratamento.	Le <i>et al.</i> (2019) usaram a reação fotocatalítica e conseguiram converter os íons Cu (II), Pb (II), Cr (VI) e Ag (I) com 85 % de eficiência usando luz UV.

Fonte: Ahmadun *et al.* 2009; Amakiri *et al.* 2022; Ghouti *et al.* 2019; Klemz *et al.* 2021; Samuel *et al.* 2022.

Como observado no Quadro 3, diversos tratamentos são empregados para a remoção de contaminantes da AP, contudo, os custos de operação, materiais caros e a necessidade de tratamentos posteriores inviabilizam economicamente o processo de tratamento de efluentes. Sendo assim, ocorre a busca constante por processos e materiais alternativos, que sejam eficientes e de baixo custo para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, dentre esses processos, encontram-se a troca iônica e a adsorção.

### 3.6.1 Troca iônica

O processo de troca iônica é um método muito eficiente no tratamento de efluentes, uma vez que consiste na troca de íons de um meio mais concentrado para um meio menos concentrado (Rodrigues, 2017). Isto é, quando os íons que estão na fase líquida são colocados em contato com uma fase sólida insolúvel no efluente ocorre um processo de substituição iônica em quantidades equivalentes (Abrão, 2014; Riani, 2008).

No entanto, a troca iônica é um método altamente seletivo, pois a quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende das características químicas e estruturais das espécies que se desejam selecionar (Rodrigues, 2017).

Sendo assim, se os íons da matriz sólida forem negativos, conseqüentemente, os íons que participarão da troca precisam ser positivos, resultando em um trocador catiônico. Contudo, se os íons da fase sólida forem positivos, obrigatoriamente, os íons da troca precisam ser negativos, resultando em um trocador aniônico. Portanto, entre os íons comuns para trocadores catiônicos estão:  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Enquanto que para os trocadores aniônicos estão:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $FeCl_4^-$  (Abrão, 2014).

As zeólitas, normalmente, possuem a capacidade de troca iônica devido à sua cristalinidade e sua estrutura bem definida. Sabendo que sua estrutura é formada por tetraedros de silício e alumínio, ocorre o desequilíbrio de cargas gerado pela substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$ , uma vez que, o alumínio é trivalente, e, por esse motivo, a rede carrega uma carga elétrica negativa que é compensada pelos cátions situados em cavidades ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ ) que podem ser trocados por outros do meio, na tentativa de neutralizar a carga pela aproximação de outros íons, logo, se observa a capacidade natural das zeólitas como trocadores iônicos (Rodrigues, 2017; Shinzato, 2007).

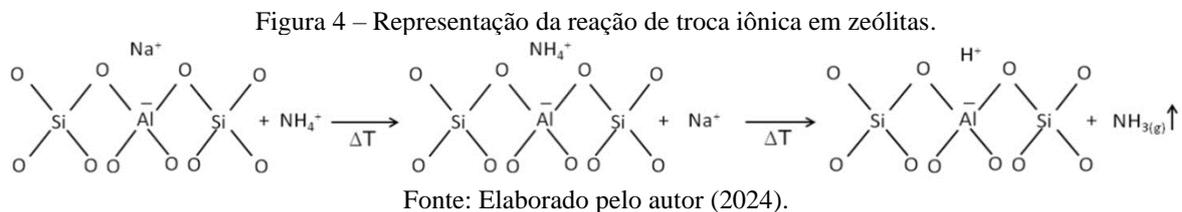
Existem três propriedades importantes que determinam a aplicação de zeólitas em troca iônica: a primeira refere-se à cinética de troca, em que se mede o tempo necessário para o contra-íon se movimentar para o sítio de troca e deslocar o cátion que está na estrutura, podendo ocorrer entre o intervalo de 5 a 30 minutos com temperatura moderada (20°C a 80°C) até mesmo levar dias e temperaturas elevadas para que se consiga atingir uma troca total, pois os cátions que se encontram em pequenas cavidades não são trocados facilmente.

A segunda propriedade é a seletividade do cátion, que expõe à preferência da zeólita por um determinado cátion em relação a outros, geralmente, essa seletividade é alta para cátions que têm facilidade de penetrar em seus poros, mas, essa seletividade é alterada pela mudança

da razão Si/Al e cada zeólita apresenta uma série de seletividade que é a preferência de troca da zeólita para diferentes cátions (Ribeiro; Rodrigues, 2010).

A terceira e última propriedade é a capacidade de troca iônica (CTC), comumente, é medida em miliequivalentes (mEq) de um dado cátion por grama de zeólita. Essa propriedade está relacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura e também da forma catiônica da zeólita, porém, maiores capacidades de troca são observadas em zeólitas que apresentam baixa relação Si/Al (Ribeiro; Rodrigues, 2010; Shinzato, 2007).

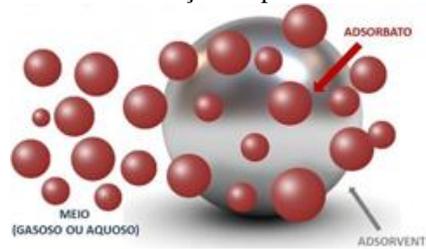
Contudo, em zeólitas, também é comum o processo de troca iônica usando amônia, em que ocorre a troca entre o cátion  $\text{Na}^+$  e o cátion  $\text{NH}_4^+$ , uma vez que, esses cátions são responsáveis por equilibrar a carga da estrutura zeolítica. Desse modo, após o processo de troca iônica, a zeólita encontra-se em seu estado amoniacal ( $\text{NH}_4^+$  - Zeólita), sendo necessário realizar posteriormente o tratamento térmico. Após degradação térmica, o cátion  $\text{NH}_4^+$  se decompõe em  $\text{NH}_3(\text{g})$ , transformando a estrutura da zeólita em sua forma protonada (H - Zeólita), pois deixa um próton ( $\text{H}^+$ ) ligado à sua estrutura e, conseqüentemente, a superfície da zeólita se torna ácida (Caldeira, 2011). A Figura 4 esquematiza detalhadamente esse processo de troca iônica em zeólitas.



### 3.6.2 Processo de adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido tendem a aderir em uma superfície sólida (Melo, 2009; Pimentel, 2018). Dessa forma, a adsorção consiste em uma transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas se concentram na superfície de certos sólidos, separando-as dos demais componentes dessas soluções (Grana, 2009). Sendo assim, o processo de adsorção tem o objetivo de reter seletivamente as espécies contidas na fase líquida de maneira a purificar o líquido em estudo. A fase líquida é denominada de adsorbato, enquanto que a fase sólida é chamada de adsorvente (Balbino, 2017; Milhomem, 2018; Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984; Spinelli, 2005). A Figura 5 ilustra como ocorre esse processo.

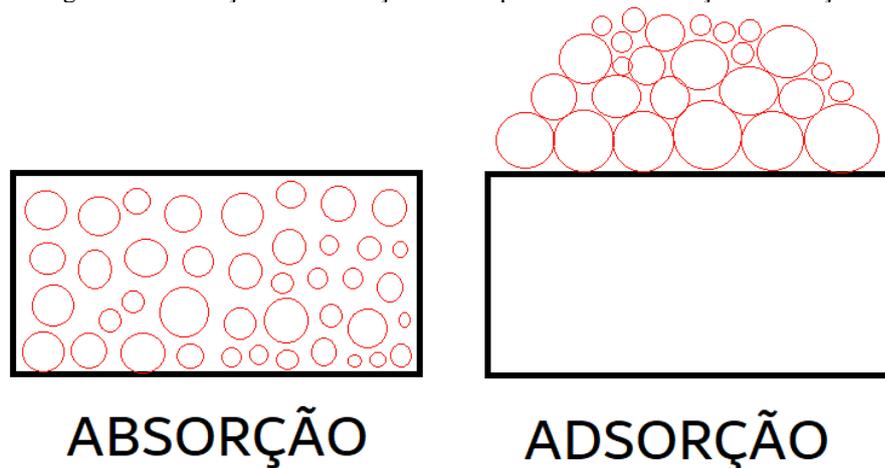
Figura 5 – Demonstração do processo de adsorção.



Fonte: Rodrigues (2019).

O processo de adsorção se diferencia do processo de absorção, uma vez que, na absorção, as moléculas estão uniformemente misturadas até a escala molecular, ou seja, na absorção, uma substância penetra na outra. Enquanto que, na adsorção, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas retidas à superfície de outra substância (Grana, 2009). A Figura 6 simboliza a diferença entre esses dois processos.

Figura 6 – Ilustração da diferença entre os processos de absorção e adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A adsorção pode ser classificada em adsorção física ou química de acordo com a intensidade da força das ligações adsorbato-adsorvente (Balbino, 2017; Castellan, 1995; Illi, 2016; Ribas, 2016; Rosa, 2023). A adsorção física, também chamada de fisiossorção, ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorbato, em que acontece o fenômeno de condensação ou atração por forças do tipo van der Waals (Grana, 2009), que são consideradas forças relativamente fracas e, portanto, o processo pode ser facilmente revertido. Nesse tipo de adsorção, as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada (Adamson; Gast, 1997; Iupac, 1985; Melo, 2009; Nascimento *et al.*, 2014).

Enquanto que a adsorção química, também nomeada de quimiossorção, acontece através da formação de ligações químicas (iônicas ou covalentes polares) entre o adsorbato e um

componente da superfície sólida do adsorvente (Balbino, 2017). Durante esse processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, dessa forma, o adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente, conseqüentemente, as moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos que, geralmente, envolvem apenas uma única camada (Iupac, 1985; Melo, 2009; Nascimento *et al.*, 2014).

Existe também o processo de dessorção que atua como o efeito inverso da adsorção, ou seja, é o processo no qual as moléculas deixam a camada de interface (Atkins; Paula, 2004). Logo, o processo de dessorção também deve ser favorável para o adsorvente ser reutilizado (Balbino, 2017).

Para o tratamento de água, o processo de adsorção vem se destacando como uma operação eficiente e de baixo custo que possui alta seletividade, como já mencionado, a nível molecular, e permite a separação de vários componentes contaminantes, sejam eles compostos orgânicos, óleos, corantes e vem se mostrando eficiente na remoção de metais pesados (Curbelo, 2002; Dhenkula *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2014; Ozcan; Ozcan, 2004; Silva, 2021).

As vantagens desse processo, quando comparado com os outros processos de remoção de contaminantes químicos das águas, são: a alta capacidade de reutilização do adsorvente, baixa quantidade de resíduo gerado e fácil recuperação dos metais (Balbino, 2017), além de apresentar um baixo consumo energético (Almeida, 2014). No entanto, o processo de adsorção pode ser afetado por alguns fatores, como, por exemplo, temperatura, pH da solução, tempo de contato, presença de óleos suspensos, presença de contaminantes dissolvidos, alta salinidade e concentração de metais pesados (Alcântara, 2020; Almeida, 2014; Hsu *et al.*, 2024; Khan *et al.*, 2023; Matos, 2020; Nascimento *et al.*, 2014; Rápó; Tonk, 2021).

### 3.6.3 Processo de sorção

A sorção é um processo físico-químico pelo qual uma substância (normalmente um gás ou líquido) se acumula em outra fase devido à ação de dois fenômenos simultâneos bastante distintos: o processo de adsorção e o processo de absorção. Dependendo do local de acúmulo, é feita a diferenciação entre esses fenômenos (Barros *et al.*, 2006).

Como já mencionado, a diferença entre esses dois processos está na maneira em que a concentração do soluto é atraída para o sorvente. Dessa forma, a adsorção consiste em reter as espécies apenas na superfície do material adsorvente, enquanto que no processo de absorção ocorre a interpenetração das espécies na outra fase. Entretanto, em alguns casos, ambos os

processos ocorrem simultaneamente e impossibilita a sua distinção, por esse motivo, utiliza-se o termo sorção (Stoll, 2013).

Sendo assim, o processo de sorção, frequentemente, é considerado como uma das abordagens mais simples e mais econômica para remover contaminantes de águas potáveis, superficiais e subterrâneas (Song *et al.*, 2024).

Além disso, esse processo pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido (Stoll, 2013).

### 3.7 MATERIAIS ADSORVENTES

A palavra adsorvente usualmente é utilizada para caracterizar um sólido que mantém o soluto na sua superfície através da ação de forças físicas (Fernandes, 2005). Contudo, para um material sólido ser considerado adsorvente é necessário que ele possua poros com elevada área superficial específica. Além disso, o processo de adsorção também depende da relação entre o tamanho da molécula adsorvida e sua facilidade de acessar a parte interior das estruturas, uma vez que, apenas moléculas cujo diâmetro é inferior ao diâmetro do poro serão sorvidas (François, 2015). De acordo com Matos (2015), quanto maior for a área superficial de contato, maior será a quantidade de material adsorvido. Sendo assim, os sólidos que tem grandes áreas de superfície interna é que têm maior probabilidade de serem utilizados como adsorventes (Grana, 2009).

Existe uma gama de materiais que estão sendo amplamente utilizados como adsorventes, dentre eles destacam-se: alumina ativada, argila ativada, bauxita, carvão ativado, adsorventes poliméricos, sílica-gel, terra de Fuller, zeólitas (Alsulaili; Elsayed; Refaie, 2023; Ferreira; Almeida; Coelho, 2020; Grana, 2009; Moraes, 2014; Pellenz *et al.*, 2023; Rodrigues, 2019; Sousa, 2015), nanotubos de carbono, alginato, quitosana, bentonita, vermiculita e hidróxidos duplos lamelares (Balbino, 2017; Pellenz *et al.*, 2023; Sousa, 2015). Materiais alternativos como resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais também estão sendo utilizados, tais como: sementes de mamão, sementes de maracujá, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, algas e microalgas (Almeida, 2014; Alsulaili; Elsayed; Refaie, 2023; Sousa, 2015). A Figura 7 mostra alguns desses materiais que podem ser usados como adsorventes.

Figura 7 – Materiais que são promissores para serem utilizados como adsorventes.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 3.8 ZEÓLITAS

As zeólitas foram descobertas em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Cronstedt, sendo consideradas como um novo tipo de mineral. Foi constatado que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido, dessa forma, a palavra "Zeolite" é derivada de duas palavras gregas "Zein" e "Lithos" que significa "Pedra que ferve" (Castro *et al.*, 2017; Rodrigues, 2019).

As zeólitas abrangem um número elevado de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais cristalinas bem definidas (Bráz, 2020; Câmara; Bianchin; Tubino, 2015). Existem cerca de 50 zeólitas naturais conhecidas e mais de 200 tipos de espécies sintetizadas em laboratórios (Castro *et al.*, 2017).

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, como, por exemplo, nas ocorrências hidrotermais, bem como pela alteração de rochas vulcânicas e camadas de cinzas pela reação com águas subterrâneas alcalinas (Indira; Abhitha, 2022). A exposição das diferentes condições de intempéries naturais, como chuva, ventos, umidade, variação brusca de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água, desgasta as rochas, com a formação de particulados depositados em uma depressão ou planície, conseqüentemente, esses fatores são determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas naturais (Câmara; Bianchin; Tubino, 2015; Fernandes, 2021). Contudo, nem sempre esses minerais estão em sua forma pura, podendo conter graus de impurezas, dessa forma, evitam-se utilizá-los em aplicações comerciais e industriais (Indira; Abhitha, 2022).

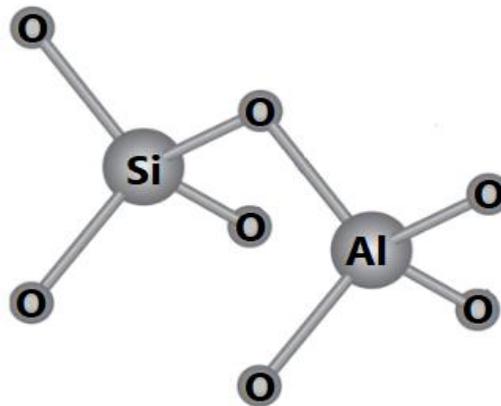
Por outro lado, as zeólitas sintéticas podem ser obtidas em laboratório em fases mais puras, através da cristalização de meios reacionais que contenham os elementos necessários à

construção da estrutura desejada (Fernandes, 2021), e apresentam algumas vantagens em relação as zeólitas naturais, tal como um maior volume de poros (Praipipat; Jangkorn; Ngamsurach, 2023), proporcionando a sua utilização como trocadores iônicos e adsorventes (Indira; Abhitha, 2022) e são amplamente usadas em diversas aplicações.

A nomenclatura desses minerais é obtida de acordo com procedimentos estabelecidos pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA). Sendo assim, as diferentes topologias, sejam elas naturais ou sintéticas, recebem códigos de três letras. Os tipos naturais mais comuns são a analcima (ANA), clinoptilolita (HEU), mordenita (MOR), chabazita (CHA), erionita (ERI) e phillipsita (PHI) e entre os tipos sintéticos mais conhecidos estão as zeólitas LTA (A), FAU (X, Y), MFI (ZSM-5) e MOR (mordenita). No entanto, os minerais sintéticos possuem maior aplicação industrial (Castro *et al.*, 2017).

As zeólitas, sejam elas naturais ou sintéticas, são minerais de aluminossilicatos cristalinos que apresentam estrutura tridimensional composta por tetraedros de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  conectados à quatro átomos de oxigênio (Fan *et al.*, 2023; Lee, Lin, Lin, 2022) que estão ligados entre si através dos canais interconectados formados pelo compartilhamento de seus oxigênios (Kiwaan *et al.*, 2021). A Figura 8 esquematiza a estrutura desses materiais.

Figura 8 – Representação estrutural das unidades primárias das zeólitas.



Fonte: Adaptado de Braga e Morgon (2007).

Contudo, sua estrutura é carregada negativamente e, para obter a neutralidade das cargas, suas cavidades possuem cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos que são permutáveis em seus microporos. Sendo assim, a movimentação desses cátions concede as zeólitas a possibilidade de troca iônica (Castro *et al.*, 2017; Fujii *et al.*, 2022).

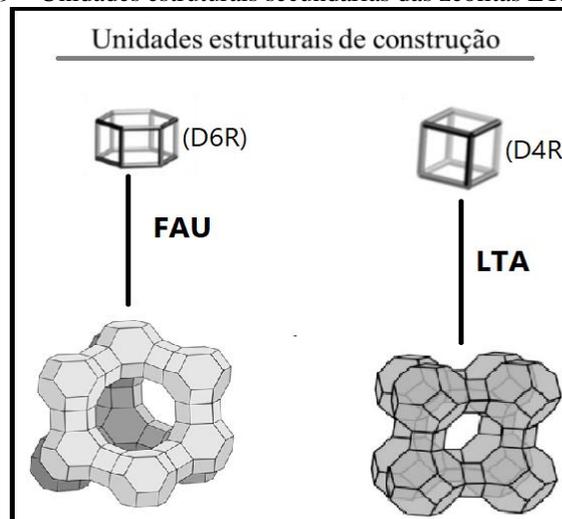
Além disso, esses materiais são hidratados para formar uma estrutura microporosa (Kovo *et al.*, 2023) e apresentam poros uniformes de dimensões moleculares que permitem a

transferência de espécies entre os espaços intercristalinos (Indira; Abhitha, 2022; Lee, Lin, Lin, 2022) e sua estrutura microporosa lhe fornece uma superfície interna bem maior que sua superfície externa (Câmara; Bianchin; Tubino, 2015). No entanto, para fins de adsorção, através do processo de secagem, a água que ocupa seus canais pode ser reversivelmente removida sem modificar a estrutura cristalina (Jubouri *et al.*, 2023).

As zeólitas podem ser representadas pela seguinte fórmula química geral:  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$ , na qual o “M” representa o cátion de balanceamento de carga e “n” é a valência do cátion. Por sua vez, “m” expressa o número de mols de água e a soma “x+y” simboliza o número total de tetraedros na célula unitária (Câmara; Bianchin; Tubino, 2015; Castro *et al.*, 2017).

A disposição dos tetraedros  $[SiO_4]^{4-}$  e  $[AlO_4]^{5-}$  de forma espacial constrói uma rede cristalina definida por unidades secundárias de construção (SBU, “*Secondary Building Units*”), que são responsáveis por formar as estruturas poliédricas das zeólitas, em que, os diferentes arranjos dos poliedros originam uma variedade de materiais (Caldeira, 2011). A Figura 9 mostra as unidades secundárias para a formação das zeólitas LTA e FAU.

Figura 9 – Unidades estruturais secundárias das zeólitas LTA e FAU.



Fonte: Adaptado de Masoudian, Sadighi e Ali (2013).

As zeólitas possuem excelentes propriedades físicas, tais como: alta estabilidade, estrutura de cristalinidade, sistema de poros bem definidos, boa seletividade de forma (Rocha *et al.*, 2023), boa capacidade de hidratação, baixa densidade e capacidade de troca catiônica (Lee, Lin, Lin, 2022). Por esse motivo, são amplamente usadas em aplicações industriais na área de catálise, adsorção e troca iônica (Indira; Abhitha, 2022). Sendo utilizadas em indústrias petroquímicas como catalisadores sólidos para oxidações, reduções, hidrogenações,

conversão de hidrocarbonetos e uma variedade de reações orgânicas (Latschka *et al.*, 2023). Também são usadas como adsorventes no tratamento de água para remoção de contaminantes perigosos, purificação e separação de gases. Além disso, tem mostrado aplicações promissoras em outros campos, como, por exemplo, biotecnologia, medicina, energia renovável, melhoria ambiental e na agricultura (Gómez *et al.*, 2022), sendo empregada para endurecer o betume e estabilizar o solo (Lee, Lin, Lin, 2022), além de possuir grande potencial no campo de desenvolvimento de baterias (Ding *et al.*, 2022).

Conseqüentemente, quando são colocados em contato com os efluentes contaminados, apresentam grande potencial de adsorção de metais, incluindo os metais que contribui para a dureza de águas industriais, uma vez que, possuem canais que permite o armazenamento desses íons em sua estrutura, logo, diminui a dureza e as impurezas presentes nos efluentes (Henauth, Silva, Soares, 2021).

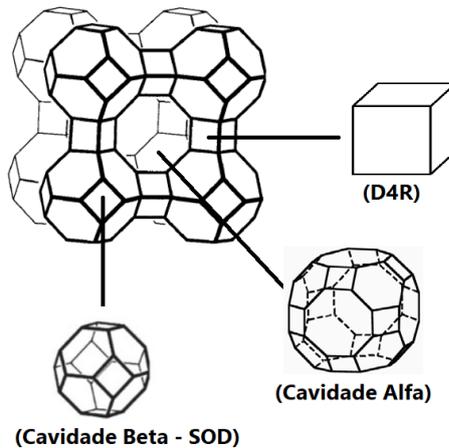
Embora a maioria das zeólitas possuam direcionadores estruturais orgânicos que pode causar problemas adversos, tais como: alto custo de produção, contaminação de águas residuais, poluição do ar decorrente da decomposição térmica, deposição de coque sobre o catalisador, calcinação ineficiente e alteração da razão Si/Al, conseqüentemente, resultando na alteração de suas propriedades (Caldeira, 2011; Schmitz, 2019). As zeólitas LTA e FAU são ausentes de direcionador orgânico, o que proporciona a síntese de materiais “verdes”, tornando o processo economicamente viável, de fácil obtenção e ambientalmente correto. Além disso, possibilita a recuperação e reutilização desses adsorventes.

### 3.8.1 Zeólita LTA

Conhecida como Linde Tipo A (LTA) ou NaA, é um tipo de zeólita sintética que possui a seguinte fórmula química:  $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8 [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ , logo sua razão Si/Al é entre 0,95 e 1,05 (Indira; Abhitha, 2022). Sua estrutura tridimensional é formada por tetraedros alternados de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  que formam uma estrutura cúbica (D4R) de oito gaiolas alfa (supergaiolas) e oito gaiolas beta da topologia sodalita (Belviso *et al.*, 2024; Dickson *et al.*, 2023), conforme mostrado na Figura 10.

Além disso, sua estrutura é composta por cátions extra-framework (normalmente  $\text{Na}^+$ ) localizados nas gaiolas para equilibrar a carga líquida negativa causada pela substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  (Dickson *et al.*, 2023). No entanto, o íon sódio pode ser substituído por outros íons, tais como: cálcio (Ca-LTA) e potássio (K-LTA) (Indira; Abhitha, 2022).

Figura 10 – Representação tridimensional da estrutura da zeólita LTA.



Fonte: Adaptado de Silva (2023).

Esses materiais também são chamados de 4A devido ao tamanho da abertura de seus poros ser de  $4\text{\AA}$  (0,4 nm). Conseqüentemente, quando ocorre a substituição do íon sódio por outros íons também modifica o tamanho de seus poros, por exemplo, o Ca-LTA apresenta tamanho de poro de  $5\text{\AA}$  (0,5 nm), enquanto que o K-LTA tem  $3\text{\AA}$  (0,3 nm), dessa forma, são denominados 5A e 3A, respectivamente (Indira; Abhitha, 2022).

