



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATÁLIA FERREIRA CAMPOS

**AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS**

Recife

2018

NATÁLIA FERREIRA CAMPOS

**AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores químicos e catálise

Orientadoras: Prof^ª. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Prof^ª. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador: Prof^º. Dr. Deivson Cesar Silva Sales

Recife
2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

C198a Campos, Natália Ferreira.
Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de resíduos agroindustriais na adsorção de ácidos naftênicos / - 2018.
86 folhas, il., tab., abr. e símb.

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Coorientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Ácido naftênico. 3. Adsorção. 4. Carvão ativado.
5. Casca de amendoim. 6. Querosene de aviação. 7. Sabugo de milho. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra (Orientadora). III. Sales, Deivson Cesar Silva (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-089

NATALIA FERREIRA CAMPOS

**AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: 06/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof^ª. Dr^ª. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof^º. Dr. Deivson Cesar Silva Sales/DTE-POLI-UPE
(Coorientador)

Prof^º. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

Prof^ª. Dr^ª. Daniella Carla Napoleão/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Dr^ª. Marilda Nascimento Carvalho/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof^º. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^º. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus por, no decorrer dessa caminhada, tornar possível tudo o que aos meus olhos era impossível.

Aos meus pais, José Campos e Geruza Vicente, que não mediram esforços para que esse sonho fosse concretizado e pelo amor, confiança e incentivo nas horas mais difíceis.

Aos meus avós, Tereza Barbosa, Cícero Campos (*in memoriam*), Iraci Felinto (*in memoriam*) e Natanael Vicente (*in memoriam*), por todo carinho e pelos momentos