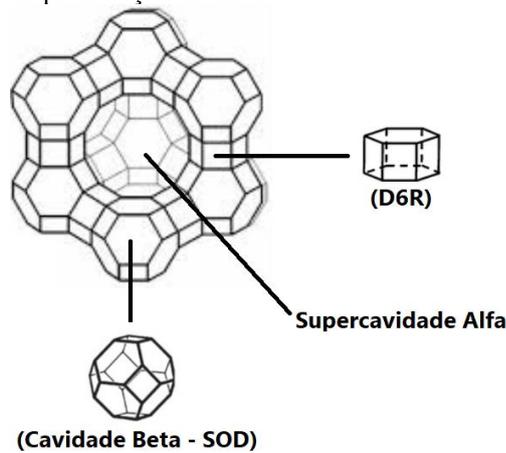
A síntese da zeólita NaA geralmente segue o procedimento de hidrogel de aluminossilicato, na qual utiliza os reagentes comerciais silicato de sódio e aluminato de sódio. Também já foi relatado a obtenção desses materiais através de outras fontes de silício e alumínio, tais como: argilominerais, cinzas volantes de carvão, lodo industrial (Praipipat; Jangkorn; Ngamsurach, 2023), casca de arroz, vidro, sucata de alumínio, rocha residual de opala, pó de brita, cinza de bagaço de cana de açúcar e resíduo de porcelanato. No entanto, alguns fatores como temperatura, duração da cristalização, pH, ordem de mistura e a matéria-prima usada influenciam na síntese da zeólita (Indira; Abhitha, 2022).

As zeólitas LTA possuem grande capacidade de troca catiônica, grande número de sítios ácidos, possui significativa absorção e excelente capacidade de retenção de água em seus canais livres (Munguti; Dejene; Muthee, 2023). Além disso, possui forte estabilidade térmica e grande área de superfície específica. Essas propriedades tornam esses materiais adsorventes industriais ideais (Li *et al.*, 2023), especialmente, para a adsorção de metais pesados (Praipipat; Jangkorn; Ngamsurach, 2023). Esses materiais também são amplamente aplicados na purificação de água, captura de dióxido de carbono, catálise e aplicações antibacterianas (Indira; Abhitha, 2022).

### 3.8.2 Zeólita FAU Y

A zeólita FAU Y foi descoberta em 1964, juntamente com a zeólita FAU X, pertencentes à família faujasita, por isso a codificação FAU (Latschka *et al.*, 2023), apresenta uma complexa rede de microporos conectada internamente, esses poros são formados por 12 átomos de silício ou alumínio que se unem através de átomos de oxigênio e formam uma estrutura tetraédrica, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 – Representação tridimensional da estrutura da zeólita FAU.



Fonte: Adaptado de Viana (2017).

Os poros dessa estrutura possuem diâmetro médio de 7,4 Å (Gandhi; Bandyopadhyay; Soni, 2021) e apresenta um parâmetro de cela unitária que varia entre 24,18 e 25,00 Å, dependendo da razão Si/Al (Barsi, 2017).

Esse material apresenta uma razão Si/Al baixa proporcionando grande capacidade de troca iônica, o que lhe confere em elevado número de cátions de compensação presentes em sua estrutura, além disso, sua estrutura porosa com canais e cavidades interconectadas permite a passagem seletiva de compostos maiores (Santos; Oliveira, 2013).

Uma propriedade importante é que a zeólita FAU Y pode se tornar ultraestável por desaluminação, no qual ocorre o processo de remoção dos átomos de Al da estrutura, contudo, a estrutura cristalina ainda é preservada (Latschka *et al.*, 2023). Também tem alta área superficial específica, acidez intrínseca e excelente estabilidade térmica e hidrotérmica (Choo *et al.*, 2022).

Dessa forma, é amplamente usada como adsorvente, trocadores iônicos e na área de catálise (Jubouri *et al.*, 2023), também é comumente empregada como suporte poroso para a dessulfurização por adsorção (Zhang *et al.*, 2023) e no refino de petróleo e na indústria petroquímica (Gandhi; Bandyopadhyay; Soni, 2021).

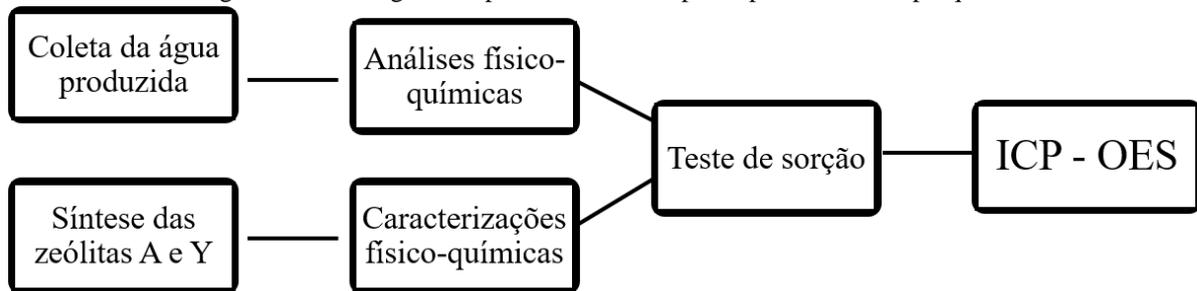
As zeólitas também podem ser desenvolvidas através de matérias-primas naturais empregadas em suas sínteses, como, por exemplo, as argilas naturais: diatomito, caulinita e outros argilominerais (Santos; Oliveira, 2013). Consequentemente, os materiais sintetizados pelas argilas naturais também podem ser aplicados como adsorventes, catalisadores e aditivos para tratamento de águas residuais (Gandhi; Bandyopadhyay; Soni, 2021).

Sendo assim, os materiais zeolíticos têm sido largamente utilizados como adsorventes em processos de separação e purificação de gás (Santos; Oliveira, 2013). Também são usados na área de catálise cuja principal aplicação é no craqueamento catalítico (Latschka *et al.*, 2023). Além de ser altamente usado para a remoção de metais pesados em águas residuais (Chen *et al.*, 2023).

## 4 METODOLOGIA

Nessa sessão serão apresentadas as etapas da metodologia usada durante todo o trabalho. Ela está dividida em: coleta das amostras de água produzida, análises físico-químicas da AP, sínteses e caracterizações das zeólitas (LTA e FAU Y) e os testes de sorção, como esquematizado na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma representando as etapas experimentais da pesquisa.

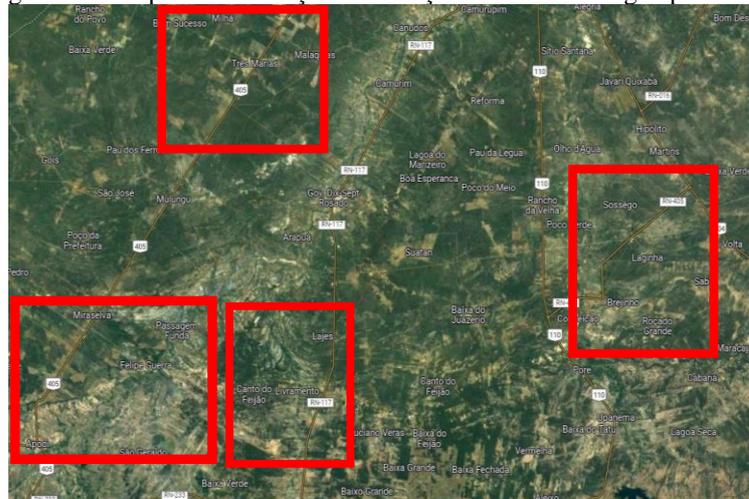


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 4.1 COLETA DAS AMOSTRAS

As coletas foram realizadas baseadas em métodos descritos pelo American Public Health Association (Apha, 2017). Para isso, foram selecionadas quatro estações de tratamento de água produzida (ETAP) localizadas em municípios do Rio Grande do Norte, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Mapa da localização das estações de coleta da água produzida.



Fonte: Adaptado do Google Maps (2024).

As extrações da AP foram feitas dois dias seguidos, sendo que, em cada dia foram visitadas duas ETAP e coletadas duas amostras, sendo estas, referentes à entrada e saída de cada ETAP.

Como as amostras foram cedidas pela empresa PetroReconcavo, para não comprometer a localização das estações de tratamento, foram utilizados os seguintes códigos: EA, SA, EB, SB, EC, SC, ED e SD, referindo-se, respectivamente, à: Entrada da Amostra A, Saída da Amostra A, Entrada da Amostra B, Saída da Amostra B, Entrada da Amostra C, Saída da Amostra C, Entrada da Amostra D e Saída da Amostra D.

As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de vidro âmbar de 1 litro, previamente lavados, secos e etiquetados com o nome de cada estação analisada. Contudo, antes de guardar as amostras de AP, ocorreu a ambientação do recipiente, sendo assim, cada frasco foi preenchido e esvaziado três vezes com a amostra de água da ETAP pré determinada e, posteriormente, ocorreu o acondicionamento do líquido característico de cada reservatório.

Após coletadas, as amostras de água devidamente identificadas foram colocadas em uma caixa térmica para preservar a temperatura original e conservar as amostras para as análises físico-químicas primordiais, uma vez que, o tempo de transporte da primeira coleta para a chegada ao laboratório durou cerca de 7h enquanto que o tempo de transporte da segunda coleta durou aproximadamente 3h.

Logo, ao final das coletas, os líquidos foram levados para a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), onde foram submetidos às primeiras análises de pH, temperatura e condutividade no laboratório de eletroquímica e química analítica (LEQA).

Posteriormente, foi separado 100 mL de cada amostra de água produzida e acidificadas com ácido nítrico concentrado, para que o pH ficasse menor que 2, armazenadas em frascos âmbar, de aproximadamente 120 mL, previamente lavados, secos e etiquetados com o código referente de cada ETAP e enviadas para análise de metais.

Por fim, os líquidos foram refrigerados para realização das outras análises.

#### 4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA

As propriedades físico-químicas da AP foram determinadas utilizando metodologias padrões prescritas no Standart Methods (Apha, 2017), nos seguintes laboratórios: Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM), Laboratório de Análises Magnéticas e Óptica (LAMOp) e no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA), localizados na

UERN e no Laboratório de Análises Físico-Químicas da UFRN (LABPROBIO), localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

#### 4.2.1 *pH*

A análise de pH foi realizada pelo método descrito no Standart Methods (APHA – 4500 - H<sup>+</sup>), dessa forma, foi utilizado um pHmetro digital TEC-2 mp da marca TECNAL. Para calibrar o equipamento foram utilizados padrões com pH 4,0 e pH 7,0 em temperatura ambiente.

#### 4.2.2 *Condutividade*

A análise de condutividade foi realizada pelo método descrito no Standart Methods (APHA - 2510 A, B), sendo assim, foi utilizado um condutivímetro da marca HANNA INSTRUMENTS modelo EDGE. Para calibrar o equipamento foi utilizado o padrão com 12,9 mS/cm em temperatura ambiente.

#### 4.2.3 *Temperatura*

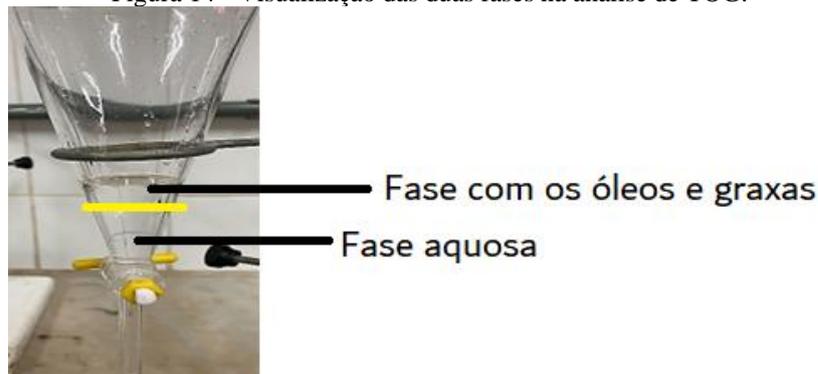
A análise de temperatura foi realizada simultaneamente com a análise de condutividade, na qual foi utilizado o equipamento da marca HANNA INSTRUMENTS modelo EDGE.

#### 4.2.4 *Teor de Óleos e Graxas (TOG)*

A análise de TOG foi realizada a partir da técnica de extração líquido/líquido seguido de gravimetria, conforme estabelecido no Standart Methods (APHA – 5520 A, D).

Inicialmente, o béquer usado para coletar as amostras foi lavado, seco em estufa e pesado (utilizando luvas para evitar a interferência de outros fatores) para obter sua massa. Em um funil de decantação de 250 mL, foi colocado 10 mL da amostra de AP mais 10 mL de hexano. Esperou-se cerca de 15 minutos até que fosse possível observar a presença de duas fases no funil, como mostra a Figura 14. Posteriormente, a parte em que estava os óleos e graxas foi separada da fase aquosa e levada para estufa a 100°C e, logo após a evaporação do hexano, o béquer contendo o material foi pesado.

Figura 14 - Visualização das duas fases na análise de TOG.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O cálculo de TOG foi realizado usando a Eq. (1):

$$TOG (mg/L) = \frac{(Mf - Mi) \times 1000}{V(L)} \quad (1)$$

Onde:  $M_f$  = Massa final do béquer, em gramas.

$M_i$  = Massa inicial do béquer, em gramas.

$V$  = Volume da amostra.

#### 4.2.5 Determinação de Cloreto – Método de Mohr

Essa análise foi realizada via processo de volumetria de precipitação, conforme procedimento descrito no Standart Methods (APHA – 4500 –  $Cl^-$  A, B).

Antes de começar a análise, foi feito o teste do branco. Consecutivamente, adicionou-se 10 mL da AP e 100 mL de água miliQ em um Erlenmeyer, em seguida, foi acrescentado 15 gotas do indicador cromato de potássio e, posteriormente, iniciou-se a titulação com a solução padronizada de nitrato de prata 0,1 N. Dessa forma, foi possível verificar que a titulação terminou quando a solução mudou a sua coloração de amarelo claro para um tom cor de telha oriundo do precipitado de cromato de prata ( $Ag_2CrO_4$ ). O cálculo do teor de cloreto foi realizado usando a Eq. (2):

$$Cl^- (mg/L) = \frac{(V_g - V_b) \times f_{Cl^-} \times 1000}{V_a} \quad (2)$$

Onde:  $V_g$  = Volume gasto de  $AgNO_3$  na titulação da amostra, em mL.

$V_b$  = Volume do branco, em mL.

$V_a$  = Volume da amostra, em mL.

$f_{Cl^-}$  = Normalidade  $AgNO_3 \times Eq\ Cl^-$

Em que,  $Eq\ Cl^- = \frac{MM}{K}$

Onde: Eq Cl<sup>-</sup> = Equivalente-grama do cloreto.

MM = Massa molar do cloreto.

K = Módulo de valência.

#### 4.2.6 Salinidade

A análise de salinidade foi determinada, de acordo com o Standart Methods (APHA – 2520), a partir do volume de cloreto na amostra. Para isso, foi utilizada a Eq. (3):

$$NaCl\ (mg/L) = 1,648 \times Cl^- \quad (3)$$

Onde: Cl<sup>-</sup> = Valor de cloreto em mg/L.

#### 4.2.7 Sólidos totais

A análise de sólidos totais foi realizada pelo método descrito no Standart Methods (APHA - 2540 A, C, E), em que, inicialmente, os cadinhos foram lavados e secos em estufa à 100°C por 2 horas. Posteriormente, os cadinhos foram colocados em um dessecador para resfriar a temperatura ambiente evitando o contato com o ar para não absorver umidade. Em seguida, utilizando uma pinça para transferência dos cadinhos, eles foram pesados em balança analítica e, sem nenhum contato manual, foi adicionado em seu interior 25 mL da amostra a ser analisada. Posteriormente, com o auxílio de uma pinça, os cadinhos foram transferidos novamente para a estufa à 105°C durante 24 h para que ocorresse a completa evaporação do líquido. Logo, sem nenhum contato manual, os cadinhos foram levados para o dessecador e foram resfriados a temperatura ambiente sem contato com o ar. Por fim, os cadinhos foram pesados na balança analítica e a massa foi anotada. O cálculo de sólidos totais foi realizado usando a Eq. (4):

$$ST\ (mg/L) = \frac{(Mc - Me) \times 1000}{V\ amostra\ (L)} \quad (4)$$

Onde: Mc = Massa, em gramas, do cadinho vazio.

Me = Massa, em gramas, do cadinho após evaporação da água.

#### 4.2.8 Determinação da Dureza Total

Essa análise foi realizada via processo de volumetria de complexação, conforme estabelecido pelo Standart Methods (APHA - 2340 A, C). Em que foi adicionado em um erlenmeyer 10 mL da amostra e 100 mL de água destilada, em seguida, foi acrescentado 2 mL de trietanolamina 1:4 e verificou-se o pH da solução com papel tornassol, como o mesmo estava entre 8 e 9, foi necessário adicionar 10 mL da solução tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e, por fim, foi acrescentado o indicador negro de eriocromo T. Na bureta foi colocado o EDTA 0,01 mol/L previamente padronizado e foi possível verificar que a titulação chegou ao fim quando a solução mudou a sua coloração de rosa para azul. O cálculo de dureza foi realizado usando a Eq. (5):

$$DT \text{ (mg/L)} = \frac{V_{\text{gasto de EDTA (mL)}} \times f_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{V_{\text{amostra (mL)}}} \quad (5)$$

Onde:  $f_{\text{CaCO}_3}$  = molaridade do EDTA x MM  $\text{CaCO}_3$ .

#### 4.2.9 Determinação do Cálcio

Essa análise foi realizada via processo de volumetria de complexação, conforme estabelecido pelo Standart Methods (APHA – 3500 - Ca). Em que foi adicionado em um erlenmeyer 10 mL da amostra e 100 mL de água destilada, em seguida, acrescentou-se 2 mL de trietanolamina 1:4 e 3 mL de hidróxido de sódio 2 N, posteriormente, foi verificado o pH da solução com papel indicador, que se encontrava acima de 12, e, por fim, o indicador calcon foi inserido. Na bureta introduziu o EDTA 0,01 mol/L previamente padronizado e verificou-se que a titulação chegou ao fim quando a solução mudou a sua coloração de rosa para azul. O cálculo da determinação de cálcio foi realizado usando a Eq. (6):

$$Ca \text{ (mg/L)} = \frac{V_{\text{gasto de EDTA (mL)}} \times f_{\text{Ca}} \times 1000}{V_{\text{amostra (mL)}}} \quad (6)$$

Onde:  $f_{\text{Ca}}$  = molaridade do EDTA x MM Ca.

#### 4.2.10 Determinação do Magnésio

O magnésio foi determinado, de acordo com o procedimento descrito pelo Standart Methods (APHA – 3500 - Mg), através da diferença de volume gasto de EDTA na determinação

da dureza total pelo volume de EDTA gasto na determinação do cálcio. Para isso, utilizou-se a Eq. (7):

$$Mg \text{ (mg/L)} = \frac{(V_{\text{gasto de EDTA na DT (mL)}} - V_{\text{gasto de EDTA no Ca (mL)}}) \times f_{Mg} \times 1000}{V_{\text{amostra (mL)}}} \quad (7)$$

Onde:  $f_{Mg}$  = molaridade do EDTA x MM Mg.

#### 4.2.11 Alcalinidade

O método empregado na determinação da alcalinidade foi o volumétrico com detecção potenciométrica, conforme estabelecido pelo Standart Methods (APHA - 2320).

Sendo assim, tanto a alcalinidade total, como a alcalinidade parcial, foi determinada por potenciometria através de titulação com a solução padronizada de  $H_2SO_4$  0,05 mol/L. Para isso foi usado o pHmetro digital mPA210 da marca MS TECNOPON previamente calibrado com os padrões pH 4,0 e pH 7,0 em temperatura ambiente.

Essa análise consistiu em adicionar 2 mL da amostra em um béquer e avolumar com 50 mL de água destilada, em seguida, foi colocada a barra magnética dentro do béquer, posteriormente, o eletrodo foi retirado da solução de KCl, lavado com água destilada, seco com papel toalha e inserido no béquer contendo a amostra, de maneira que a extremidade ficasse acima da barra magnética.

Logo, deu-se início a agitação magnética em que foi possível verificar o pH das amostras, que se encontravam entre 6 e 8, conseqüentemente, foi necessário adicionar à solução padronizada de ácido sulfúrico 0,05 M até alcançar o pH próximo à 5,75. Foi anotado o primeiro valor gasto na titulação, no qual foi nomeado  $V_1$ , em seguida, continuou-se adicionando a solução padronizada de ácido sulfúrico até alcançar o pH próximo à 4,3, dessa forma, o valor total gasto na titulação foi anotado e nomeado  $V_2$ . Por fim, o eletrodo foi retirado da amostra, lavado com água destilada, seco com papel toalha e colocado novamente dentro da solução de KCl. O cálculo de alcalinidade parcial foi realizado usando a Eq. (8):

$$CaCO_3 \text{ (mg/L)} = \frac{V_1 \times \text{molaridade } H_2SO_4 \times 10000}{V_{\text{amostra (mL)}}} \quad (8)$$

Onde:  $V_1$  é o volume, em mL, de  $H_2SO_4$  gasto na titulação até alcançar o pH próximo à 5,75.

O cálculo de alcalinidade total foi realizado usando a Eq. (9):

$$\text{CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = \frac{V_2 \times \text{molaridade H}_2\text{SO}_4 \times 10000}{V_{\text{amostra}} \text{ (mL)}} \quad (9)$$

Onde:  $V_2$  é o volume total, em mL, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gasto na titulação até alcançar o pH próximo à 4,3.

#### 4.2.12 Determinação do teor de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

As análises de COT e NT foram realizadas com base na metodologia determinada pelo Standart Methods, sendo APHA - 5310 para os resultados de COT e APHA - 4500 para os resultados de NT. Dessa forma, através dessa análise foi possível verificar a quantidade de Carbono e Nitrogênio presente em cada amostra de AP.

Foi utilizado um equipamento da Shimadzu modelo TOC-LCSH, no entanto, devido a sua elevada salinidade, foi necessário diluir as amostras em até 250 vezes e filtrá-las em bomba à vácuo usando papel de filtro millipore.

Esse método consiste em injetar automaticamente, exatamente, 20  $\mu\text{L}$  da amostra em um tubo de combustão a 720°C na presença de gás  $\text{N}_2$ . Para isso, foram construídas curvas de calibração utilizando a solução padrão de biftalato de potássio (Sigma-Aldrich) para a determinação de COT e o nitrato de sódio para a determinação de NT. Sendo assim, os resultados são gerados, em ppm, conforme a curva criada com os padrões analíticos.

#### 4.2.13 Determinação de Metais

A determinação de metais ocorreu através do método APHA - 3120 estabelecido pelo Standart Methods. Para isso, foi usado o equipamento ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial e detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Através dessa análise foi possível verificar a quantidade de metais presente em cada amostra de AP.

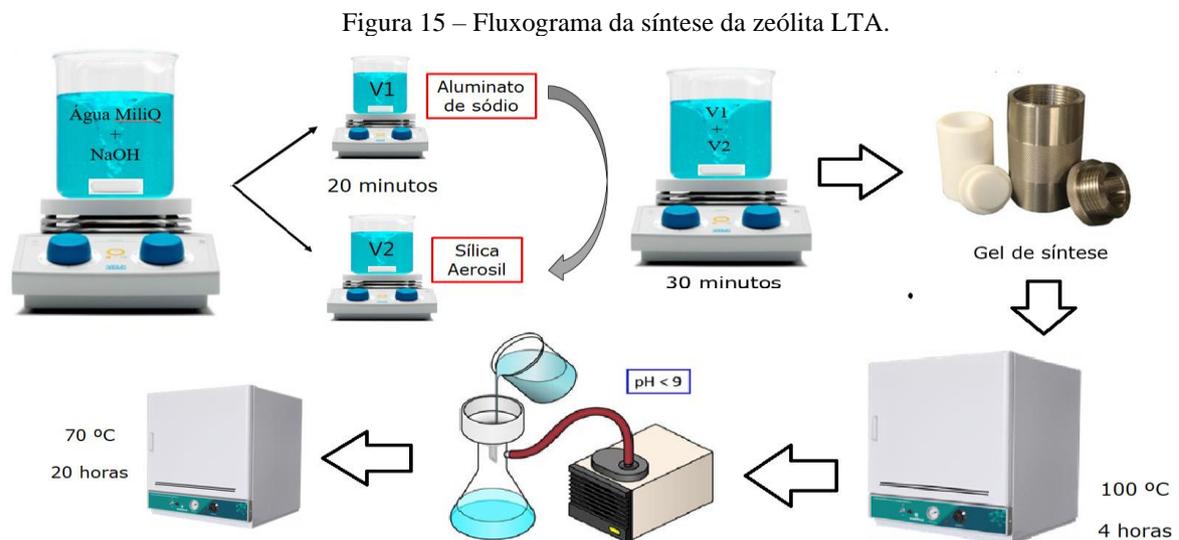
O argônio comercial foi usado para purgar a óptica e produzir a geração do plasma, sendo utilizado também como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução da amostra, foi utilizado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra era bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa (iTeva – Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável.

Contudo, antes de iniciar a análise, as amostras foram submetidas ao processo de acidificação, para que a concentração dos metais se mantivesse a mesma até que fosse realizada a análise, assim sendo, foi gotejado o ácido nítrico concentrado até que o pH permanecesse menor que 2. Conseqüentemente, os parâmetros instrumentais foram otimizados em função da robustez do plasma para soluções aquosas acidificadas.

### 4.3 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

#### 4.3.1 Síntese da Zeólita LTA

A zeólita LTA foi sintetizada através do procedimento IZA, com razão Si/Al = 1, no qual ocorreu o preparo de uma solução de hidróxido de sódio (3,86 g de NaOH + 80 g de H<sub>2</sub>O). Após completa dissolução, a solução foi dividida em duas frações de volumes iguais (V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>). Posteriormente, foi acrescentado 4,64 g de aluminato de sódio na solução V<sub>1</sub> e 3 g de sílica aerosil na solução V<sub>2</sub>, deixou-se as soluções em agitação por 30 minutos com os recipientes tampados até que as soluções ficassem límpidas. Após a formação do gel, a solução V<sub>1</sub> foi adicionada na solução V<sub>2</sub> e a mistura permaneceu em agitação por 30 minutos. Decorrido o tempo necessário, a mistura foi colocada em uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e levado para a estufa onde ocorreu, em modo estático, o processo de cristalização à 100°C por 4 h. Por fim, o material foi lavado com água destilada, filtrado em bomba à vácuo até a água de lavagem atingir o pH menor que 9 e seco em estufa à 70°C por 20 h, como demonstrado na Figura 15. Esse material foi codificado como ZA – 2S.

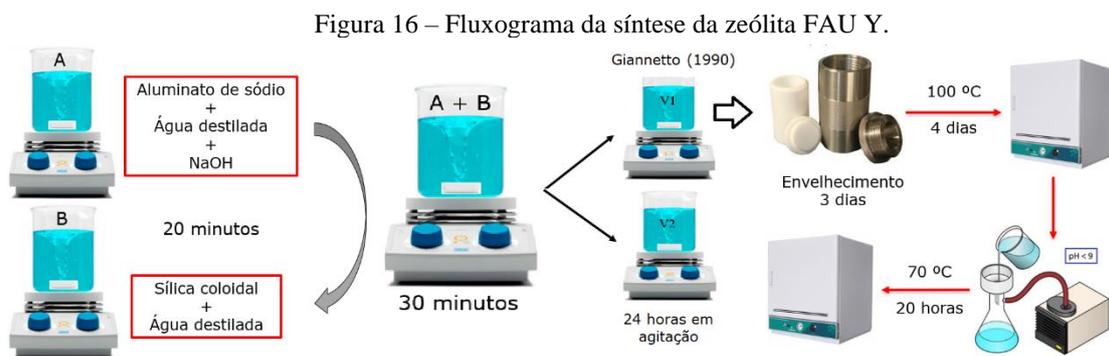


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 4.3.2 Síntese das Zeólitas FAU Y

A obtenção das zeólitas FAU Y, com razão Si/Al = 5, ocorreu através de duas sínteses distintas.

A primeira foi de acordo com a metodologia proposta por Giannetto em que foi preparada uma solução A cujo 2,54 g de aluminato de sódio foi dissolvido em uma solução de hidróxido de sódio (3,43 g de NaOH + 20,57 g de H<sub>2</sub>O). Em seguida, foi preparada uma solução B contendo 21,43 g de SiO<sub>2</sub> + 7,71 g de H<sub>2</sub>O. Após deixar as duas soluções em agitação por 30 minutos com os recipientes tampados até que as soluções ficassem límpidas, a solução A foi adicionada na solução B e a mistura permaneceu em agitação por 30 minutos. Logo, dividiu-se a mistura em duas frações de volumes iguais (V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>), a solução V<sub>1</sub> foi colocada em uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e deixada em cima da bancada para envelhecer a temperatura ambiente durante 3 dias. Posteriormente, foi levado para a estufa onde ocorreu, em modo estático, o processo de cristalização à 100°C por 4 dias. Por fim, o material foi lavado com água destilada, filtrado em bomba à vácuo até a água de lavagem atingir o pH menor que 9 e seco em estufa à 70°C por 20 h, como mostrado na Figura 16. Esse material foi codificado como ZY – E.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A segunda metodologia consistiu em utilizar os mesmos procedimentos, contudo, ao invés de deixar o gel envelhecendo na bancada por 3 dias, pegou-se a solução V<sub>2</sub> e deixou-a em agitação por 24 h e, posteriormente, foi colocada em uma autoclave de teflon revestida com aço inoxidável e levada para a estufa onde ocorreu o processo de cristalização à 100°C por 24 h. Por fim, o material foi lavado com água destilada, filtrado em bomba à vácuo até a água de

lavagem atingir o pH menor que 9 e seco em estufa à 70°C por 20 h, como demonstrado na Figura 17. Esse material foi codificado como ZY – 24h.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS OBTIDAS

As zeólitas foram submetidas à algumas caracterizações físico-químicas em que foi possível determinar as suas propriedades estruturais, térmicas, texturais e morfológicas. Essas análises foram realizadas nos seguintes laboratórios: Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM), Laboratório de Microscopia Eletrônica (LAMEV) e Laboratório de Análises Magnéticas e Óptica (LAMOp), localizados na UERN, no Laboratório de Altas Pressões (LAP), localizado na Universidade Federal do Ceará (UFC) e no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL), localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

##### 4.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Essa técnica fornece as primeiras informações que evidenciam se o material desejado foi sintetizado com êxito, pois, é através dela que é emitido os picos característicos de cada material, portanto, essa análise é de fundamental importância para caracterização sempre que materiais sólidos são sintetizados.

A análise foi realizada no equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) utilizando um filtro de Ni, com corrente de 10 mA e voltagem de 30kV. Para isso, usou-se o método de pó, com faixa  $2\theta$  ( $3^\circ - 50^\circ$ ), passo de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 0,1 s.

#### 4.4.2 *Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA)*

A análise termogravimétrica (TGA) é o método que quantifica a variação na massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Sendo assim, a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura e a variação de massa (perda ou ganho) é registrada (Queiroz; Caldeira, 2022). A derivada da TGA (DTGA) é obtida matematicamente e permite visualizar melhor as perdas de massa (picos). Além disso, é possível perceber com mais eficiência onde o processo começa e termina (Teixeira, 2022).

O equipamento utilizado para essa análise foi a termobalança da Netzsch, modelo STA 447 F3 Jupiter, com leitura na faixa de temperatura entre 30°C e 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de nitrogênio de 60 mL/min, usando cadinho de alumina e aproximadamente 3 mg de amostra. Enquanto que a DTGA foi calculada usando software do próprio equipamento.

#### 4.4.3 *Fluorescência de Raios X (FRX)*

A técnica de fluorescência de raios X é baseada na irradiação de um feixe de raios X em uma amostra, conseqüentemente, os átomos dessa amostra geram raios X característicos que são emitidos da amostra. Esses raios X são conhecidos como "fluorescentes" e possuem comprimento de onda e energia que são característicos de cada elemento químico. Dessa forma, essa técnica permite que sejam realizadas análises qualitativas e semiquantitativas (Carvalho, 2019).

O equipamento utilizado foi o EDX-7000 da Shimadzu, equipado com tubo de Rh e feixe de 10 mm de diâmetro. Dessa forma, as amostras são colocadas em um suporte de polipropileno e as medidas são realizadas em atmosfera de ar para evitar interferências, com tempo de aquisição de 100s por canal analítico.

#### 4.4.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Essa análise foi realizada com o intuito de obter informações sobre a morfologia das zeólitas LTA e FAU Y. Dessa forma, vários locais das amostras foram examinados e, através de aproximações de até 50 kx, micrografias representativas destes locais foram registradas.

O equipamento utilizado para essa análise foi o TESCAN modelo MIRA 3. Para a realização da análise, inicialmente é fixada uma fita adesiva de carbono dupla face em porta

amostra do aparelho na qual a amostra é depositada sobre essa fita e submetida a metalização com uma fina camada de ouro para garantir uma boa resolução das imagens.

#### 4.4.5 *Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (77K)*

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio ( $N_2$ ), a temperatura constante de 77 K, permite determinar as seguintes propriedades texturais dos materiais: área específica, diâmetro e volume de poros e a distribuição do diâmetro de poros.

A análise foi realizada em um equipamento MICROMERITICS modelo ASAP 2020, dotado com bomba turbo-molecular e aplicação dos métodos: B.E.T. para calcular a área específica, o tplot foi aplicado para calcular os volumes e áreas microporosas e a área externa. Enquanto que a determinação do diâmetro e volume de poro foi através do Non-Local Density Functional Theory (NL-DFT) modelo Tarazona, baseado em um modelo de poro cilíndrico e implementado no software ASAP 2020 V4.02 MICROMERITICS, recomendado para diâmetros de poro na faixa de 0,35 - 100 nm.

Antes de iniciar as análises, as amostras foram degaseificadas, previamente, sob vácuo, a 300°C durante 10 horas. Posteriormente, dosificou-se as quantidades adequadas de nitrogênio para obter as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  em função da pressão relativa.

#### 4.4.6 *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier é realizada para adquirir o espectro da substância sob luz infravermelha, ou seja, através dessa técnica é possível identificar os grupos funcionais presentes na estrutura do material, em que o resultado é emitido na forma de bandas de absorção.

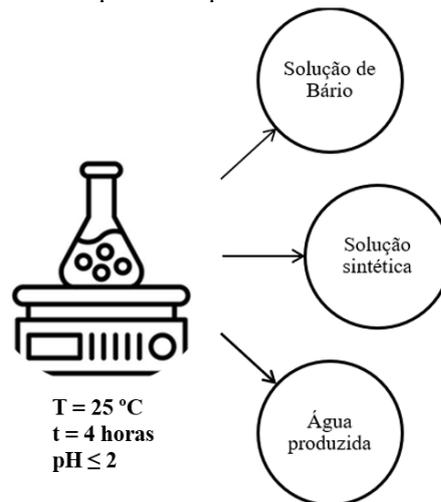
As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento Cary 630 da Agilent Technologies, esse espectrômetro possibilita tanto análises de sólidos como de líquidos. As amostras foram inseridas diretamente no espectrômetro. Os espectros de transmitância foram coletados no comprimento de onda na faixa de 650 - 4000  $cm^{-1}$ , com resolução espectral de 1  $cm^{-1}$  e 32 scans.

#### 4.5 TESTE DE SORÇÃO

As soluções sintéticas foram preparadas em um balão volumétrico de 250 mL, usando cloreto de bário, cloreto de cálcio, cloreto de sódio e cloreto de magnésio, de acordo com a metodologia encontrada no trabalho de Barbosa (2011).

Os testes de sorção foram realizados usando 50 mL da amostra líquida para cerca de 300 mg da massa de cada zeólita (LTA e FAU Y). Assim sendo, aplicou-se esse teste para três soluções: a primeira para uma solução sintética de 40 ppm de bário, para avaliar o percentual de remoção das zeólitas, visto que, ele foi o metal pesado que apresentou a maior concentração nas análises preliminares. A segunda uma solução simulando a AP contendo 40 ppm de bário, 500 ppm de sódio, 1.000 ppm de cálcio e 1.000 ppm de magnésio, para analisar a influência dos interferentes. Por fim, foi realizado o teste de sorção na amostra de água produzida. A Figura 18 ilustra o procedimento usado para os testes.

Figura 18 – Esquema simplificado dos testes de sorção.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como observado na Figura 18, os testes foram realizados utilizando agitadores magnéticos, em duplicata para cada massa pesada, em que as misturas das zeólitas e AP foram submetidas à agitação em temperatura ambiente durante 4 horas. Porém, antes de iniciar os testes, todas as soluções foram acidificadas com ácido nítrico concentrado de maneira que o pH ficasse igual ou menor que 2, pois de acordo com os autores Bezerra *et al.* (2019) e Khader *et al.* (2022), essas condições foram eficazes para a remoção de poluentes.

Posteriormente, as soluções residuais referentes a cada massa foram, individualmente, filtradas para separar o sólido do líquido. No entanto, foi observado que as amostras líquidas

ainda apresentavam zeólitas decantadas ao fundo e, por esse motivo, foi realizada a centrifugação em todas as amostras líquidas para retirada do sobrenadante.

Logo, as soluções tratadas, foram pipetadas em vidros âmbar de 100 mL, armazenados em geladeira por 8 dias e enviadas para à análise de ICP-OES para determinação de bário, cálcio e magnésio remanescentes em cada amostra.

Contudo, mediante os resultados obtidos na análise preliminar, escolheu-se a zeólita LTA para novos testes diretamente na água produzida, em que variou a massa para 600 mg e 900 mg para o mesmo volume de AP (50 mL).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados das análises físico-químicas realizadas nas amostras de água produzida, antes e após tratamento. Além disso, também serão discutidos os resultados das caracterizações físico-químicas para as zeólitas LTA e FAU Y com o objetivo de avaliar seus aspectos estruturais, térmicos, químicos, morfológicos e texturais. Por fim, será exposta a aplicação desses materiais como trocadores iônicos para o tratamento da AP.

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DA ÁGUA PRODUZIDA

#### 5.1.1 Determinação da Salinidade

A Tabela 1 apresenta os resultados de salinidade que foram determinados para as amostras de água produzida.

Tabela 1 - Valores encontrados para a salinidade da água produzida.

Amostras	1º	2º	Média (mg/L)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo
EA	10.522,3	10.580,5	10.551,4	± 41,1	0,4 %
SA	10.580,5	10.406,1	10.493,3	± 123,3	1,2 %
EB	70.051,9	69.761,3	69.906,6	± 205,5	0,3 %
SB	70.633,3	71.214,6	70.923,9	± 411,1	0,6 %
EC	17.440,3	18.021,7	17.731,0	± 411,1	2,3 %
SC	21.277,2	21.044,6	21.160,9	± 164,4	0,7 %
ED	36.101,5	36.217,7	36.159,6	± 82,2	0,2 %
SD	33.078,5	32.439,0	32.758,7	± 452,2	1,4 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A salinidade da água produzida é medida de acordo com a quantidade de sais dissolvidos e pode variar, segundo Motta *et al.* (2013), entre valores abaixo dos usualmente requeridos para a água potável (250 mg/L para cloretos) até muito maiores do que o da água do mar (35.000 mg/L).

Analisando a Tabela 1, as amostras de água produzida podem ser classificadas como salina, porque apresentam grandes quantidades de sais dissolvidos que contribuem para um alto teor de salinidade, principalmente, as amostras EB e SB que apresentaram uma salinidade extremamente alta (Bortoli *et al.*, 2017; Herawati *et al.*, 2023; Piratoba *et al.*, 2017).

Apesar da água produzida ter a sua composição variando de acordo com o local de produção, esses resultados estão compatíveis com a literatura, uma vez que, Medeiros (2015), que também analisou a água produzida do estado do RN, encontrou valor próximo ao da amostra EC.

As agências ambientais não estabelecem limites para a salinidade ao que se refere ao descarte da água produzida em ambientes aquáticos. Entretanto, é necessário um tratamento adequado para as amostras de água produzida, pois a salinidade dificulta a remoção de poluentes e pode causar danos à tubulação, contribuindo com a corrosão.

### 5.1.2 Análise de pH

Na Tabela 2 estão expostos os resultados de pH encontrados para as amostras de água produzida.

Tabela 2 – Valores de pH das amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>pH</b>	<b>Resolução CONAMA 430/2011</b>
<b>EA</b>	6,6	Entre 5 e 9
<b>SA</b>	6,7	
<b>EB</b>	6,4	
<b>SB</b>	6,4	
<b>EC</b>	6,8	
<b>SC</b>	7,1	
<b>ED</b>	7,0	
<b>SD</b>	7,0	

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como observado na Tabela 2, com relação aos valores de pH que deve estar entre 5 e 9, todas as amostras de água produzida analisadas estão dentro dos parâmetros da resolução CONAMA nº 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Dessa forma, nota-se que o pH próximo à neutralidade é uma característica da AP, uma vez que, os autores Barbosa *et al.* (2011), Barbosa, Tavares e Navoni (2019), Bezerra Filho e Silva (2020), Silva *et al.* (2013) e Souza *et al.* (2015), também evidenciaram o mesmo comportamento durante os seus estudos.

### 5.1.3 Análise de Condutividade

Os resultados de condutividade encontrados para as amostras de água produzida estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de condutividade para a água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>3º</b>	<b>Média (mS/cm)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
<b>EA</b>	15,3	14,8	14,7	14,9	± 0,3	2,1 %
<b>SA</b>	19,3	19,5	19,4	19,4	± 0,1	0,5 %
<b>EB</b>	111,4	111,7	111,6	111,6	± 0,1	0,1 %
<b>SB</b>	111,6	112,8	112,8	112,4	± 0,7	0,6 %
<b>EC</b>	33,0	33,6	33,3	33,3	± 0,3	0,9 %
<b>SC</b>	36,0	39,3	39,1	38,1	± 1,8	4,8 %
<b>ED</b>	49,2	47,7	49,7	48,8	± 1,0	2,1 %
<b>SD</b>	53,0	55,9	56,3	55,1	± 1,8	3,3 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para o Ministério da Saúde (2006), a condutividade em águas naturais varia de 10 a 100 uS/cm, no entanto, quando a condutividade é acima de 1000 uS/cm é um indicativo de águas que recebem grandes quantidades de sólidos dissolvidos totais, em sua maioria, representando os ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais. Dessa forma, a análise de condutividade permite avaliar a quantidade de minerais dissolvidos e, também, áreas que sofrem com impactos de poluição.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 3, nota-se que ocorreram variações nos resultados de condutividade para cada amostra de AP analisada e que essas amostras possuem uma alta concentração de sólidos dissolvidos, principalmente para as amostras EB e SB. Barbosa *et al.* (2011), Silva *et al.* (2019) e Souza *et al.* (2015) encontraram resultados semelhantes à, respectivamente, SC, EA e EC.

Além disso, os valores expostos na Tabela 3 corroboram com os resultados encontrados para salinidade, conforme observado na Tabela 1, pois esses fatores estão associados à quantidade de espécies iônicas dissolvidas no meio aquoso que interferem diretamente na condutividade e salinidade do efluente.

Porém, não existem valores limites para a condutividade, determinados por resoluções, para que seja permitido o descarte da AP em ambientes aquáticos.

### 5.1.4 Análise de Temperatura

A Tabela 4 mostra os resultados de temperatura medidos para as amostras de água produzida.

Tabela 4 – Valores de temperatura das amostras de água produzida recém coletadas.

Amostras	1º	2º	3º	Média (°C)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	Resolução CONAMA 430/2011
EA	33,4	33,2	33,0	33,2	± 0,2	0,6 %	Inferior à 40°C
SA	33,6	34,6	34,6	34,3	± 0,6	1,6 %	
EB	34,3	34,6	34,8	34,6	± 0,2	0,7 %	
SB	34,0	34,0	33,8	33,9	± 0,1	0,3 %	
EC	33,4	33,4	33,8	33,5	± 0,2	0,7 %	
SC	32,9	33,0	32,9	32,9	± 0,1	0,2 %	
ED	33,5	31,9	31,8	32,4	± 0,9	2,9 %	
SD	32,8	32,5	32,3	32,5	± 0,2	0,7 %	

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, no que se refere às condições de lançamento de efluentes, estabelece que os valores de temperatura sejam inferiores a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C na zona de mistura. Sendo assim, conforme analisado na Tabela 4, todos os resultados das amostras de AP estão de acordo com essa resolução ao que se refere a temperatura do efluente.

### 5.1.5 Análise do Teor de Óleos e Graxas (TOG)

Na Tabela 5 estão expostos os resultados encontrados para o teor de óleos e graxas das amostras de água produzida.

Tabela 5 – Valores do teor de óleos e graxas das amostras de água produzida.

Amostras	1º	2º	Média (mg/L)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo	Resolução CONAMA 430/2011
EA	650	730	690	± 40	5,8 %	20 mg/L
SA	520	550	535	± 15	2,8 %	
EB	2.640	3.330	2.985	± 345	11,6 %	
SB	4.180	3.550	3.865	± 315	8,1 %	
EC	620	290	455	± 165	36,3 %	
SC	370	540	455	± 85	18,7 %	
ED	1.570	750	1.160	± 410	35,3 %	
SD	850	950	900	± 50	5,5 %	

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O TOG é o parâmetro que mede a quantidade de óleo e graxa presente em uma amostra de água ou efluente. Ele é usado para avaliar a poluição por hidrocarbonetos, pois são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. A resolução CONAMA nº 430 de 2011 estabelece como limite máximo o valor de 20 mg/L para descarte contínuo de água produzida.

Ao analisar os resultados expostos na Tabela 5 contendo a quantidade de óleo e graxa presente nas amostras de AP, é possível verificar que, embora todas as estações de tratamento estejam fora dos limites estabelecidos pela legislação, resultados semelhantes aos deste estudo foram encontrados na literatura pelos autores Barbosa, Tavares e Navoni (2019), que também trabalharam com a água produzida do estado do RN, em que o resultado se aproxima dos obtidos para as amostras EA, SA, EC e SC.

No entanto, esse parâmetro é um dos principais a serem reduzidos no processo de descarte da água produzida, uma vez que, o óleo e os componentes presentes na AP são grandes contaminantes do meio ambiente, podendo provocar grandes impactos, além de ser uma das maiores preocupações da indústria petrolífera (Souza *et al.*, 2015), porque podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo (Motta *et al.*, 2013).

#### 5.1.6 Determinação de Cloreto

Os resultados de cloreto, determinados através do método de Mohr, para as amostras de água produzida estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores para a determinação de cloreto pelo método de Mohr para as amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
<b>EA</b>	6.384,9	6.420,2	6.402,5	± 24,9	0,4 %
<b>SA</b>	6.420,2	6.314,4	6.367,3	± 74,8	1,2 %
<b>EB</b>	42.507,3	42.330,8	42.419,1	± 124,7	0,3 %
<b>SB</b>	42.860,0	43.212,7	43.036,4	± 249,4	0,6 %
<b>EC</b>	10.582,7	10.935,5	10.759,1	± 249,4	2,3 %
<b>SC</b>	12.910,9	12.769,8	12.840,4	± 99,7	0,7 %
<b>ED</b>	21.906,2	21.976,8	21.941,5	± 49,8	0,2 %
<b>SD</b>	20.071,9	19.683,8	19.877,8	± 274,4	1,4 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como padrão de qualidade d'água a resolução CONAMA nº 357 de 2005 estabelece o valor máximo de 250 mg/L de cloreto em águas doce da classe III. Entretanto, não existem

valores limites, determinados por resoluções, para o cloreto, ao que se refere a águas salinas e salobras.

Embora a alta concentração de cloreto afete a saúde dos ecossistemas aquático, dificulte a remoção de poluentes e cause danos à tubulação, já que contribui para a corrosão e aumento da dureza, não existem critérios estabelecidos pelas legislações para que seja permitido o descarte da AP em ambientes aquáticos.

Como observado na Tabela 6, as ETAP obtiveram concentração de cloreto elevada, principalmente as amostras EB e SB. Mas, estão de acordo com dados encontrados na literatura, para autores que também trabalharam com a água produzida do estado do RN, uma vez que, Silva e colaboradores (2019), acharam resultados semelhantes ao da amostra EC. Já Medeiros (2015) encontrou valores corroborando com os resultados das amostras EA e SA.

Os resultados obtidos para a determinação de cloreto dessas ETAP estão diretamente relacionados com a condutividade elétrica e com a salinidade, pois esses fatores estão associados à concentração de íons cloreto dissolvidos no meio aquoso. Logo, constata-se que as amostras EB e SB apresentaram os maiores resultados para a salinidade, condutividade e determinação de cloreto, como pode-se verificar, respectivamente, nas Tabelas 1, 3 e 6.

### 5.1.7 Determinação dos Sólidos Totais

Na Tabela 7 estão expostos os resultados de sólidos totais que foram determinados para as amostras de água produzida.

Tabela 7 - Valores determinados para os sólidos totais presentes nas amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
<b>EA</b>	11.576	11.576	11.576	0	0
<b>SA</b>	11.672	11.628	11.650	± 31,1	0,3 %
<b>EB</b>	75.720	75.936	75.828	± 152,7	0,2 %
<b>SB</b>	76.552	77.548	77.050	± 704,3	0,9 %
<b>EC</b>	18.304	18.412	18.358	± 76,4	0,4 %
<b>SC</b>	22.168	22.000	22.084	± 118,8	0,5 %
<b>ED</b>	37.284	37.284	37.284	0	0
<b>SD</b>	33.652	33.976	33.814	± 229,1	0,7 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os sólidos totais são caracterizados pela quantificação de todos os sais inorgânicos (cloreto, cálcio, magnésio, sódio, bicarbonato e sulfatos), matéria orgânica e componentes não

iônicos presentes em águas e efluentes (Bortoli *et al.*, 2017; Herawati *et al.*, 2023; Piratoba *et al.*, 2017).

De acordo com o Ministério da Saúde (2006), o limite permitido para os sólidos totais é de até 1.000 mg/L para a água potável e apesar de não existirem normas e limites estabelecidos pela legislação, que se referem aos sólidos totais, para o descarte da água produzida em ambientes aquáticos, eles merecem um tratamento específico, pois tornam-se responsáveis, ao se precipitarem quimicamente, pela obstrução dos poros da rocha-reservatório de petróleo (Motta *et al.*, 2013).

Para os autores Barbosa (2019), Carvalho (2016), Motta *et al.* (2013) e Stewart & Arnold (2011) esse parâmetro pode chegar até 400.000 mg/L para a água produzida, dependendo da localização geográfica, da idade e do tipo do reservatório de petróleo.

Com base na análise da Tabela 7, os resultados encontrados para as estações de tratamento se encontram dentro da faixa determinada pela literatura e corroboram com os achados dos autores Silva *et al.* (2019) e Medeiros (2015), que também trabalharam com a água produzida do estado do RN, que encontraram resultados muito próximos aos das amostras EA e SA.

Embora as amostras EB e SB tenham concentrações muito elevadas, quando comparadas com as outras amostras, ainda foram inferiores à 400.000 mg/L e estão compatíveis com os valores encontrados para a salinidade, condutividade elétrica e determinação de cloreto, respectivamente, nas Tabelas 1, 3 e 6, já que esses parâmetros estão diretamente relacionados entre si, conforme a quantidade de sais dissolvidos no meio aquoso.

#### 5.1.8 Determinação da Dureza Total

De acordo com o Ministério da Saúde (2014), a água pode ser classificada quanto a dureza em mole/branda (até 50 mg/L), moderada (entre 50 e 150 mg/L), dura (entre 150 e 300 mg/L) e muito dura (superior à 300 mg/L), dependendo da concentração de  $\text{CaCO}_3$  presente.

As concentrações determinadas para a dureza total das amostras de água produzida estão em evidência na Tabela 8 e, ao verificar os resultados obtidos, todas as amostras de AP demonstraram se tratar de uma água considerada muito dura, uma vez que, todos os valores encontrados foram superiores à 300 mg/L de  $\text{CaCO}_3$ .

Ao comparar esses resultados com o de Medeiros (2015), que também trabalhou com a água produzida do estado do RN, tem-se valor próximo ao das amostras EC e SC. Logo, sabendo de sua complexidade, é possível concluir que a AP, em sua maioria, é caracterizada

como uma água muito dura, conforme visualizado na Tabela 8, pois apresenta excesso de cálcio e magnésio.

Tabela 8 - Valores determinados para a dureza total da água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
<b>EA</b>	4.137,6	4.158,8	4.148,2	± 15,0	0,4 %
<b>SA</b>	4.307,3	4.307,3	4.307,3	0	0
<b>EB</b>	43.922,1	44.558,7	44.240,4	± 450,1	1,0 %
<b>SB</b>	45.089,1	43.285,6	44.187,4	± 1.275,3	2,8 %
<b>EC</b>	2.334,0	2.344,6	2.339,3	± 7,5	0,3 %
<b>SC</b>	2.949,4	2.949,4	2.949,4	0	0
<b>ED</b>	3.851,1	3.851,1	3.851,1	0	0
<b>SD</b>	3.692,0	3.670,8	3.681,4	± 15,0	0,4 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Entretanto, não existem em resoluções valores limites estabelecidos para a dureza total, para que seja permitido o descarte da AP em ambientes aquático, mas é essencial reduzir a dureza da água, pois ela afeta diretamente as plantas industriais através da incrustação mineral nas tubulações internas de geração de vapor e nas paredes das caldeiras, conseqüentemente, reduz a área da seção transversal do gasoduto e aumenta a perda de carga, resultando em consumo de mais energia (Boonpanaid; Piyamongkala, 2023; Vieira, 2011; Von Sperling, 1996).

#### 5.1.9 Determinação do Cálcio

Através da titulação volumétrica foi possível determinar a concentração de cálcio presente em cada amostra de água produzida e os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 9.

Ao analisar pesquisas de autores que também trabalharam com a água produzida do estado do RN, é possível afirmar que os resultados obtidos estão compatíveis com a literatura, uma vez que, Silva e colaboradores (2019), no que se refere à dureza em cálcio, encontraram o resultado de 1.500,00 mg/L. Enquanto que Jiang *et al.* (2022), apresentou valores compreendidos na faixa entre 880 e 8.186 para o cálcio. Dessa forma, conforme visto na Tabela 9, os resultados das amostras EA, SA e ED estão muito próximos aos resultados determinados por Silva *et al.* (2019). Já as amostras EC, SC e SD apresentaram valores próximos da faixa determinada por Jiang *et al.* (2022).

Tabela 9 – Concentração de cálcio, obtida por meio de titulação volumétrica, presente nas amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
<b>EA</b>	1.503,4	1.478,3	1.490,8	± 17,7	1,2 %
<b>SA</b>	1.403,2	1.386,5	1.394,8	± 11,8	0,8 %
<b>EB</b>	12.277,8	11.860,2	12.069,0	± 295,3	2,4 %
<b>SB</b>	12.403,1	12.695,4	12.549,3	± 206,7	1,6 %
<b>EC</b>	856,1	860,3	858,2	± 2,9	0,3 %
<b>SC</b>	843,6	785,1	814,3	± 41,3	5,1 %
<b>ED</b>	1.361,4	1.236,1	1.298,8	± 88,6	6,8 %
<b>SD</b>	993,9	985,6	989,7	± 5,9	0,6 %

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Logo, conclui-se que as amostras de AP estão dentro da faixa compreendida por Jiang *et al.* (2022), com exceção apenas das amostras EB e SB que apresentaram resultados muito superiores aos achados da literatura, indicando que esse efluente apresenta uma quantidade elevada de cálcio e, conseqüentemente, também apresentou uma dureza elevada, como mostrado na Tabela 8.

Contudo, não existem limites mínimos estabelecidos por resoluções para o cálcio, para que seja permitido o descarte da AP em ambientes aquáticos. Apesar de ser essencial para o funcionamento do corpo humano, quando está em excesso pode provocar muitos danos à saúde, ao meio ambiente e ao setor industrial. Por esse motivo, deve-se cuidar desse indicativo pois, os sais de cálcio, ao se precipitarem quimicamente, podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo (Motta *et al.*, 2013).

#### 5.1.10 Determinação do Magnésio

Os resultados que foram obtidos para o magnésio, através da diferença entre a dureza total e o cálcio, determinados através da titulação volumétrica, para as amostras de água produzida, estão expressos na Tabela 10.

Observando os resultados obtidos, é notável que os valores determinados para o magnésio foram coerentes com as análises realizadas para a determinação de cálcio e dureza total. Logo, é presumível que os íons de cálcio estão em maior quantidade na dureza da água produzida, uma vez que, os resultados para o cálcio foram bem superiores aos encontrados para o magnésio, conforme observado nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

Tabela 10 - Concentração de magnésio presente nas amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
<b>EA</b>	76,6	97,1	86,8	± 14,4	16,6 %
<b>SA</b>	178,8	189,0	183,9	± 7,2	3,9 %
<b>EB</b>	3.065,3	3.474,1	3.269,7	± 289,0	8,8 %
<b>SB</b>	3.269,7	2.656,6	2.963,2	± 433,5	14,6 %
<b>EC</b>	38,3	38,3	38,3	0	0
<b>SC</b>	194,1	229,9	212,0	± 25,3	11,9 %
<b>ED</b>	94,5	171,1	132,8	± 54,2	40,8 %
<b>SD</b>	280,9	280,9	280,9	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Além disso, observando a Tabela 10, é possível afirmar que o resultado obtido para a amostra EC está de acordo com os autores Barbosa, Tavares e Navoni (2019) que encontraram o valor de 44,83 mg/L, Silva *et al.* (2013) que obtiveram 33,29 mg/L para a amostra de AP classificada como salina e Sena (2011) que apresentou valores compreendidos nas faixas entre 12,580 mg/L e 68,113 mg/L.

Embora os outros resultados tenham sido bem superiores ao da amostra EC, estão diretamente ligados aos obtidos para as análises de dureza total, bem como para a determinação do cálcio, conforme verificado, respectivamente, nas Tabelas 8 e 9, uma vez que, todos os outros valores foram mais elevados do que o do efluente C, que se manteve o menor em ambas as análises, portanto, os resultados encontrados estão proporcionais aos esperados.

Não existem legislações que determinem valores limites para o magnésio, para que seja permitido o descarte da AP em ambientes aquáticos. Porém, é imprescindível reduzi-lo o máximo possível, porque o magnésio também compõe a dureza total da água produzida e está diretamente relacionado com problemas de incrustação mineral nas tubulações internas da indústria petrolífera (Boonpanaid; Piyamongkala, 2023; Vieira, 2011; Von Sperling, 1996). Além disso, seus sais, ao se precipitarem quimicamente, podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo (Motta *et al.*, 2013).

### 5.1.11 Análise de Alcalinidade

A alcalinidade da água é a sua capacidade de neutralizar os ácidos, devido, principalmente, à presença dos íons de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos. A determinação desse parâmetro é importante no controle do tratamento da água, uma vez que, ele está

diretamente relacionado com a dureza, devido a precipitação dos carbonatos e, conseqüentemente, provoca a formação de incrustações em tubulações.

A Tabela 11 expõe os resultados que foram determinados para a alcalinidade parcial e alcalinidade total das amostras de água produzida.

Tabela 11 - Concentrações da alcalinidade parcial e da alcalinidade total nas amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>Alcalinidade parcial (mg/L)</b>	<b>Alcalinidade total (mg/L)</b>
<b>EA</b>	525,2	656,5
<b>SA</b>	525,2	656,5
<b>EB</b>	262,6	393,9
<b>SB</b>	262,6	393,9
<b>EC</b>	656,5	787,8
<b>SC</b>	656,5	787,8
<b>ED</b>	393,9	656,5
<b>SD</b>	393,9	656,5

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Sabe-se que as formas de alcalinidade das águas são em função do seu pH e que as amostras de AP analisadas nesse trabalho tiveram seus resultados próximos da neutralidade, conforme descrito na Tabela 2. A faixa de pH entre 4,4 e 8,3 é referente exclusivamente aos bicarbonatos, logo, mediante comparação entre os valores obtidos na Tabela 11, admite-se que os achados dessa pesquisa são referentes apenas a alcalinidade dos bicarbonatos.

Além disso, conforme verificado na Tabela 11, apesar dos valores encontrados para a alcalinidade total serem elevados, estão semelhantes aos mostrados por Barbosa, Tavares e Navoni (2019) e Silva e colaboradores (2019), corroborando com os dados presentes na literatura para pesquisadores que trabalharam com a água produzida do RN.

#### 5.1.12 Determinação do Teor de Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT)

Através dessa análise foi possível determinar simultaneamente tanto o teor de carbono orgânico total, como também o nitrogênio total das amostras de água produzida.

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos para esses parâmetros e, conforme observado, todas as amostras de água produzida apresentaram valores muito altos para o COT, ficando na faixa entre 4.000 mg/L e 6.000 mg/L, sendo que o menor resultado encontrado foi de 2.025 mg/L para a amostra SB.

Tabela 12 - Valores determinados para o carbono orgânico total e nitrogênio total nas amostras de água produzida.

<b>Amostras</b>	<b>COT (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>NT (mg/L)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>EA</b>	5.425	± 0,2	50	± 0,1
<b>SA</b>	4.300	± 0,1	75	± 0,1
<b>EB</b>	4.725	± 0,3	325	± 0,1
<b>SB</b>	2.025	± 0,1	75	± 0,1
<b>EC</b>	4.275	± 0,1	100	± 0,1
<b>SC</b>	5.500	± 0,8	125	± 0,1
<b>ED</b>	4.675	± 0,1	125	± 0,1
<b>SD</b>	5.200	± 0,2	100	± 0,1

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A análise de determinação do carbono orgânico total quantifica precisamente todo composto que apresenta o carbono em sua composição, logo, os valores encontrados na Tabela 12 para a determinação do COT estão de acordo com o esperado para essa análise e corroboram com os resultados obtidos para o teor de óleos e graxas que se caracteriza como uma pequena porcentagem de todo carbono presente no efluente, conforme observado na Tabela 5.

Mas, de acordo com Silva *et al.* (2013), a água produzida do Rio Grande do Norte é responsável por exibir valores elevados de COT, pois obtiveram em suas pesquisas o resultado de 11.541 mg/L para o carbono orgânico total.

Já a análise de determinação do nitrogênio total quantifica precisamente todo composto que apresenta o nitrogênio em sua composição (nitrato, nitrito, amônia e íon amônio). Avaliando os dados expressos na Tabela 12, nota-se que a amostra EB apresentou valor superior aos demais efluentes, pois, o padrão determinado para essa análise ficou na faixa entre 50 mg/L e 125 mg/L para o nitrogênio total.

Todavia, não existem valores máximos estabelecidos para o teor de carbono orgânico total, bem como para o nitrogênio total, pelas resoluções de lançamento de efluentes que permitem o descarte da AP em ambientes aquáticos.

### 5.1.13 Determinação de Metais

A Tabela 13 exhibe os resultados encontrados para a análise de metais das amostras de água produzida.

Tabela 13 - Valores determinados para a concentração de metais presentes nas amostras de água produzida.

<b>METAIS (mg/L)</b>	<b>EA</b>	<b>SA</b>	<b>EB</b>	<b>SB</b>	<b>EC</b>	<b>SC</b>	<b>ED</b>	<b>SD</b>	<b>Resolução CONAMA 430/2011</b>
<b>Arsênio Total</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,5 mg/L
<b>Bário Total</b>	26,75	25,39	29,21	26,72	4,475	13,33	57,13	50,62	5,0 mg/L
<b>Cádmio Total</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,2 mg/L
<b>Chumbo Total</b>	<0,0 24	<LD	0,5 mg/L						
<b>Cobre</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,0 mg/L
<b>Manganês</b>	0,441	0,423	3,978	3,981	0,339	0,430	0,803	0,810	1,0 mg/L
<b>Níquel Total</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,0 mg/L
<b>Zinco Total</b>	0,04	0,018	0,038	0,289	0,031	0,014	0,064	0,041	5,0 mg/L

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como pode-se verificar na Tabela 13, foi quantificado apenas a concentração dos metais bário, manganês e zinco. Tendo em vista que as concentrações dos outros metais foram inferiores ao limite de detecção (LD) do equipamento.

De acordo com a Tabela 13, os resultados obtidos para o zinco total estão em conformidade com o limite estabelecido pela resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. O mesmo procede para o manganês, com exceção apenas das amostras EB e SB que apresentaram valores um pouco superiores à legislação.

As elevadas concentrações de bário, com exceção da amostra EC, não estão em conformidade com a resolução nº 430/2011, conforme evidenciado na Tabela 13, mas corroboram com os dados publicados por Barbosa, Tavares e Navoni (2019) e Medeiros (2015) que encontraram resultados semelhantes ao desta pesquisa.

De acordo com Gabardo *et al.* (2011), às elevadas concentrações de bário na água produzida podem estar relacionadas à alta salinidade deste efluente, conseqüentemente, também é responsável por não permitir a detecção da presença de outros metais em níveis traço que estão presentes na composição da AP.

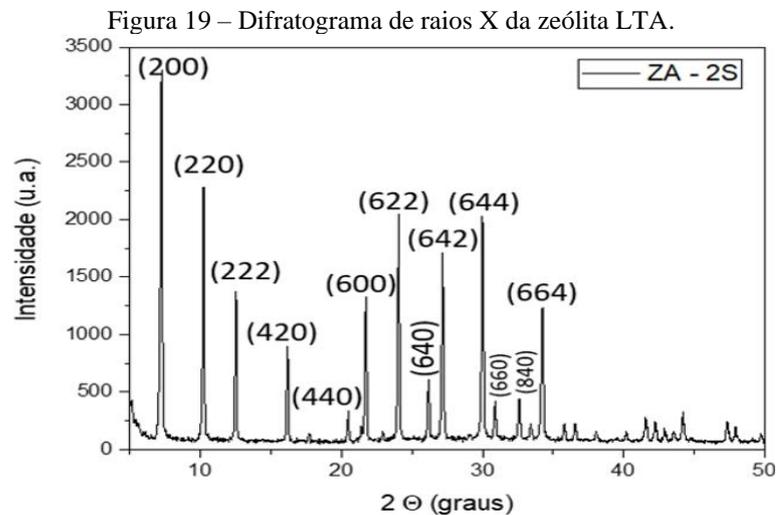
O bário em formato de sais, como, por exemplo, o sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>), também apresenta grande potencial incrustante em efluentes industriais, dessa maneira, essas incrustações apresentam maiores resistências às práticas convencionais de limpeza, tornando-se um problema para o setor industrial (Ronquim, 2019).

Logo, é importante que sejam aplicados tratamentos adequados para remover esses contaminantes presentes na água produzida, tornando-a segura para ser descartada no meio ambiente ou reutilizada em processos industriais.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

### 5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios X da zeólita LTA.

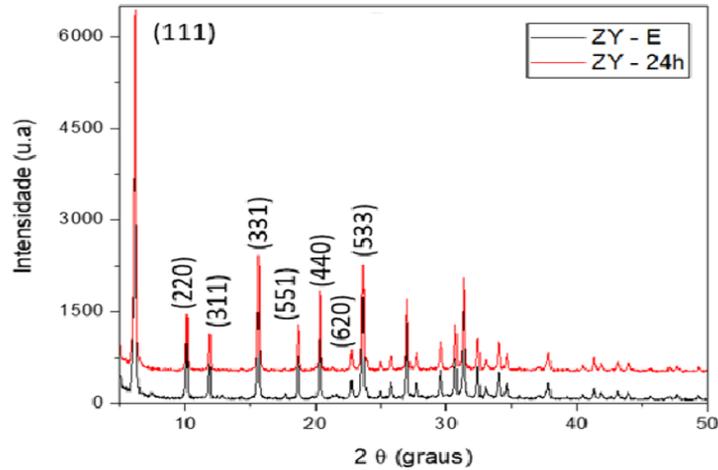


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como exibido na Figura 19, a zeólita LTA apresentou os respectivos índices de Miller em  $2\theta$  de 200, 220, 222, 420, 440, 600, 622, 640, 642, 644, 660, 840 e 664, que são característicos desse material, conforme estabelecido pelo banco de dados da IZA, dessa forma, constatou-se que a zeólita LTA foi sintetizada com êxito pelo método hidrotérmico e confirmou que o material preparado apresentou as faces cristalinas dessa estrutura.

Os difratogramas de raios X das zeólitas FAU Y, tanto a padrão quanto a que teve sua síntese adaptada, apresentaram os respectivos índices de Miller em  $2\theta$  de 111, 220, 311, 331, 551, 440, 620 e 533, que são característicos desse material, conforme estabelecido pelo banco de dados da IZA. Além disso, como observado na Figura 20, os picos estreitos e intensos implicam na alta cristalinidade dos materiais preparados.

Figura 20 – Difratoograma de raios X da zeólita FAU Y.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

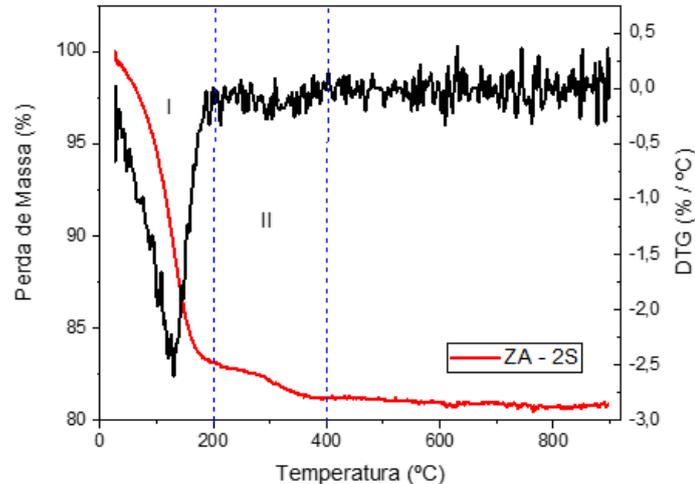
Analisando a Figura 20, também é possível concluir que as zeólitas FAU Y, preparadas pelo método hidrotérmico, foram obtidas com êxito. Além disso, a adaptação da síntese adotada para a ZY – 24 h demonstrou-se adequada, uma vez que, foi possível obter esse material em apenas 48 h, sem interferência de outros subprodutos cristalinos.

### 5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTGA)

Essa análise foi realizada com a finalidade de observar a capacidade térmica dos adsorventes.

A Figura 21 mostra as curvas da análise termogravimétrica da zeólita LTA.

Figura 21 – Análise termogravimétrica da zeólita LTA.

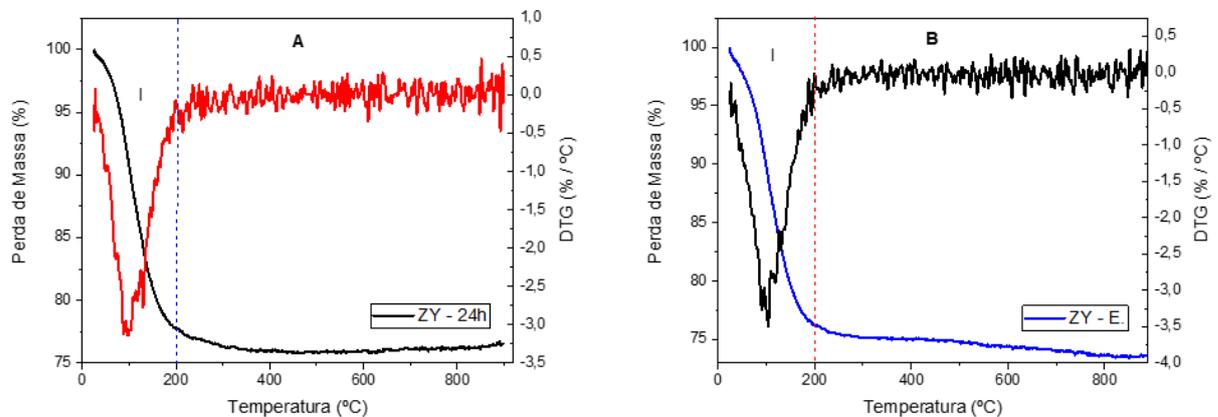


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao analisar a Figura 21, pode-se observar que na curva de TG expressa é observado dois eventos de perda de massa. O primeiro ocorre antes de 200°C que é atribuído à remoção da água adsorvida livre nas zeólitas. Enquanto que o segundo evento ocorre entre 200°C e 400°C representando, principalmente, à eliminação da água adsorvida e da água estruturalmente coordenada, indicando que esse material apresenta boa estabilidade térmica. Esses resultados são semelhantes aos que foram encontrados por Li e colaboradores (2023).

A Figura 22 mostra as curvas da análise termogravimétrica da zeólita FAU Y.

Figura 22 – Análise termogravimétrica da zeólita FAU Y: a) ZY – 24 h; b) ZY – E.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Conforme pode-se verificar na Figura 22 (A) e (B), as zeólitas, respectivamente, ZY – 24 h e ZY – E, apresentaram as curvas de TG e DTG semelhantes. É notável que se obteve apenas um evento mais acentuado de perda de massa, localizado antes de 200°C, sendo atribuída à remoção de água fisicamente adsorvida, conseqüentemente, é um indicativo que esse material apresenta boa estabilidade térmica. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Bortolatto (2014).

### 5.2.3 Fluorescência De Raios X (FRX)

Os valores obtidos através da técnica de fluorescência de raios X estão expressos semi quantitativamente em porcentagem de Si e Al na Tabela 14, em que, ao comparar os resultados para a ZY – E e ZY – 24 h, nota-se que, por se tratar do mesmo material, apresentaram a mesma razão Si/Al, isto é, 4,0. Esses dados estão condizentes com os resultados expostos pela literatura, uma vez que, os autores Meier e Olson (1992) assumem que a relação Si/Al desses materiais pode variar entre 2,0 a 8,0.

Tabela 14 – Fluorescência de raios X dos materiais zeolíticos.

AMOSTRAS	% Si	% Al	Razão Si/Al calculada	Razão Si/Al teórica
ZY – 24h	73,7	18,5	4,0	2,0 – 8,0
ZY – E	72,3	18,3	4,0	2,0 – 8,0
ZA – 2S	68,1	31,8	2,14	1,0 – 1,7

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

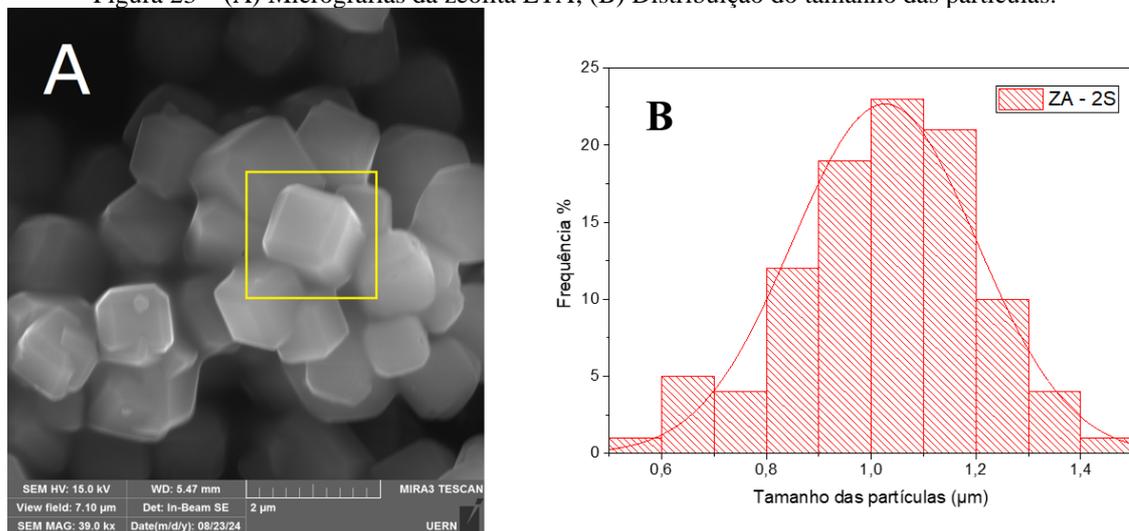
Enquanto que a zeólita LTA sintetizada nesse trabalho apresentou razão Si/Al igual a 2,14, indicando que a ZA possui maior quantidade de alumínio que o habitual em sua estrutura e, conseqüentemente, possui mais cátions de compensação. Pois, segundo Mendoza (2017), a relação Si/Al aceita para esse material deve estar na faixa entre 1,0 e 1,7.

#### 5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de observar a estrutura de cada material, as zeólitas foram registradas com ampliações de até 50 kx.

Na Figura 23 está exposta a morfologia da zeólita LTA e o histograma com a distribuição do tamanho das partículas.

Figura 23 – (A) Micrografias da zeólita LTA; (B) Distribuição do tamanho das partículas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

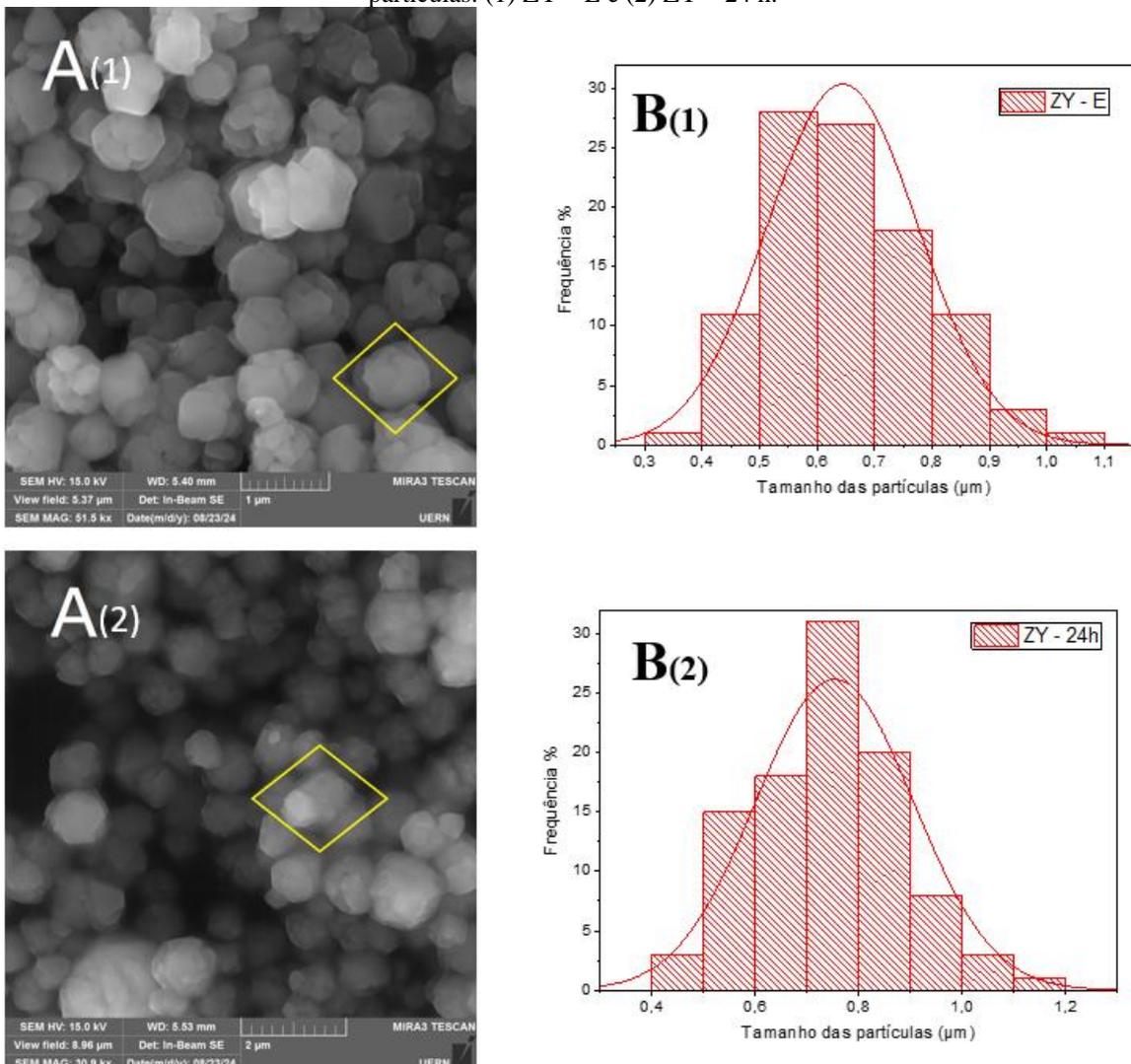
Como comprovado na Figura 23 (A), a zeólita LTA apresentou partículas com a morfologia bem definida, sendo ela em formato de cristal cúbico com as bordas chanfradas, típico desse material. Além disso, imagens semelhantes a essas também foram obtidas por Li

*et al.* (2023), Praipipat, Jangkorn e Ngamsurach (2023) e Silva (2023) demonstrando que esse material foi obtido com sua morfologia real.

Por sua vez, a Figura 23 (B) retrata o histograma com a distribuição do tamanho das partículas dessa zeólita, em que foram obtidas pela contagem de 100 partículas individuais e teve-se em média o valor de 1,0  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 24 estão expostas as morfologias das zeólitas FAU Y sintetizadas nesse trabalho, bem como o histograma com a distribuição do tamanho das partículas desses materiais.

Figura 24 – (A) Micrografias das zeólitas FAU Y: (1) ZY – E e (2) ZY – 24 h; (B) Distribuição do tamanho das partículas: (1) ZY – E e (2) ZY – 24 h.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

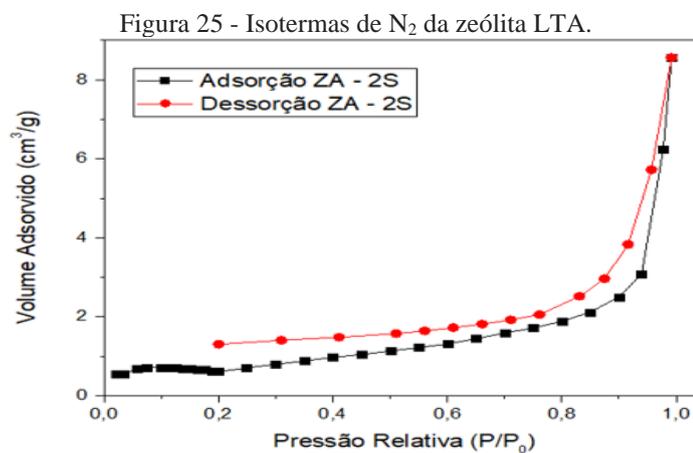
Como verificado na Figura 24 (A), as zeólitas FAU Y, preparadas em diferentes condições de síntese, apresentaram cristais aglomerados igualmente dispersos em que as partículas tem padrões morfológicos semelhantes. Além disso, por meio das micrografias, nota-

se que esse material possui formas regulares com estruturas octaédricas chanfradas, típicas da zeólita FAU. Resultados semelhantes a esses também foram verificados por Bortolatto *et al.* (2014), Gandhi; Bandyopadhyay; Soni, 2021, Meng *et al.* (2021) e Viana (2017), demonstrando que esse material possui uma morfologia octaédrica característica do tipo faujasita.

Ao observar os histogramas com a distribuição dos tamanhos das partículas para as ZY sintetizadas, mostrados na Figura 24 (B), tem-se que os materiais apresentaram um tamanho de partículas aproximados, variando entre 0,3  $\mu\text{m}$  e 1,2  $\mu\text{m}$ . Logo, os histogramas foram obtidos pela contagem de 100 partículas individuais de cada zeólita e teve-se em média o valor de 0,65  $\mu\text{m}$  e 0,75  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para a ZY – E e ZY – 24 h.

### 5.2.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (77k)

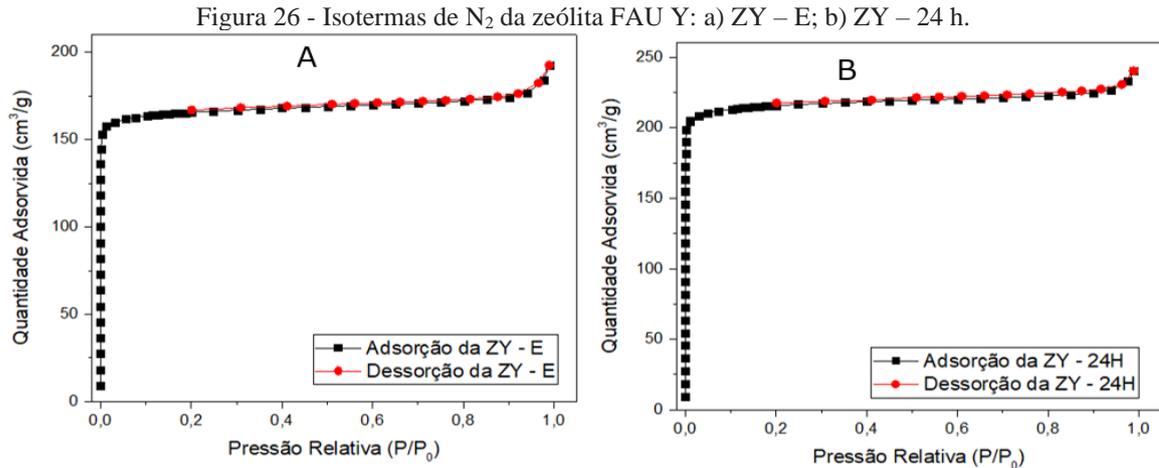
As propriedades texturais dos materiais zeolíticos foram avaliadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. A Figura 25 apresenta as isotermas obtidas para a zeólita LTA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como observado na Figura 25, a zeólita LTA apresentou isoterma do tipo III, referente à materiais não porosos, e exibiu curvas estreitas de histerese característica do tipo H3 que está relacionada à presença de microporos. Além disso, conforme mostrado na Figura 25, a região de baixa pressão ( $P/P_0 < 0,3$ ) da isoterma de adsorção apresentou um perfil incomum, consequentemente, será necessário repetir a análise para esse material.

A Figura 26 apresenta as isotermas obtidas para a zeólita FAU Y.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como mostrado na Figura 26 (A) e (B), de acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas da zeólita FAU Y pertencem ao tipo I. Esse tipo de isoterma é característico dos materiais microporosos, além disso, através da análise dos gráficos, é possível notar que na região de baixa pressão, a capacidade de adsorção de N<sub>2</sub> aumenta rapidamente devido ao preenchimento dos microporos e permanece quase constante, indicando que os microporos foram totalmente preenchidos e não ocorreu quase nenhuma adsorção posteriormente. Resultado semelhante a esse também foi encontrado por Chen *et al.* (2023) e Zhang *et al.* (2023).

Além das isotermas, utilizando o modelo matemático BET foi possível determinar a área superficial específica ( $S_{BET}$ ). Enquanto que o t-plot foi usado para definir a área microporosa ( $S_{micro}$ ), a área superficial externa ( $S_{ext}$ ) e o volume microporoso ( $V_{micro}$ ). Através do software ASAP 2020 V4.02 MICROMERITICS foi determinado o volume total dos poros ( $V_{Tp}$ ) e o diâmetro médio dos poros ( $D_p$ ). A Tabela 15 mostra os resultados obtidos.

Tabela 15 - Propriedades texturais dos materiais zeolíticos.

AMOSTRAS	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (Å)
ZA – 2S	3	0,8	2	0,000259	0,01033	-
ZY – E	675	574	101	0,215484	0,37910	5,9
ZY – 24h	880	767	114	0,287292	0,51894	5,9

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Analisar essas propriedades texturais é essencial, uma vez que estão relacionadas diretamente ao processo de sorção, dessa forma, pode-se estudar a eficiência dos materiais obtidos na remoção das substâncias de interesse.

Comparando as zeólitas FAU Y, apesar da ZY – E ter mostrado resultados dentro do padrão esperado para esse material, a ZY – 24 h foi a que apresentou os melhores resultados

para as propriedades texturais analisadas, como mostrado na Tabela 15. Conseqüentemente, os achados deste trabalho corroboram com dados exibidos na literatura, uma vez que, Yan *et al.* (2020) e Zhang *et al.* (2024) também encontraram valores entre 710 m<sup>2</sup>/g e 780 m<sup>2</sup>/g para a área superficial específica e, apesar dos valores para o volume total de poros ser de, aproximadamente, 0,4 cm<sup>3</sup>/g e 0,5 cm<sup>3</sup>/g, estão dentro da faixa esperada para esse material e são condizentes com os encontrados por Yan *et al.* (2020) e Zhang *et al.* (2024), que foram, respectivamente, 0,11 cm<sup>3</sup>/g e 0,3 cm<sup>3</sup>/g.

Analisando a Tabela 15, ainda fica evidente que a ZA obteve a menor área superficial específica, entretanto, esse resultado está de acordo com os achados da literatura, uma vez que, os autores Cheng *et al.* (2024), Madhu *et al.* (2022), Munguti, Dejene e Muthee (2023), Praipipat, Jangkorn e Ngamsurach (2023) também sintetizaram zeólitas LTA com a área superficial específica entre 0,4 m<sup>2</sup>/g e 16 m<sup>2</sup>/g.

Além disso, o volume total de poros da ZA também foi muito pequeno, aproximadamente, 0,01 cm<sup>3</sup>/g, no entanto, estão dentro da faixa esperada para esse material e se aproxima dos resultados encontrados por Nejad *et al.* (2023), Praipipat, Jangkorn e Ngamsurach (2023), respectivamente, 0,05 cm<sup>3</sup>/g e 0,03 cm<sup>3</sup>/g.

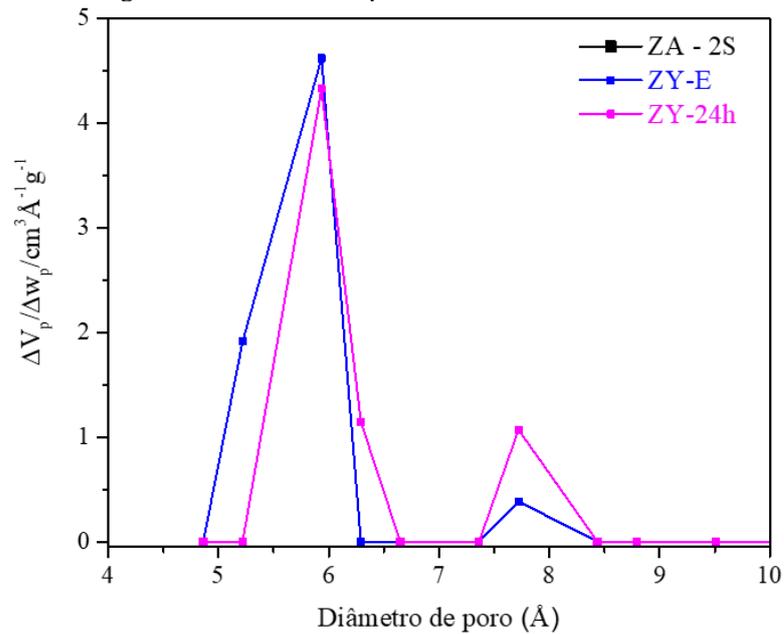
Embora o software usado para calcular o diâmetro médio de poros das zeólitas não tenha conseguido identificar o D<sub>p</sub> da zeólita LTA, possivelmente, devido os poros da ZA sintetizada nesse trabalho serem indetectáveis pela sonda molecular N<sub>2</sub>, na literatura relata-se que é, aproximadamente, 4 Å (Gordina *et al.*, 2022; Indira; Abhitha, 2022; Li, 2015; Wenten *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2022).

Contudo, é necessário mencionar que, durante essa análise, não é exequível medir com precisão a área superficial da zeólita LTA devido à existência de cátions Na<sup>+</sup> em sua estrutura, que ocupam a posição próxima à abertura do microporo, resultando em um tamanho de poro menor no material sintetizado e, conseqüentemente, menor ingestão de N<sub>2</sub> durante o processo de adsorção, como mostrado na Figura 25 (Madhu *et al.*, 2022).

Sendo assim, é importante salientar que são esses cátions Na<sup>+</sup> que conferem as zeólitas a excelente propriedade de troca catiônica pois, esses cátions trocáveis estão relacionados com a quantidade de alumínio presente na estrutura da zeólita, sabendo disso e analisando os resultados obtidos, conclui-se que a zeólita LTA tem maior teor de Al em sua estrutura e, conseqüentemente, mais capacidade de troca iônica (Bezerra *et al.*, 2019).

A Figura 27 evidencia o diâmetro de poro das zeólitas sintetizadas.

Figura 27 – Diâmetro de poros dos materiais zeolíticos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Como mostrado na Figura 27, foi possível observar apenas o diâmetro de poro das zeólitas FAU Y, conseqüentemente, não foi possível visualizar o diâmetro de poro da zeólita LTA, pois ela apresentou diâmetro de poros pequenos e, provavelmente, a análise de adsorção e dessorção com nitrogênio não está sendo eficiente para identificar esses poros pequenos. Ademais, a análise precisaria ser realizada com uma molécula menor como, por exemplo, a de argônio.

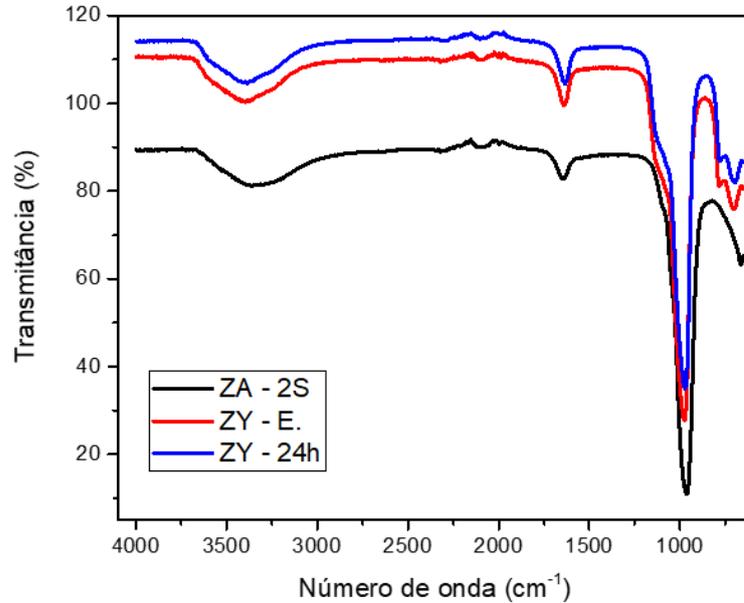
Sendo assim, com base nessa análise, admite-se que a zeólita FAU Y apresenta poros grandes quando comparada com a zeólita LTA sintetizada neste trabalho, no entanto, os resultados obtidos para a ZY – 24h e ZY – E ainda foram inferiores ao encontrado na literatura (7,4 Å), conforme identificado na Tabela 15 (Gandhi; Bandyopadhyay; Soni, 2021).

### 5.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para as zeólitas LTA e FAU Y estão expressos na Figura 28, nos quais se observam que as bandas de absorção dos materiais zeolíticos apresentaram comportamento bem semelhantes uma das outras. Em que a banda localizada entre 3700 cm<sup>-1</sup> e 3000 cm<sup>-1</sup> é referente às vibrações de alongamento O – H da água adsorvida e a banda encontrada entre 1700 cm<sup>-1</sup> e 1500 cm<sup>-1</sup> é devido à vibração de flexão O – H também da água adsorvida. Enquanto que a banda posicionada entre 1200 cm<sup>-1</sup> e 900 cm<sup>-1</sup> está relacionada às vibrações de alongamento assimétrico das ligações tetraédricas e a banda situada entre 800 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> e  $600\text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração de alongamento simétrico das ligações tetraédricas (Bortolatto, 2014; Choo *et al.*, 2022; Hemp, 2019; Jubouri *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023; Munguti; Dejene; Muthee, 2023; Praipipat; Jangkorn; Ngamsurach, 2023).

Figura 28 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as zeólitas LTA e FAU Y.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Tabela 16 expressa as atribuições das bandas de adsorção para as zeólitas LTA e FAU Y, sintetizadas nesse trabalho, para uma melhor visualização e interpretação dos resultados.

Tabela 16 – Atribuições das bandas de adsorção para as zeólitas LTA e FAU Y.

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3700 - 3000	Vibrações de alongamento O-H da água adsorvida
1700 - 1500	Vibração de flexão O-H da água adsorvida
1200 - 900	Vibrações de alongamento assimétrico de ligações tetraédricas
800 - 600	Vibração de alongamento simétrico de ligações tetraédricas

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

### 5.3 ANÁLISE DE Ba, Ca e Mg APÓS TESTE DE SORÇÃO

O teste de sorção teve o intuito de testar a capacidade das zeólitas ZA – 2S e ZY – 24 h na remoção do bário nas soluções sintéticas, bem como a capacidade de remoção do bário, cálcio e magnésio na água produzida. Para isso, o líquido foi analisado por meio da técnica de ICP-OES.

Optou-se por usar a ZY – 24 h porque esse material, de acordo com as análises realizadas, apresentou resultados semelhantes à zeólita FAU Y padrão (ZY – E), no entanto, foi obtida em um menor tempo.

A amostra de AP escolhida para a realização dos testes foi a EB, pois, como observado nas análises físico-químicas foi o efluente que alcançou valor elevado para dureza total e, conseqüentemente, tem maiores concentrações de cálcio e magnésio.

A Tabela 17 quantifica a concentração de bário remanescente nas soluções sintéticas após os testes de sorção.

Tabela 17 – Determinação da concentração de bário das soluções sintéticas.

AMOSTRAS	BÁRIO TOTAL (mg/L)	TAXA DE REMOÇÃO (%)	CONAMA 430/2011
SOLUÇÃO DE BÁRIO	41,410		
ZA 1	< 0,0001		
ZA 2	< 0,0001	100	
ZY 1	< 0,0001		
ZY 2	< 0,0001		
			5,0 mg/L
ÁGUA SINTÉTICA	37,370		
ZA 1	1,408	96,4	
ZA 2	1,282		
ZY 1	10,590	71,78	
ZY 2	10,500		

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Ao observar a Tabela 17, percebe-se que na solução de bário tanto a zeólita FAU Y como a zeólita LTA apresentaram boa capacidade de remoção do bário, uma vez que, a concentração inicial era de 41,410 mg/L e foi possível reduzi-la para valores inferiores ao limite de detecção do equipamento (0,0001 mg/L).

Dessa forma, considerando a composição média da água produzida usada nesse trabalho, optou-se por realizar o teste com a água sintética contendo os principais cátions presentes na amostra. Para isso, usou concentrações próximas às determinadas na AP.

Ao analisar os resultados obtidos para a solução de água produzida sintética, nota-se que a zeólita LTA apresentou um desempenho superior ao da zeólita FAU Y, pois conseguiu reduzir a concentração inicial de bário de 37,370 mg/L para valores abaixo de 2 mg/L, se adequando ao limite estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 (5,0 mg/L), enquanto que a ZY ficou com valores em cerca de 10,500 mg/L. Portanto, a zeólita LTA foi capaz de remover 96,4 % da concentração de bário, enquanto que a ZY removeu apenas 71,78 %.

Sabendo que as zeólitas tanto possuem a capacidade de adsorção como funcionam como trocador iônico, constata-se que ocorreu à competitividade entre os íons bário, cálcio, sódio e magnésio presentes na água produzida sintética, pois as zeólitas apresentam seletividade pelos cátions que irão ocupar seus sítios de compensação e a presença de vários íons diferentes do bário pode interferir na capacidade de sua remoção (Barbosa, 2011).

Além disso, a estrutura da zeólita LTA sintetizada nesse trabalho, conforme mostrado na Tabela 14, possui mais alumínio que a estrutura das zeólitas FAU Y e, conseqüentemente, tem mais cátions de compensação que conseguem ser trocado com mais facilidade pelos íons  $Ba^{2+}$  (Bezerra *et al.*, 2019; Ribeiro e Rodrigues, 2010).

A Tabela 18 quantifica a concentração dos metais bário, cálcio e magnésio remanescentes na água produzida após os testes de sorção.

Tabela 18 – Determinação dos metais na água produzida após teste de sorção.

AMOSTRAS	BÁRIO TOTAL (mg/L)	CÁLCIO (mg/L)	MAGNÉSIO (mg/L)	CONAMA 430/2011	REMOÇÃO DE BÁRIO (%)
ÁGUA PRODUZIDA	21,170	5462,000	173,700		
ZA 1	15,510	5271,000	165,900	5,0 mg/L Ba	24,35
ZA 2	16,520	5367,000	174,100		
ZY 1	18,490	5360,000	173,500		9,35
ZY 2	19,890	5447,000	173,500		

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Sabe-se que a rede das zeólitas é construída por tetraedros de  $SiO_4$  e  $AlO_4$ , em que o alumínio é trivalente, e, por esse motivo, a rede carrega uma carga elétrica negativa, de modo que essa carga é equilibrada por cátions que podem ser trocados por outros cátions de uma solução à medida que se difundem ao longo dos canais da zeólita. Esses cátions trocáveis podem ser sódio, bário, magnésio, cálcio e potássio. No caso das zeólitas LTA e FAU Y, os cátions trocáveis são  $Na^+$  (Abdelwahab e Thabet, 2023; Alves *et al.*, 2016; Graça *et al.*, 2022; Maya *et al.*, 2018; Mubarak *et al.*, 2022; Ribeiro e Rodrigues, 2010).

Ao averiguar os resultados obtidos para a água produzida real, de acordo com a Tabela 18, é notável que parte dos cátions sódio presentes na estrutura das zeólitas foram trocados por  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  da água, ao invés de serem trocados por  $Ba^{2+}$ . Entretanto, ainda assim, ocorreu a remoção de bário, principalmente, para a ZA, que alcançou 24,35 % enquanto que a ZY removeu 9,35 %.

Porém, ao comparar os resultados obtidos para a ZA na AP e na solução multielementar, percebe-se que a concentração do bário na água produzida não alcançou valores inferiores ao permitido pela resolução CONAMA 430/2011, como ocorreu com a água sintética. Logo, deve-se considerar que a composição da AP é bem mais complexa, uma vez que, apresenta outros cátions no meio, também possui ânions como, por exemplo, o cloreto, além de compostos orgânicos que irão interferir no processo de remoção dos metais (Bezerra *et al.*, 2019).

Sendo assim, embora a zeólita FAU Y apresente área específica maior que a zeólita LTA, conforme verificado na Tabela 15, não foi essa característica que se sobressaiu, porque a ZA foi capaz de remover mais cátions do que a ZY. Logo, é possível considerar que ocorreu o processo de troca iônica e que a zeólita LTA tem maior teor de Al em sua estrutura, conseqüentemente, uma maior quantidade de cátions de compensação, possuindo maior capacidade de troca iônica e resultando em uma melhor eficiência na remoção do bário na água produzida (Bezerra *et al.*, 2019; Ribeiro e Rodrigues, 2010).

Mediante a esses resultados, decidiu-se realizar mais dois testes diretamente na água produzida com a zeólita LTA, variando a massa do material para 600 mg e 900 mg. Os resultados obtidos para essas novas análises estão expostos na Tabela 19.

Tabela 19 – Determinação da concentração dos metais na água produzida após novos testes de sorção com a zeólita LTA.

AMOSTRAS	BÁRIO TOTAL (mg/L)	CÁLCIO (mg/L)	MAGNÉSIO (mg/L)	CONAMA 430/2011	REMOÇÃO DE CÁLCIO (%)	REMOÇÃO DE MAGNÉSIO (%)
ÁGUA PRODUZIDA	71,100	32860,000	429,650			
ZA <sub>1</sub> (600 mg)	53,700	29410,000	118,900	5,0 mg/L Ba	23,88	56,05
ZA <sub>2</sub> (600 mg)	43,300	20620,000	258,750			
ZA <sub>1</sub> (900 mg)	48,850	29075,000	381,150		17,76	18,66
ZA <sub>2</sub> (900 mg)	41,350	24975,000	317,850			

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

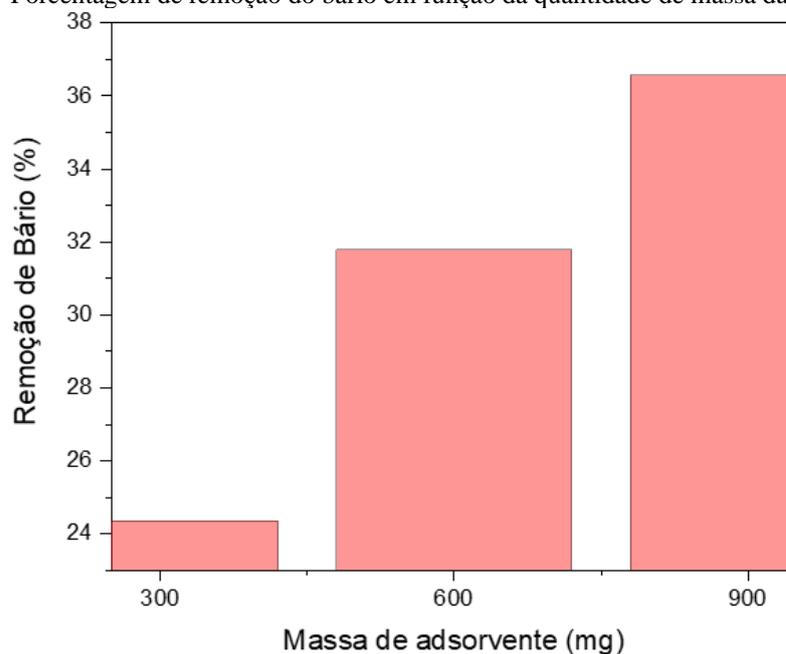
De acordo com os dados evidentes na Tabela 19, é possível constatar que a água produzida tem uma grande quantidade de cálcio, pois, os principais sais encontrados no efluente são os carbonatos de cálcio dissolvidos (Vieira, 2011). Sendo assim, a remoção de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> é de importante relevância para o trabalho, pois esses elementos compõem a dureza da água.

Dessa forma, ao expor os resultados obtidos nessa análise, fica evidente que o sódio de compensação apresenta grande facilidade em ser trocado com os cátions divalentes presente na AP (Prelot *et al.*, 2018), pois, conforme observado na Tabela 19, obteve-se indicativos de que a ZA apresentou capacidade de remoção de íons Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>.

Embora tenha ocorrido a remoção de cálcio e magnésio, observa-se que a maior porcentagem de remoção foi para a massa de 600 mg, entretanto, devido as concentrações de cálcio e magnésio do efluente serem muito elevadas, pode ser que esses valores de porcentagem estejam dentro da imprecisão do teste de sorção.

Também é visível que a zeólita LTA demonstrou boa capacidade de remoção do bário, uma vez que, ao passo em que a massa aumentou de 300 mg para 900 mg, também aumentou a porcentagem de remoção de bário, como pode ser visto na Figura 29.

Figura 29 – Porcentagem de remoção do bário em função da quantidade de massa da zeólita LTA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

De acordo com a Figura 29, observa-se que ocorreu a remoção relativa do bário, pois quando a massa do adsorvente duplicou de 300 mg para 600 mg, o percentual também aumentou, alcançando cerca de 8 % de remoção. Ademais, ao passo em que ocorreu o aumento de 600 mg para 900 mg, a diferença no percentual de remoção foi de, aproximadamente, 5 %. Portanto, o adsorvente promoveu a remoção de bário, nas condições aplicadas, com valores entre 24 % e 37 %.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A água produzida apresenta enorme potencial de poluição devido a sua complexa composição e tem propriedades diferentes de acordo com a geologia regional e os processos aos quais os reservatórios e poços estão submetidos.

Sendo assim, através das caracterizações realizadas nesse estudo para as amostras de água produzida, foi confirmado que esse efluente possui uma composição complexa e apresenta diversidade nas concentrações dos parâmetros físico-químicos analisados, dependendo de cada ETAP onde foi realizada a coleta.

No entanto, a água se mostrou dentro dos limites estabelecidos pela resolução CONAMA nº 430/2011 em relação ao pH e temperatura. Em contrapartida, o teor de óleos e graxas se encontra superior ao limite estabelecido pela legislação.

Além disso, as águas analisadas foram classificadas como muito dura, que possui uma salinidade elevada e a alcalinidade encontrada é referente apenas aos bicarbonatos. Também foi possível determinar as concentrações dos metais bário, zinco e manganês, em que apenas a concentração do bário não está em conformidade com a resolução CONAMA nº 430/2011. Entretanto, os parâmetros de dureza total, salinidade e a concentração elevada de bário, estão diretamente relacionados com problemas no setor industrial referentes a corrosão e incrustações em canos e tubulações.

Com relação às zeólitas, pôde-se constatar que são excelentes materiais, pois apresentam síntese de fácil realização e são muito utilizados nos processos de adsorção e troca iônica. Dessa forma, pode-se concluir que todas as zeólitas foram sintetizadas com sucesso, incluindo a zeólita FAU Y que teve a sua síntese adaptada, na qual foi possível obtê-la em apenas 48 horas.

Como mostrado no DRX, todos os materiais apresentaram boa cristalinidade, com fases mais puras e picos bem definidos. Além disso, as zeólitas também apresentaram boa estabilidade térmica e, de acordo com os resultados do FRX, exibiram a composição desejada para cada aluminossilicato.

Também foi possível visualizar, através da microscopia eletrônica de varredura, a estrutura morfológica característica dos sólidos, sendo o formato cúbico para a zeólita LTA e o formato octaédrico para a zeólita FAU Y, em que a distribuição do tamanho das partículas foi, em média, de 1,0 µm para a ZA, de 0,65 µm para a ZY – E e de 0,75 µm para a ZY – 24 h.

Além disso, de acordo com os dados obtidos pela adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as zeólitas FAU Y, foi confirmado que esses materiais apresentam isotermas do tipo I, sendo caracterizados como sólidos microporosos. Também obtiveram área superficial elevada, de 675

$\text{m}^2/\text{g}$  para a ZY – E e de  $880 \text{ m}^2/\text{g}$  para a ZY – 24 h. Embora o diâmetro de poro tenha sido de  $5,9 \text{ \AA}$ , menor do que o relatado na literatura ( $7,9 \text{ \AA}$ ), ainda assim, conseguiu-se determiná-lo. Entretanto, a análise de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  não foi eficaz para a zeólita LTA, uma vez que, os resultados obtidos para esse material foram atípicos, sendo necessário refazer a análise para esse sólido. Tendo em vista que ela apresentou uma área superficial muito pequena e não foi possível determinar seu diâmetro de poro, possivelmente, devido os poros da ZA sintetizada nesse trabalho serem indetectáveis pela sonda molecular de  $\text{N}_2$ , bem como à existência de cátions  $\text{Na}^+$  em sua estrutura, que ocupam a posição próxima à abertura dos microporos.

Contudo, por meio do FTIR, foi possível confirmar as bandas características de todos os materiais sintetizados, sendo elas referentes à água adsorvida e aos alongamentos simétricos e assimétricos dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ .

Os testes de sorção foram realizados em soluções sintéticas para estudar as propriedades de competitividade iônica e seletividade das zeólitas. Dessa forma, verificou-se que tanto a zeólita LTA como a zeólita FAU Y é eficaz para a remoção de bário quando não estão presentes outros interferentes. No entanto, ao analisar os resultados obtidos para a água produzida sintética, observou-se que a zeólita LTA apresentou um desempenho superior ao da zeólita FAU Y, logo, é compreensível que isso ocorreu devido ao fato das zeólitas funcionarem como trocadores iônicos, sendo assim, constata-se que as zeólitas apresentam seletividade pelos cátions que irão ocupar seus sítios de compensação e a presença de íons diferentes do bário pode interferir na capacidade de sua remoção.

Ao averiguar os resultados obtidos para a água produzida real, percebe-se que o comportamento se manteve para a zeólita LTA que conseguiu remover  $24,35 \%$  de bário, assim sendo, apesar da zeólita FAU Y apresentar a maior área superficial, não foi essa característica que se sobressaiu, porque a ZA foi capaz de remover mais cátions do que a ZY. Logo, concluiu-se que o processo que está ocorrendo é o de troca iônica e que a estrutura da zeólita LTA possui mais alumínio e, conseqüentemente, mais cátions de compensação que conseguem ser trocados com mais facilidade pelos íons  $\text{Ba}^{2+}$ .

Por isso, foi realizado novos testes de sorção na água produzida, apenas com a zeólita LTA, em que variou sua massa para  $600 \text{ mg}$  e  $900 \text{ mg}$ . Dessa forma, constatou-se que o sódio de compensação apresenta grande facilidade em ser trocado com os cátions  $\text{Ba}^{2+}$ , uma vez que, à medida que aumentou a massa da zeólita para  $900 \text{ mg}$ , também aumentou a porcentagem de remoção de bário, conseguindo alcançar o percentual de remoção de  $36,57 \%$ .

Além disso, a remoção de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é relevante para o trabalho, tendo em vista que esses cátions compõem a dureza da água e podem formar precipitados que obstruem os canos

e tubulações. Embora tenha ocorrido a remoção de cálcio e magnésio da AP, devido as elevadas concentrações desses íons, os percentuais de remoção obtidos para essa análise podem estar dentro da imprecisão do teste de sorção.

Portanto, a zeólita LTA comprovou ser um trocador iônico capaz de ser utilizado no tratamento da água produzida, pois consegue extrair os cátions de bário, cálcio e magnésio presentes na matriz complexa desse efluente.

## REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; THABET, W. M. **Natural zeolites and zeolite composites for heavy metal removal from contaminated water and their applications in aquaculture Systems: A review.** [S.I.]: Egyptian Journal of Aquatic Research, Vol. 49. 2023. p. 431-443. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687428523000778>. Acesso em: 09 de ago. 2024.
- ABDOU, M. *et al.* **Valor del agua de formación.** *Oilfield Review.* [S.I.]: Schlumberger, 2011. p. 26-39.
- ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica.** São Paulo, 2014. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/slr/cel/0399>. Acesso em: 24 de fev. 2024.
- ADAMSON, A.W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces.** 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 1997. 808 p.
- ADVANI, J. H. *et al.* **Synthesis of core-shell structured zeolite nanocomposite comprising ZSM-5 core and zeolite Y shell.** *Materials Letters.* Vol. 360. 135994. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X24001320>. Acesso em: 18 de mar. 2024.
- AHMADUN, F. *et al.* **Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** [S.I.]: *Journal of Hazardous Materials,* 2009. p. 530-551.
- ALCÂNTARA, D. V. **Proposta de modelo cinético de adsorção e dessorção aplicado aos processos de contaminação de solos por metais.** 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, DF, 2020. Disponível em: [http://icts.unb.br/jspui/bitstream/10482/40887/1/2020\\_DharaVieiraAlc%C3%A2ntara.pdf](http://icts.unb.br/jspui/bitstream/10482/40887/1/2020_DharaVieiraAlc%C3%A2ntara.pdf). Acesso em: 27 de fev. 2024.
- ALMEIDA, D. S. **Determinação de metais nas águas superficiais da bacia do rio são joão.** Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/6058/1/D%C3%A9bora%20da%20Silva%20Almeida.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2024.
- ALMEIDA, F. B. P. S. **Estudo do tratamento de água de produção de petróleo utilizando unidade de separação por biosorção.** Maceió, 2014. Disponível em: <https://www.repositorio.ufal.br/bitstream/riufal/1185/1/Estudo%20do%20tratamento%20de%20c3%a1gua%20de%20produ%20c3%a7%20de%20petr%20c3%b3leo%20utilizando%20unidade%20de%20separa%20c3%a7%20por%20biosor%20c3%a7%20c3%a3o.pdf>. Acesso em: 03 de jan. 2023.
- ALSULAILI, A.; ELSAYED, K.; REFAIE, A. **Utilization of agriculture waste materials as sustainable adsorbents for heavy metal removal: A comprehensive review.** [S.I.]: *Journal of Engineering Research,* 2023.
- ALTARE, C. R. *et al.* **Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water.** [S.I.]: *Microporous and*

Mesoporous Materials, 2007. p. 305-316. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107002089>. Acesso em: 20 de mai. 2024.

ALVES, C. E. S. **Fundamentos da química ambiental**. Maringá, 2016.

ALVES, F. R. S. *et al.* **Aplicação de zeólitas para redução da dureza total em águas subterrâneas oriundas do semiárido paraibano**. III Workshop internacional sobre água no semiárido brasileiro. 2016. 6p. Disponível em:  
[https://editorarealize.com.br/editora/anais/wiasb/2017/TRABALHO\\_EV079\\_MD1\\_SA8\\_ID262\\_14092017221050.pdf](https://editorarealize.com.br/editora/anais/wiasb/2017/TRABALHO_EV079_MD1_SA8_ID262_14092017221050.pdf). Acesso em: 09 de ago. 2024.

ALZHRANI, S. *et al.* **Potential tertiary treatment of produced water using highly hydrophilic nanofiltration and reverse osmosis membranes**. [S.I.]: J. Environ. Chem. Eng, 2013. p. 1341-1349.

AMAKIRI, K. T. *et al.* **Review of oilfield produced water treatment Technologies**. [S.I.]: Chemosphere, 2022. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653522005574>. Acesso em: 23 de ago. 2023.

AMINI, S. *et al.* **Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS)**. [S.I.]: Chemical Engineering Research and Design, 2012. p. 2186-2195.

ANDRADE, J. C. **Química Analítica Básica: Os conceitos ácido-base e a escala de pH**. [S.I.]: Chemkeys - Liberdade para aprender, 2010.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2024.

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. 2017.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico - Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001. 729p.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. M. **Metals Gerenciamento da toxicidade**. Belo Horizonte: Atheneu, 2003. 554 p.

AZIZ, K. H. H.; KAREEM, R. **Recent advances in water remediation from toxic heavy metals using biochar as a green and efficient adsorbent: A review**. [S.I.]: Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100495>

BADER, M.S.H. **Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations**. [S.I.]: Desalination, 2007. p. 159-168.

BALBINO, T. A. C. **Remoção de metais pesados de águas empregando organocompósito magnético de hidrotalcita modificada com ácido húmico.** Viçosa, MG, 2017. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/13191/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 21 de jan. 2023.

BARBOSA, A. M. A. **Caracterização e análise do potencial da água produzida como alternativa para reuso.** Natal, 2019. Disponível em: <https://memoria.ifrn.edu.br/bitstream/handle/1044/1713/Andreza%20Miranda%20de%20Andrade%20Barbosa.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 de jan. 2024.

BARBOSA, A. M. A. TAVARES, J. L. NAVONI, J. A. **Caracterização e análise do potencial da água produzida como alternativa para reuso.** [S.I.]: HOLOS, 2019. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/9200/pdf>. Acesso em: 23 de jan. 2024.

BARBOSA, C. D. A. E. S. **Utilização de zeólita NH<sub>4</sub>-Y como adsorvente de bário em água produzida:** estudo cinético e termodinâmico. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. São Cristovão, SE. 2011. Disponível em: [https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/6158/1/CINTYA\\_ANGELES\\_ESPIRITO\\_SANTO\\_BARBOSA.pdf](https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/6158/1/CINTYA_ANGELES_ESPIRITO_SANTO_BARBOSA.pdf). Acesso em: 22 de mai. 2024.

BARROS, A. J. M. *et al.* **Estudo termogravimétrico do processo de sorção de metais pesados por resíduos sólidos orgânicos.** [S.I.]: Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 11, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/FFHfSLvw7M5QfDgcQsHNMcC/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 19 de ago. 2024.

BARSI, F. V. **Remoção de cátions metálicos utilizando zeólita HUSY.** IX Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental, XV Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental e III Fórum Latino Americano de Engenharia e Sustentabilidade. Belo Horizonte, MG, 2017. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/engineeringproceedings/xvенеeamb/061.pdf>. Acesso em: 09 de ago. 2023.

BAYUO, J. *et al.* **Adsorption and desorption processes of toxic heavy metals, regeneration and reusability of spent adsorbents: Economic and environmental sustainability approach.** [S.I.]: Advances in Colloid and Interface Science, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868624001192>. Acesso em: 16 de jun. 2024.

BELLO, M. O. *et al.* **Na-Y zeolite supported TiO<sub>2</sub>/Pd nanoparticles for enhanced photoredox catalytic properties and green hydrogen Generation.** [S.I.]: Catalysis Communications, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736723002194>. Acesso em: 18 de mar. 2024.

BELVISO, C. *et al.* **Zeolite A with waste material: Morphological effect of laser treatments in air.** [S.I.]: Process Safety and Environmental Protection, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582023011084>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

BEZERRA, B. G. P. *et al.* **Remoção de metais tóxicos de água produzida empregando zeólita A.** [S.I.]: Revista Perspectiva, 2016. p. 65-71. Disponível em: [https://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/151\\_584.pdf](https://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/151_584.pdf). Acesso em: 22 de mai. 2024.

BEZERRA, B. G. P. *et al.* **Cleaning produced water: A study of cation and anion removal using different adsorbents.** [S.I.]: Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719301290>. Acesso em: 09 de ago. 2024.

BEZERRA FILHO, L. E. A.; SILVA, F. W. M. **Caracterização da água produzida associada ao petróleo na indústria petrolífera do Rio Grande do Norte.** Mossoró, RN, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/63606a56-f440-448a-a2ec-9fce69fdb6c8/content>. Acesso em: 12 de mar. 2024.

BHATTACHARYYA, K. *et al.* **Adsorptive removal of cadmium from aqueous medium-a critical review.** [S.I.]: Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1474706523001821>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

BOONPANAID, C. PIYAMONGKALA, K. **Using commercial resin for ion exchange to remove hardness from domestic water supply.** [S.I.]: Materialstoday: proceedings, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323020126>. Acesso em: 10 de jun. 2024.

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

BORTOLATTO, L. B. **Síntese e caracterização de zeólita y com fontes alternativas de silício e alumínio.** Dissertação de Mestrado, UFSC, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2014.

BORTOLATTO, L. B. *et al.* **Síntese e caracterização da zeólita y a partir de metacaulim.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2014. Disponível em: <https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0416-25610-145952.pdf>. Acesso em: 24 de ago. 2024.

BORTOLI, J. *et al.* **Qualidade físico-química da água em propriedades rurais com produção de leite no vale do Taquari - RS.** Caderno Prudentino de Geografia, 2017.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos.** [S.I.]: Química Nova, Vol. 30, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/SgXNGCDBp3mWRv9TNR63kXj/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 25 de ago. 2024.

BRÁZ, L. M. **Fabricação de materiais porosos utilizando resíduos sólidos da indústria de processamento de mandioca.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2020. Disponível em:

[https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5005/1/LD\\_PPGEA\\_M\\_Braz%2C\\_Leandro\\_Mateus\\_2020.pdf](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5005/1/LD_PPGEA_M_Braz%2C_Leandro_Mateus_2020.pdf). Acesso em: 12 de mar. 2024.

BRITO FILHO, D. **Toxicologia humana e geral**. 2 ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1988.

BROADLEY, M. R. *et al.* **Zinc in plants**. [S.I.]: New Phytologist, 2007. p. 677-702.

CABRAL, R. C.; SANTOS, D. F. **Estudo das principais técnicas para o tratamento de água produzida de petróleo. Uma análise das principais metodologias utilizadas em campo**. Alagoas. 2019. Disponível em:  
<https://periodicos.set.edu.br/fitsexatas/article/view/6782/3388>. Acesso em: 20 de mai. 2024.

CAKAJ, A. *et al.* **Plants as effective bioindicators for heavy metal pollution monitoring**. [S.I.]: Environmental Research, 2024. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935124011277>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. UFRN. Natal, RN. 2011.

CÂMARA, G. G.; BIANCHIN, L.; TUBINO, R. **Avaliação do uso de zeólitas na remoção de cromo (VI) de efluente da indústria metalúrgica**. 70º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, RJ, 2015.

CAPPS, R. W.; METELLI, G. N.; BRADFORD, M. L. **Reduce oil and grease content in wastewater**. [S.I.]: Hydrocarbon Processing, 1993. p. 102-110.

CARVALHO, S. **Absorção ou adsorção?**. 2018. Disponível em:  
<https://pt.linkedin.com/pulse/absor%C3%A7%C3%A3o-ou-adsor%C3%A7%C3%A3o-soraya-carvalho>. Acesso em: 23 de jun. 2024.

CARVALHO, P. C. A. P. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo: filtração, adsorção e foto-fenton**. Natal, RN, 2016. Disponível em:  
[https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/21946/1/PatriciaCristinaDeAraujoPugliaDeCarvalho\\_TESE.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/21946/1/PatriciaCristinaDeAraujoPugliaDeCarvalho_TESE.pdf). Acesso em: 03 de jan. 2023.

CARVALHO, K. A. **Síntese, caracterização e aplicação do híbrido hidrotalcita/hidroxiapatita na adsorção de metais**. Dissertação de Mestrado, UERN, Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais. Mossoró, RN. 2019.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos de físico-química**. 1.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1995.

CASTIBLANCO, J. E. B. *et al.* **Classification of produced water samples using class-oriented chemometrics and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry**. [S.I.]: Talanta, 2024. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914023010949>. Acesso em: 08 de jun. 2024.

CASTRO, M. S. *et al.* **Análise estatística aplicada aos parâmetros de síntese de faujasita Na-X.** [S.I.]: The Journal of Engineering and Exact Sciences, 2017. p. 254–266.

CÉSAR, S. D.; JAGER, D. D.; NJOYA, M. **Environmental trade-offs in energy production: A review of the produced water life cycle and environmental footprint.** [S.I.]: Marine Pollution Bulletin, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X24004570>. Acesso em: 06 de jun. 2024.

CETESB. **FIT Ficha de Informação Toxicológica.** 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Mangane%CC%82s.pdf>. Acesso em: 22 de mai. 2024.

CHANG, R. **Química.** [S.I.]: McGraw Hill, 1994.

CHEN, Z. *et al.* **Coal fly ash to Y zeolite of great purity and crystallinity: A new and green activation method of combined *in situ* microwave and ultrasound.** [S.I.]: Solid State Sciences, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255822002977>. Acesso em: 09 de ago. 2023.

CHEN, Z. *et al.* **MSC-derived exosomes mitigate cadmium-induced male reproductive injury by ameliorating DNA damage and autophagic flux.** [S.I.]: Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651324003828>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

CHENG, J. *et al.* **Synthesis of high-crystallinity Zeolite A from rare earth tailings: Investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines.** [S.I.]: Journal of Hazardous Materials, Vol. 468, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389424003091>. Acesso em: 15 de ago. 2024.

CHOI, Y. *et al.* **Water management and produced water treatment in oil sand plant: A review.** [S.I.]: Desalination, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116991>

CHOO, M. Y. *et al.* **Uniform mesoporous hierarchical nanosized zeolite Y for production of Hydrocarbon-like biofuel under H<sub>2</sub>-Free deoxygenation.** [S.I.]: Fuel, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236122010651>. Acesso em: 09 de ago. 2023.

CLANCY, H.; COSTA, M. **Nickel: A pervasive carcinogen.** [S.I.]: Future Oncology, 2012. p. 1507–1509. doi:10.2217/fon.12.154.

COELHO, D. A. *et al.* **Análise da alcalinidade total e concentração de carbono inorgânico em trechos urbanos de rios: o exemplo do rio santa rita, região sudoeste da Bahia.** VI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Porto Alegre, RS, 2015. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2015/VIII-005.pdf>. Acesso em: 25 de fev. 2024.

CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.

CONAMA. Resolução nº 393 de 8 de agosto de 2007. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.

CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.

CONNOLLY, E. L; GUERINOT, M. L. **Iron stress in plants**. [S.I.]: Genome Biology, 2002.

COSTA, A. K. M. **Análise sobre a água de produção para fins de descarte e reinjeção**.

Niterói, RJ. 2017. Disponível em:

[https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/5314/MONOGRAFIA\\_ANAKAROLINACOSTA\\_SCANEADO.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/5314/MONOGRAFIA_ANAKAROLINACOSTA_SCANEADO.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 10 de jan. 2024.

COSTA, S. I. G. *et al.* **Towards the removal of soluble organic compounds present in oilfield produced water by advanced oxidation processes: Critical review and future directions**. [S.I.]: Process Safety and Environmental Protection, 2023. p. 608-626. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582023003439>. Acesso em: 20 de mai. 2024.

CRUZ, F. **A importância da análise de cloretos na água**. 2022. Disponível em:

<https://baktron.com.br/a-importancia-da-analise-de-cloretos-na-agua/#:~:text=A%20determina%C3%A7%C3%A3o%20da%20concentra%C3%A7%C3%A3o%20de,res%C3%ADduos%20industriais%2C%20ou%20a%20partir>. Acesso em: 17 de mai. 2024.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**.

Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, RN. 2002. Disponível em:

[http://www.nupeg.ufrn.br/documentos\\_finais/dissertacoes\\_de\\_mestrado/dissertacoes/fabiola.pdf](http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/fabiola.pdf). Acesso em: 31 de jan. 2023.

DEY, S. *et al.* **Removal of chlorides and hardness from contaminated water by using various biosorbents: A comprehensive review**. [S.I.]: Water-Energy Nexus, 2024. p. 39-76.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588912524000031>. Acesso em: 17 de mai. 2024.

DHENKULA, S. P. *et al.* **An overview of heavy metals treatment & management for laboratory waste liquid (LWL)**. [S.I.]: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343724012958>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

DICKSON, M. S. *et al.* **Structural and thermodynamic effects of hydration in Na-zeolite A (LTA) from low-temperature heat capacity**. [S.I.]: The Journal of Chemical

Thermodynamics, 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021961423000204>. Acesso em: 02 de ago. 2023.

DI FILIPPO, M. N. **Use of produced water in recirculating cooling systems at power generating facilities**. In: Semi-annual technical progress report, 2004, Palo Alto, USA. Proceedings. Palo Alto: EPRI, 2004. DOE Award 41906.

DING, Z. *et al.* **Integrate multifunctional ionic sieve lithiated X zeolite-ionic liquid electrolyte for solid-state lithium metal batteries with ultralong lifespan**. [S.I.]: Chemical Engineering Journal, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721050968>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

DOVIDAUSKAS, S. *et al.* **Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil)**. Revista Visa em debate sociedade, ciência e tecnologia. São Paulo, SP. 2016.

DU, M. *et al.* **Effects of oilfield-produced water discharge on the spatial patterns of microbial communities in arid soils**. [S.I.]: Science of The Total Environment, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170333>

DUTTA, R. *et al.* **Desalination of oil field produced water using ion exchange system: As a remediation environmental hazard**. [S.I.]: Natural Hazards Research, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.nhres.2024.01.009>

FAKSNES, L. G.; GRINI, P. G.; DALING, P. S. **Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water**. [S.I.]: Marine Pollution Bulletin, 2004. p. 731-742. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X03004831>. Acesso em: 20 de mai. 2024.

FAN, Y. *et al.* **Synthesis of zeolite A from fly ash and its application in the slow release of urea**. [S.I.]: Waste Management, 2023. p. 47-55. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X22006250>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

FARAG, A. M.; HARPER, D. D. **A review of environmental impacts of salts from produced water on aquatic resources**. [S.I.]: International Journal of Coal Geology, 2014. p. 157-161.

FEISAL, N. A. S. *et al.* **A comprehensive review of nanomaterials for efficient heavy metal ions removal in water treatment**. [S.I.]: Journal of Water Process Engineering, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714424007980>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102154/221031.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 09 de jan. 2024.

FERNANDES, S. G. S. **Materiais adsorventes e suas aplicações: uma revisão bibliográfica**. Angicos, RN, 2021. Disponível em:

<https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/bccef72e-63c1-4545-bc00-8252e4a64348/content>. Acesso em: 12 de mar. 2024.

FERREIRA, L. T.; ALMEIDA, S. M. S.; COELHO, F. A. **Cálculo de adsorção através de planilha em excel**. 2020. Disponível em: <https://www.usf.edu.br/galeria/getImage/768/2886316288898434.pdf>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

FIGUEREDO, K. S. L. **Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de parâmetros químicos**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Química, Natal, RN, 2010. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17620/1/KyteriaSLF\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17620/1/KyteriaSLF_DISSERT.pdf). Acesso em: 23 de fev. 2024.

FOGAÇA, J. R. V. **Exploração e extração do petróleo**. [S.I.]: Prepara enem, [21--]. Disponível em: <https://www.preparaenem.com/quimica/exploracao-extracao-petroleo.htm>. Acesso em: 06 de mai. 2024.

FRANCHI, N.; BALLARIN, L. **Influence of cadmium on the morphology and functionality of haemocytes in the compound ascidian Botryllus schlosseri. Comparative Biochemistry And Physiology**. [S.I.]: Toxicology & Pharmacology, 2013. p. 29–35.

FRANÇOIS, L. L. **Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado visando o tratamento de efluentes hospitalares**. 2015.

FUJII, T. *et al.* **Enhanced sodium ion conduction of highly dense bulk zeolite X prepared by hydrothermal hot-pressing**. [S.I.]: Journal of the European Ceramic Society, 2022. p. 3510-3514. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221922001558>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

FUNASA. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Controle da Qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Brasília, 2014. Disponível em: <https://www.funasa.gov.br/documents/20182/38937/Manual+de+controle+da+qualidade+da+%C3%A1gua+para+t%C3%A9cnicos+que+trabalham+em+ETAS+2014.pdf/85bbdbc-8cd2-4157-940b-90b5c5bfc87>. Acesso em: 25 de fev. 2024.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal. 2007.

GABARDO, I. T. *et al.* **Evaluation of produced water from Brazilian offshore platforms**. Cap. 3 In: Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies. [S.I.]: Springer Science, 2011. 608p.

GAD, S. C. **Barium**. 4th ed. [S.I.]: Encyclopedia of Toxicology, 2024. p. 911-915. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00486-3>

GALVÃO, A. F. F. *et al.* **Tratamento da água produzida da indústria de petróleo através da mistura: óleo de coco e querosene de aviação.** 2018. Disponível em: [https://editorarealize.com.br/editora/anais/conadis/2018/TRABALHO\\_EV116\\_MD4\\_SA11\\_ID190\\_05062018153920.pdf](https://editorarealize.com.br/editora/anais/conadis/2018/TRABALHO_EV116_MD4_SA11_ID190_05062018153920.pdf). Acesso em: 05 de jan. 2023.

GANDHI, D.; BANDYOPADHYAY, R.; SONI, B. **Zeolite Y from kaolin clay of Kachchh, India: Synthesis, characterization and catalytic application.** [S.I.]: Journal of the Indian Chemical Society, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452221002466>. Acesso em: 09 de ago. 2023.

GHOUTI, M. A. A. *et al.* **Produced water characteristics, treatment and reuse: A review.** [S.I.]: Journal of Water Process Engineering, 2019. p. 222-239. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714418306858>. Acesso em: 23 de ago. 2023.

GOLDEMBERG, J. *et al.* **Oil and natural gas prospects in South America: can the petroleum industry pave the way for renewable in Brazil?.** [S.I.]: Energy Policy, 2014. p. 58-70.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético. Rio de Janeiro. 2014. Disponível em: [https://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Ana\\_Paula\\_Pereira\\_Gomes.pdf](https://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Ana_Paula_Pereira_Gomes.pdf). Acesso em: 23 de fev. 2024.

GÓMEZ, J. M. *et al.* **Mesoporous low silica X (MLSX) zeolite: Mesoporosity in loewenstein limit?.** [S.I.]: Microporous and Mesoporous Materials, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181121007447>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

GORDINA, N. E. *et al.* **Investigation of NH<sub>3</sub> Desorption Kinetics on the LTA and SOD Zeolite Membranes.** [S.I.]: Membranes, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/12/2/147>. Acesso em: 15 de ago. 2024.

GRAÇA, J. K. *et al.* **Técnicas tradicionais e emergentes de remoção de bário para o tratamento de água e efluentes.** [S.I.]: Research, Society and Development. Vol. 11. 2022.

GRANA, R. J. A. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares para uso no tratamento de águas contaminadas por metais pesados.** Belém. 2009. Disponível em: [http://repositorio.ufpa.br/bitstream/2011/14725/1/Dissertacao\\_SinteseCaracterizacaoHidroxidos.pdf](http://repositorio.ufpa.br/bitstream/2011/14725/1/Dissertacao_SinteseCaracterizacaoHidroxidos.pdf). Acesso em: 29 de jan. 2023.

GUNTHER, W. M. R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso.** Tese de Doutorado. Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 1998.

HEMP, A. O. **Síntese e caracterização da zeólita NaY, e sua modificação com cobre, na adsorção de SO<sub>2</sub> sintético.** Curitiba, 2019. Disponível em:

[http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/9184/2/CT\\_COQUI\\_2019\\_1\\_01.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/9184/2/CT_COQUI_2019_1_01.pdf). Acesso em: 18 de mar. 2024.

HENAUTH, P. H. L. L.; SILVA, A. D. S.; SOARES, I. B. **Utilização de zeólita comercial para tratamento de efluentes sintético e natural contaminados, visando remoção de íons Ag<sup>+</sup> e Mn<sup>2+</sup>**. [S.I.]: Revista engenharia e tecnologia aplicada, 2021. Disponível em: <http://revistas.ung.br/index.php/engenhariaetecnologia/article/viewFile/4742/3311>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

HERAWATI, N. *et al.* **Removal of total dissolved solids from oil-field-produced water using ceramic adsorbents integrated with reverse osmosis**. [S.I.]: Materialstoday: proceedings, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323016917>. Acesso em: 12 de jun. 2024.

HESPANHOL, I. **Potencial de Reuso de Água no Brasil: agricultura, indústria, município e recarga de aquíferos**. Barueri: Manole, 2003.

HSU, C. Y. *et al.* **Adsorption of heavy metal ions use chitosan/graphene nanocomposites: A review study**. [S.I.]: Results in Chemistry, Vol. 07, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715624000286>. Acesso em: 13 de ago. 2024.

HUANG, R. *et al.* **Fabrication of an efficient surface ion-imprinted polymer based on sandwich-like graphene oxide composite materials for fast and selective removal of lead ions**. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. [S.I.]: Elsevier BV, 2019. p. 218-228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.011>.

HU, Z. *et al.* **Health risk assessment for human mercury exposure from Cinnabaris - containing Baizi Yangxin Pills in healthy volunteers *Po* administration**. [S.I.]: Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2024.127398>

IARC. **Cadmium and cadmium compounds Monogr Eval Carcinog Risks Hum**. 2012. p. 121-145.

ILLI, J. C. **Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HDTMA-BR como sólido sorvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/157754/001018838.pdf?sequence=1>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

INDIRA, V.; ABHITHA, K. **A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus**. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772427122000572>. Acesso em: 26 de dez. 2022.

ISLAM, M. S. *et al.* **The concentration, source and potential human health risk of heavy metals in the commonly consumed foods in Bangladesh**. [S.I.]: Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015.

IUPAC. **Recommendations**. Pure and Applied Chemistry, 1985. p. 603-619.

IZA. **Database of Zeolite Structures**. 2017. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 04 de out. 2024.

JESUS, C. A. G. **Zinco**. In: Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral. Série Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, 2001.

JIANG, W. *et al.* **Characterization of produced water and surrounding surface water in the Permian Basin, the United States**. [S.I.]: Journal of Hazardous Materials, 2022.

JUBOURI, S. M. A. *et al.* **Green synthesis of porous carbon cross-linked Y zeolite nanocrystals material and its performance for adsorptive removal of a methyl violet dye from water**. [S.I.]: Microporous and Mesoporous Materials, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181123001580>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

KHADER, E. H. *et al.* **Removal of organic pollutants from produced water by batch adsorption treatment**. [S.I.]: Clean Technologies and Environmental Policy, Vol. 24, 2022. p. 713 – 720. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10098-021-02159-z>. Acesso em: 13 de ago. 2024.

KHALED, B. M. *et al.* **Study on the effect of different contact times on the migration of heavy metals into different foodstuffs served in plastic cups**. [S.I.]: Heliyon, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844024076588>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

KHAN, S. *et al.* **Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions**. [S.I.]: Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s43994-023-00083-0>. Acesso em: 13 de ago. 2024.

KIWAAN, H. A. *et al.* **Experimental and electrical studies of Na-X zeolite for the adsorption of different dyes**. [S.I.]: Journal of Molecular Liquids, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732221006036>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

KLEMZ, A. C. **Remoção de compostos orgânicos solúveis de água produzida de petróleo por extração líquido-líquido em um misturador-decantador à inversão de fases**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFSC. Florianópolis. 2020.

KLEMZ, A. C. *et al.* **Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review**. [S.I.]: Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041052031336X>. Acesso em: 23 de ago. 2023.

KOVO, A. S. *et al.* **Column adsorption of biological oxygen demand, chemical oxygen demand and total organic carbon from wastewater by magnetite nanoparticles-zeolite a composite**. [S.I.]: Heliyon, 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S240584402300302X>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

LATSCHKA, M. *et al.* **Influence of hot liquid flowing water on Zeolite Y stability.** [S.I.]: Microporous and Mesoporous Materials, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181123001282>. Acesso em: 26 de jul. 2023.

LE, A. T. *et al.* **Mechanisms of removal of heavy metal ions by ZnO particles.** [S.I.]: Heliyon, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S240584401838157X>. Acesso em: 28 de fev. 2024.

LEAL, J. P. **Destilação.** [S.I.]: Ciência Elementar, 2015. Disponível em: <https://rce.casadasciencias.org/rceapp/art/2015/083/>. Acesso em: 04 de set. 2024.

LEE, W. H.; LIN, Y. W.; LIN, K. L. **Parameter optimization, characterization, and crystallization mechanisms underlying the synthesis of zeolite A using liquid crystal display waste glass and sandblasting waste as alternative raw materials.** [S.I.]: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343722013793>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

LI, M. *et al.* **Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution.** [S.I.]: Applied Surface Science, 2014. p. 1063–1069.

LI, T. *et al.* **Rhizosphere characteristics of zinc hyperaccumulator *Sedum alfredii* involved in zinc accumulation.** 2011.

LI, W. *et al.* **Utilization of electrolytic manganese residue to synthesize zeolite A and zeolite X for Mn ions adsorption.** [S.I.]: Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023. p. 147-158. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X22007237>. Acesso em: 02 de ago. 2023.

LI, X. D. *et al.* **Molecular strategies of the pygmy grasshopper *Eucrotettix oculatus* adapting to long-term heavy metal pollution.** [S.I.]: Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651324003774#bib45>. Acesso em: 16 de jun. 2024.

LI, X. K. *et al.* **Enhancing the phytoremediation of petroleum-contaminated arid saline-alkali soil through irrigation-intercropping system combined with surfactants.** [S.I.]: Ecological Engineering, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925857424000697>. Acesso em: 05 de jun. 2024.

LI, Y. **LTA Zeolite Membranes**. [S.I.]: Living reference work entry, 2015. Disponível em: [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-40872-4\\_1276-2](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-642-40872-4_1276-2). Acesso em: 15 de ago. 2024.

LI, Y. T. *et al.* **Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soils by nZVI coupled with electrokinetic activation of persulfate**. [S.I.]: Journal of Cleaner Production, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652624019620>. Acesso em: 05 de jun. 2024.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

LIU, A. *et al.* **Bile acid metabolism is altered in learning and memory impairment induced by chronic lead exposure**. [S.I.]: Journal of Hazardous Materials, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389424009397>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

LIU, J. *et al.* **Predicting the binding configuration and release potential of heavy metals on iron (oxyhydr)oxides: A machine learning study on EXAFS**. [S.I.]: Journal of Hazardous Materials, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389424003765>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

LUNARDI, K. **Avaliação da presença de metais pesados nas águas do arroio barracão no município de Guaporé – RS**. Lajeado, 2012. Disponível em: <https://www.univates.br/bduserver/api/core/bitstreams/b874ebda-8bf6-4f50-be68-a1fd36710e21/content#:~:text=Os%20metais%20pesados%20chegam%20aos,problemas%20%20C3%A0%20sa%C3%BAde%20da%20popula%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em: 26 de fev. 2024.

MACEDO, V. A. P. **Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, SP. 2009. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-22082013-102757/publico/EQD09007.pdf>. Acesso em: 22 de mai. 2024.

MADHU, J. *et al.* **Comparison of three different structures of zeolites prepared by template-free hydrothermal method and its CO<sub>2</sub> adsorption Properties**. [S.I.]: Environmental Research, Vol. 214, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935122012762>. Acesso em: 15 de ago. 2024.

MAGALHÃES, E. R. B. *et al.* **Activated sludge treatment for promoting the reuse of a synthetic produced water in irrigation**. [S.I.]: J. Environ. Sci. Health - Part B. 2020. p.1-16.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

MARSCHNER, P.; CROWLEY, D.; RENGEL, Z. **Rhizosphere interactions between microorganisms and plants govern iron and phosphorus acquisition along the root axis - model and research methods.** [S.I.]: Soil Biology and Biochemistry, 2011. p. 883-894.

MARTINS, C. A. S. *et al.* **A Dinâmica de metais-traço no solo.** [S.I.]: Revista Brasileira de Agrociência, 2011. p. 383-391.

MARTINS, S. S. S. *et al.* **Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações.** Rio Grande do Norte: Holos, 2015. p. 54-76.

MASON, K. E. **A conspectus of research on copper metabolism and requirements of man.** [S.I.]: Journal of nutrition, 1979. p. 1979-2006.

MASOUDIAN, S. K.; SADIGHI, S.; ALI, A. **Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade.** [S.I.]: Materials. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2013. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/271303319\\_Synthesis\\_and\\_Characterization\\_of\\_High\\_Aluminum\\_Zeolite\\_X\\_from\\_Technical\\_Grade\\_Materials](https://www.researchgate.net/publication/271303319_Synthesis_and_Characterization_of_High_Aluminum_Zeolite_X_from_Technical_Grade_Materials). Acesso em: 15 de ago. 2024.

MATOS, H. K. D. E. **Materiais adsorventes a base de quitosana / pectina para remoção de Pb (II) em meio aquoso.** 2020.

MATOS, S. P. **Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos.** São Paulo: Érica, 2015.

MAYA, E. L. *et al.* **Adsorption Processes on Zeolites and Metal-Organic Frameworks for Industrial and Environmental Applications.** [S.I.]: 2018. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/349094875\\_7\\_Adsorption\\_Processes\\_on\\_Zeolites\\_and\\_Metal-Organic\\_Frameworks\\_for\\_Industrial\\_and\\_Environmental\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/349094875_7_Adsorption_Processes_on_Zeolites_and_Metal-Organic_Frameworks_for_Industrial_and_Environmental_Applications). Acesso em: 09 de ago. 2024.

MEDEIROS, H. L. S. **Estudo da adsorção do cálcio e estrôncio da água produzida utilizando carvão babaçu.** Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, RN, 2015. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20491/1/EstudoAdsorcaoC%C3%A1lcio\\_Medeiros\\_2015.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20491/1/EstudoAdsorcaoC%C3%A1lcio_Medeiros_2015.pdf). Acesso em: 22 de mai. 2024.

MEDEIROS, R. J. *et al.* **Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil.** [S.I.]: Food Control, 2012. p. 535.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolites Structure Types.** London: Heinemann, 1992.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92262/263958.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 29 de jan. 2023.

MENDOZA, J. G. G. **Synthesis and Applications of Low Silica Zeolites from Bolivian Clay and Diatomaceous Earth.** [S.I.]: Chemical Technology, 2017. p. 1-156.

MENECEUR, S. *et al.* **Removal efficiency of heavy metals, oily in water, total suspended solids, and chemical oxygen demand from industrial petroleum wastewater by modern green nanocomposite methods.** [S.I.]: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343723019486>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

MENESES, Z. I. **Extração de boro de água produzida sintética por sistema microemulsionado.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2011.

MENG, B. *et al.* **A facile organic-free synthesis of high silica zeolite Y with small crystal in the presence of Co<sup>2+</sup>.** [S.I.]: Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 323, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181121003747>. Acesso em: 24 de ago. 2024.

MILHOMEM, M. P. S. **Estudos de isotermas no processo de adsorção – revisão.** Gurupi, 2018. Disponível em: <https://repositorio.uft.edu.br/bitstream/11612/3124/1/Mateus%20Pereira%20de%20Sousa%20Milhomem..pdf>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS.** Brasília: Funasa, 2014.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Instituto Nacional de Câncer (INCA). **Metais pesados, câncer e os riscos ambientais.** Rio de Janeiro, RJ, 2024. Disponível em: <https://ninho.inca.gov.br/jspui/bitstream/123456789/15363/1/Metais%20e%20Cancer.pdf>. Acesso em: 12 de ago. 2024.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano.** Brasília, DF, 2006. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia\\_controle\\_qualidade\\_agua.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf). Acesso em: 08 de jan. 2024.

MINTY, B.; RAMSEY, E. D.; DAVIES, I. **Development of an automated method for determining oil in water by direct aqueous supercritical fluid extraction coupled on-line with infrared spectroscopy.** [S.I.]: Analyst, 2000. p. 2356-2363.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu<sup>+2</sup>.** Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Pará. Belém. 2014. Disponível em: <https://proderna.propesp.ufpa.br/ARQUIVOS/teses/Cristiane.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2024.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

MOONSAEI, R. *et al.* **Silver nanoparticles modified titanium carbide MXene composite for RSM-CCD optimised chloride removal from water.** [*S.I.*]: Journal of Molecular Liquids, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732224005361>. Acesso em: 12 de jun. 2024.

MOOSAI, R.; DAWE, R. A. **Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup.** [*S.I.*]: Separation and Purification Technology, 2003. p. 303-314. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00091-1).

MOTTA, A. R. P. *et al.* **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão.** 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/cnjv6TKG4mpRxqV8J6qtTLb/>. Acesso em: 05 de jan. 2023.

MUBARAK, M. F. *et al.* **Adsorption of heavy metals and hardness ions from groundwater onto modified zeolite: Batch and column studies.** [*S.I.*]: Alexandria Engineering Journal. Vol. 61. 2022. p. 4189 - 4207. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110016821006438>. Acesso em: 09 de ago. 2024.

MUNGUTI, L. K.; DEJENE, F. B.; MUTHEE, D. K. **High photodegradation performance of ZnO nanoparticles supported on porous Zeolite Na-A: Effects of ZnO loading.** [*S.I.*]: Materials Chemistry and Physics, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422013694>. Acesso em: 02 de ago. 2023.

NAIDOO, G.; CHIRKOOT, H. D. **The effects of coal dust on photosynthetic performance of the mangrove, Avicennia marina in Richards Bay, South Africa.** [*S.I.*]: Environmental Pollution, 2004. p. 359-366.

NASCIMENTO, A. C. C.; GUIMARÃES, I. O.; MAIA, D. F. **Água produzida pela indústria do petróleo: destinos e aplicações usualmente adotadas.** 2016. Disponível em: [https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conepetro/2016/TRABALHO\\_EV052\\_MD4\\_SA13\\_ID1690\\_06072016161003.pdf](https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conepetro/2016/TRABALHO_EV052_MD4_SA13_ID1690_06072016161003.pdf). Acesso em: 05 de jan. 2023.

NASCIMENTO, K. S. **Processos Oxidativos Avançados Aplicados ao Tratamento de Água Produzida.** Rio de Janeiro, RJ, 2020. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/12379/1/KSNascimento.pdf>. Acesso em: 25 de fev. 2024.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEFF, J. M.; LEE, K.; DeBLOIS, E. M. **Produced water: Overview of composition, fates and effects.** 2011.

NEJAD, H. L. *et al.* **Continuous adsorption process of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O from CH<sub>4</sub> flow using type A zeolite adsorbents in the presence of ultrasonic waves.** [*S.I.*]: Results in Engineering, Vol. 20, 2023. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123023006175>. Acesso em: 15 de ago. 2024.

NOLASCO, G. M. *et al.* **Análise da alcalinidade, cloretos, dureza, temperatura e condutividade em amostras de água do município de Almenara/MG.** RECITAL - Revista de Educação, Ciência e Tecnologia de Almenara/MG. 2020.

NOROCEL, L. A. *et al.* **Electrochemical sensors and biosensors: effective tools for detecting heavy metals in water and food with possible implications for children's health.** [S.I.]:

International Journal of Electrochemical Science, 2024. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1452398124001846>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

NSIAH, F. *et al.* **Impact assessment of high-risk analytes in produced water from oil and gas industry.** [S.I.]: Marine Pollution Bulletin, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114921>

NUNES, S. K. S. **Tratamento de água de produção de petróleo visando o aproveitamento na obtenção de barrilha.** Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.

OBHAHIE, A. I. *et al.* **Effects of Industrial Effluents and Municipal Wastes on Water Conductivity and Total Dissolved Solids, Sulphate and Phosphate Ions Concentration of Ogba River, Benin City, Nigeria.** [S.I.]: J Fisheries Inter, 2007. p. 277 – 283.

OJAGH, S. M. A.; FALLAH, N.; NASERNEJAD, B. **Biological treatment of organic compounds in produced water with use of halotolerant bactéria.** [S.I.]: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720307612>. Acesso em: 20 de mai. 2024.

OLIVEIRA, L. H. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados.** Tese de Doutorado. UFSC. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e Alimentos. Florianópolis. 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/159438/337599.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 de fev. 2024.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa.** Rio de Janeiro. 2011. Disponível em:

<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/66626/1/OLIVEIRA-SA-11-T-M-corrigido.pdf>. Acesso em: 25 de jan. 2023.

OLLER, A. R. **Respiratory carcinogenicity assesement of soluble nickel compounds.** [S.I.]: Environ. Health. Perspect, 2002. p. 841-4.

OMAR, K.; VILCÁEZ, J. **The role of alkalinity on metals removal from petroleum produced water by dolomite.** [S.I.]: Applied Geochemistry, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105879>

ONOJAKE, C.; ABANUM, U. I. **Evaluation and management of produced water from selected oil fields in Niger Delta, Nigeria.** [S.I.]: Archives of Applied Science Research, 2012. p. 39-47. Disponível em: <https://www.scholarsresearchlibrary.com/articles/evaluation-and-management-of-produced-water-from-selected-oil-fields-in-niger-delta-nigeria.pdf>. Acesso em: 20 de mai. 2024.

OUYANG, X.; WANG, Z.; LIU, X. **Distribution patterns, risk assessment and potential sources of heavy metals in sediment in the Qiongzhou Strait, China.** [S.I.]: Marine Pollution Bulletin, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X24004582>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

OZCAN, A. S.; OZCAN, A. **Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite.** [S.I.]: Journal of Colloid and Interface Science, 2004. p. 39- 46.

PAULINO, P. D.; NÓBREGA, G. A. S. **Aplicação de tensoativos iônicos e análise dos parâmetros físico-químicos no tratamento da água de produção do petróleo.** Trabalho de Conclusão de Curso. UFERSA. Mossoró, RN. 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/b227ca90-057c-4916-94a5-d33967d39a45/content>. Acesso em: 16 de mai. 2024.

PELLENZ, L. *et al.* **A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials.** [S.I.]: Separation and Purification Technology, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina.** Dissertação de Mestrado, UDESC, Lages, SC, 2008. Disponível em: [https://www.udesc.br/arquivos/cav/id\\_cpmenu/1459/dissertacao\\_michelle\\_pelozato\\_15688934307452\\_1459.pdf](https://www.udesc.br/arquivos/cav/id_cpmenu/1459/dissertacao_michelle_pelozato_15688934307452_1459.pdf). Acesso em: 26 de fev. 2024.

PEREIRA, J. R. P. **Degradação de compostos aromáticos presentes em água produzida através de sistema fenton heterogêneo utilizando óxidos de ferro natural e sintético.** Dissertação de Mestrado, UFES, Programa de Pós-Graduação em Química, Vitória, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufes.br/server/api/core/bitstreams/8854776b-ad96-43fb-9e94-aaa8ffb6f47/content>. Acesso em: 24 de fev. 2024.

PIMENTEL, R. L. G. **Adsorção de cromo VI utilizando carvão ativado produzido do mesocarpo do coco verde.** João Pessoa, PB, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/13263/1/RLGP12112018.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2024.

PINHEIRO, R. *et al.* **IBP 1010- 14 Projeto Piloto de irrigação com água produzida no Campo de Fazenda Belém.** Rio Oil & Gás Expo and Conference 2014, Rio de Janeiro, 2014. p. 1-10.

PIRATOBA, A. R. A. *et al.* **Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil.** Taubaté: Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/f45JMMTdfXvPWLmM6mbDX6K/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 10 de jun. 2024.

PODDALGODA, D. *et al.* **Development of biomonitoring equivalents for barium in urine and plasma for interpreting human biomonitoring data.** [S.I.]: Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2017. p. 303. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230017300818>. Acesso em: 23 de fev. 2024.

PRAIPIPAT, P.; JANGKORN, S.; NGAMSURACH, P. **Powdered and beaded zeolite A from recycled coal fly ash with modified iron (III) oxide-hydroxide for lead adsorptions.** 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153223000363>. Acesso em: 14 de jun. 2023.

PRELOT, B. *et al.* **Contribution of calorimetry to the understanding of competitive adsorption of calcium, strontium, barium, and cadmium onto 4A type zeolite from two-metal aqueous solutions.** [S.I.]: Thermochemica Acta. Vol. 664. 2018. p. 39 – 47. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603118301072>. Acesso em: 09 de ago. 2024.

QUEIROZ, A. C. B.; CALDEIRA, V. P. S. **Manual Prático de Termogravimetria.** Natal: Caule de Papiro, 2022.

RÁPÓ, E.; TONK, S. **Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021).** [S.I.]: Molecules, 2021.

Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8433845/>. Acesso em: 13 de ago. 2024.

REDDY, K. V. *et al.* **Bioremediation of heavy metals-contaminated sites by microbial extracellular polymeric substances – A critical view.** [S.I.]: Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2024. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590182624000109>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

REIS, M. A. *et al.* **Purified residues from the production of biogenic silica as resources for the remediation of oilfield produced water: A strategy for phenol removal.** [S.I.]: Separation and Purification Technology, 2024. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586624013625>. Acesso em: 06 de jun. 2024.

RIANI, J. C. **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia.** Tese de doutorado em engenharia, São Paulo, 2008.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo.** Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/147505/000998743.pdf>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

RIBEIRO, F. A. D. L. *et al.* **PCA**: uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. [S.I.]: Química Nova, 2013. p. 1281–1287.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. **Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos**. [S.I.]: Cerâmica Industrial. 2010. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657447f8c9d6e028b4797/pdf/ci-15-5-6-587657447f8c9d6e028b4797.pdf>. Acesso em: 09 de ago. 2024.

ROCHA, J. G. *et al.* **Advances and Environmental Aspects on the Synthesis of Hierarchical Zeolites Revisited**: a state-of-the-art description. [S.I.]: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343723001367>. Acesso em: 24 de jul. 2023.

RODRIGUES, E. C. **Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semi piloto**: aplicação na adsorção de cobre. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2019. Disponível em: [https://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/14393/1/Tese\\_ProducaoMaterialZeolitico.pdf](https://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/14393/1/Tese_ProducaoMaterialZeolitico.pdf). Acesso em: 27 de fev. 2024.

RODRIGUES, J. B. S. M. **Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera**. Dissertação Mestrado. Universidade de Nova de Lisboa. Portugal. 2008.

RODRIGUES, M. **Como surgiu o método de adsorção?**. 2019. Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/como-surgiu-o-m%C3%A9todo-de-adsor%C3%A7%C3%A3o-jps-baixada-santista>. Acesso em: 23 de jun. 2024.

RODRIGUES, R. F. C. **Zeólitas Troca Iônica**. Niterói. 2017. Disponível em: [https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/8045/MFC%202017.1\\_Rodiceia%20Fernandes%20da%20Cunha%20Rodrigues\\_ASSINADO.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/8045/MFC%202017.1_Rodiceia%20Fernandes%20da%20Cunha%20Rodrigues_ASSINADO.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 09 de jan. 2024.

RODRIGUES, J. C.; RODRIGUES, V. F. A.; NUNES, V. J. **Diagnóstico ambiental sobre lançamento de cloreto proveniente de uma estação de tratamento de efluentes (ETE)**. IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Salvador, BA. 2013. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2013/XI-038.pdf>. Acesso em: 17 de mai. 2024.

RONQUIM, F. M. **Remoção de bário de efluente aquoso industrial por precipitação mediante dessupersaturação, adição de sulfato em excesso e abrandamento**: Estudos dos mecanismos, dos aspectos tecnológicos e da ecoeficiência dos processos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. São Paulo. 2019. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-17072019-095500/publico/FlaviaMariniRonquimCorr19.pdf>. Acesso em: 21 de mai. 2024.

ROSA, N. G. C. **Estudo do processo de adsorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4 - d) pelo hidróxido duplo lamelar [Ni-Al-NO<sub>3</sub>] em coluna de leito fixo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Uberlândia.

Uberlândia, MG. 2023. Disponível em:  
<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/38025/1/EstudoProcessoAdsor%C3%A7%C3%A3o%20.pdf>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

ROSA, R. **Geologia do Petróleo Aula 01 Sistema Petrolífero por Roberto Rosa**. 2021. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=AXEwBr88M1U>. Acesso em: 04 de set. 2024.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley e Sons, 1984. p. 432.

SALEM, F.; THIEMANN, T. **Produced Water from Oil and Gas Exploration — Problems, Solutions and Opportunities**. [S.I.]: Journal of Water Resource and Protection, 2022. Disponível em: <https://scirp.org/journal/paperinformation?paperid=115491#ref77>. Acesso em: 23 de fev. 2024.

SAMUEL, O. *et al.* **Oilfield-produced water treatment using conventional and membrane-based technologies for beneficial reuse: A critical review**. [S.I.]: Journal of Environmental Management, 2022. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479722001293>. Acesso em: 23 de ago. 2023.

SAMUEL, O. *et al.* **Dual layer hollow fiber photocatalytic membrane based on TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>@GO composite with catalytic memory and enhanced anti-fouling and self-cleaning properties for oilfield-produced water treatment**. [S.I.]: Chemical Engineering Journal, 2024. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894724007058>. Acesso em: 09 de jun. 2024.

SANTOS, J. V. S. **Estudo de espécies metálicas presentes no material particulado emitido por motor de combustão operando com diesel e biodiesel e na atmosfera na área da baía de todos os santos**. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012. Disponível em:  
<https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/12620/1/Tese%20Jo%C3%A3o%20Victor%20da%20Silva%20Santos.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2024.

SANTOS, O. M. *et al.* **A Teoria das Restrições no Processo de Refino de Petróleo**. 2005. Disponível em: <https://congressosp.fipecafi.org/anais/artigos62006/216.pdf>. Acesso em: 03 de jan. 2023.

SANTOS, T. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B. **Preparação e caracterização de zeólita Y a partir do caulim amazônico**. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, RN, 2013. Disponível em: [https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area\\_associado/57/PDF/02-017.pdf](https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/57/PDF/02-017.pdf). Acesso em: 09 de ago. 2023.

SCHMITZ, T. **Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRS. Porto Alegre. 2019. Disponível em:

<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/196053/001095034.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 de mai. 2024.

SENA, S. F. M. **Estudo hidroquímico da água produzida de um determinado campo de petróleo da bacia potiguar**. Dissertação de Mestrado. UFRN. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, RN. 2011.

SHINZATO, M. C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica**. São Paulo: Revista do Instituto Geológico, 2007.

SILVA, A. **Síntese de zeólitas LTA para captura de CO<sub>2</sub>**. Dissertação de Mestrado. UFRN, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, RN. 2023. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/53021/1/SintesezeolitasLTA\\_Silva\\_2023.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/53021/1/SintesezeolitasLTA_Silva_2023.pdf). Acesso em: 21 de fev. 2024.

SILVA, A. L. A. *et al.* **Estudo comparativo de adsorção de petróleo a partir de areia de praia, parafina granulada e grafite em pó**. 2016. Disponível em: [https://editorarealize.com.br/editora/anais/conepetro/2016/TRABALHO\\_EV052\\_MD4\\_SA14\\_ID1312\\_14062016143814.pdf](https://editorarealize.com.br/editora/anais/conepetro/2016/TRABALHO_EV052_MD4_SA14_ID1312_14062016143814.pdf). Acesso em: 26 de dez. 2022.

SILVA, A. J. C. **Tratamento eletroquímico de efluentes da indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado, UERN, Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais, Mossoró, RN. 2013.

SILVA, A. J. C. *et al.* **Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BDD in flow reactor**. [S.I.]: Chemical Engineering Journal, 2013. p. 47 – 55.

SILVA, B. C. C. **Formação de hidrogéis à base de celulose para adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em soluções aquosas**. Londrina, 2021. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/25716/1/formacaohigrogeissolucoesaquosas.pdf>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

SILVA, C. R. R. **Água produzida na extração de petróleo**. Salvador, BA. 2000.

SILVA, D. F. **Comparação entre as zeólitas sintéticas a, x e y como adsorventes de nitrogênio amoniacal em efluentes industriais**. Porto Alegre, 2023. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/265971/001177533.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 14 de ago. 2024.

SILVA, F. C. R.; SANTOS, L. C. L.; PEREIRA, K. R. O. **Estudo das técnicas aplicadas no tratamento da água produzida de petróleo**. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2022. Disponível em: [https://prh36.ufba.br/sites/prh36.ufba.br/files/trabalho\\_final\\_rio\\_oil\\_gas\\_2022.pdf](https://prh36.ufba.br/sites/prh36.ufba.br/files/trabalho_final_rio_oil_gas_2022.pdf). Acesso em: 23 de fev. 2024.

SILVA, F. L. B. **Reuso da água produzida na exploração de petróleo e tratada, na para irrigação da cultura da mamona**. Fortaleza, CE, 2016. Disponível em: <https://ppgea.ufc.br/wp-content/uploads/2021/04/tese-2016-francisco-leandro-barbosa-da-silva.pdf>. Acesso em: 12 de ago. 2024.

SILVA, I. C. *et al.* **Caracterização, tratamento e utilização do carvão ativado para adequação de parâmetros físico-químicos de efluentes oleosos através da adsorção em banho finito.** João Pessoa: Revista Principia, 2019.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2008.

SILVA, S. S. **Análise dos processos de flotação e oxidação avançada para o tratamento de efluente modelo da indústria do petróleo.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2010.

SILVA, S. S. **Integração dos processos de flotação e foto-fenton para redução de óleos e graxas de água produzida em campos de petróleo.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2013.

SILVA, T. C. *et al.* **Breve revisão sobre água produzida.** 16° Congresso Nacional do Meio Ambiente. Poços de Caldas, MG, 2019. Disponível em: <http://www.meioambientepocos.com.br/Trabalhos%20Cient%20ADficos/Qu%20ADmic%20Ambiental/287.%20BREVE%20REVIS%20SOBRE%20C3%81GUA%20PRODUZIDA.pdf>. Acesso em 23 de fev. 2024.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** [S.I.]: Bookman, 2002.

SOARES, I. F. **Reologia de ácidos orgânicos na interface água/óleo.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.tpqb.eq.ufrj.br/download/reologia-de-acidos-organicos-na-interface-agua-oleo.pdf>. Acesso em: 22 de fev. 2024.

SOARES, L. L. **Projeto Conceitual de um sistema de tratamento e reaproveitamento da água produzida de petróleo disposta em um aterro industrial real.** Natal, RN. 2013.

SONG, Z. *et al.* **Enhanced sorption and destruction of PFAS by biochar-enabled advanced reduction process.** [S.I.]: Chemosphere, Vol. 363, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653524016540>. Acesso em: 19 de ago. 2024.

SOUSA, P. V. F. **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MGZNAL-FE calcinado no processo de adsorção – fotodegradação do corante alaranjado de metila.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2015. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/7625/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 27 de fev. 2024.

SOUZA, A. K. R.; MORASSUTI, C. Y.; DEUS, W. B. **Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores.** [S.I.]: Acta Biomedica Brasiliensia. Vol. 09. 2018.

SOUZA, R. L. *et al.* **Estudos da água produzida através dos parâmetros TOG, condutividade, pH, turbidez e salinidade.** Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2015.

SPINELLI, V. A. **Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulada, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxianions de cromo (VI), molibdênio (VI) e selênio (VI).** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual.** Waltham: Gulf, 2011.

STOLL, G. C. **Estudo de processos de sorção em zeólitas modificadas para remoção de diferentes poluentes da água.** Porto Alegre, 2013. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/108456/000946160.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 19 de ago. 2024.

SUN, Y. *et al.* **Organic compounds in Weiyuan shale gas produced water: Identification, detection and rejection by ultrafiltration-reverse osmosis processes.** [S.I.]: Chemical Engineering Journal, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721002977>. Acesso em: 11 de jun. 2024.

SUZUKI, M. H. **Análise sistêmica na biorremediação de contaminantes sob a ótica do desenvolvimento sustentável, lacunas do estudo de impacto ambiental (EIA) e sua relação com a universidade.** Maringá, PR, 2017. Disponível em: <https://rdu.unicesumar.edu.br/bitstream/123456789/334/1/MARCOS%20HIROYUKI%20SUZUKI.pdf>. Acesso em: 26 de fev. 2024.

TAVARES, J. M. **Metais nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre itacaré e Olivença, sul da Bahia, Brasil.** Tese de Doutorado em Geologia da Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 2008.

TEIXEIRA, J. S. **Uso de hidrotalcita e hidroxiapatita no tratamento de água produzida do petróleo.** Dissertação de Mestrado. UERN. Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais. Mossoró, RN. 2022.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2004.

TOWLE, K. M.; GARNICK, L. C.; MONNOT, A. D. **A human health risk assessment of lead (Pb) ingestion among adult wine consumers.** [S.I.]: FoodContamination, 2017. <https://doi.org/10.1186/s40550-017-0052-z>.

UNDERWOOD, E. J. **Trace elements in human and animal nutrition.** 4th ed. New York: Academic Press, 1977.

VAITSMAN, D. S. *et al.* **Para que servem os elementos químicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VIANA, A. **Síntese e caracterização de zeólita NaY**. Curitiba, 2017. Disponível em: [https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9159/1/CT\\_COLQUI\\_2017\\_2\\_02.pdf](https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9159/1/CT_COLQUI_2017_2_02.pdf). Acesso em: 21 de fev. 2024.

VIEIRA, L. R. *et al.* **Toxicidade de cádmio em plantas**. [S.I.]: Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, 2015. p. 1574-1588.

VIEIRA, V. M. **Água produzida no Segmento onshore de petróleo—caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento**. Dissertação de Mestrado. Centro de pesquisa em geofísica e geologia. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. Salvador. 2011.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte. 1996.

WAEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. São Paulo. 2010.

WANDERA, D.; WICKRAMASINGHE, S. R.; HUSSON, S. M. **Modification and characterization of ultrafiltration membranes for treatment of produced water**. [S.I.]: Journal of Membrane Science, 2011. p. 178-188.

WANG, Y. F. *et al.* **Mater**. 2007.

WENTEN, I. G. *et al.* **LTA zeolite membranes: current progress and challenges in pervaporation**. [S.I.]: RSC Adv., 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c7ra03341a#:~:text=The%20pore%20diameter%20of%20LTA,between%200.23%20and%200.42%20nm.&text=This%20size%20is%20close%20to,diameter%20of%20about%200.275%20nm..> Acesso em: 15 de ago. 2024.

YAN, L. *et al.* **Evolução da estrutura dos poros e da estrutura da zeólita NaY durante o tratamento alcalino e seu efeito na carbonilação oxidativa do metanol sobre um catalisador CuY**. [S.I.]: Journal of Chemical Research, 2020. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/1747519820915418>. Acesso em: 25 de ago. 2024.

YANG, Y. *et al.* **Urinary cadmium levels in China (1982–2021): Regional trends and influential factors**. [S.I.]: Environmental Research, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001393512400522X>. Acesso em: 17 de jun. 2024.

ZHANG, C. *et al.* **A green route of isobutane-butene alkylation catalyzed by Y zeolite modified with synergistic F-containing solution**. [S.I.]: Microporous and Mesoporous Materials, 2024. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718112300450X>. Acesso em: 25 de ago. 2024.

ZHANG, Z. *et al.* **Facile fabrication of efficient Cu(I)–Y zeolite adsorbent towards the adsorption desulfurization.** [*S.I.*]: Microporous and Mesoporous Materials, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181123000215>. Acesso em: 09 de ago. 2023.

ZHOU, X. *et al.* **Mixed (Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)-LTA zeolite with suitable pore feature for effective separation of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.** [*S.I.*]: Chemical Engineering Journal, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589472203399X>. Acesso em: 15 de ago. 2024.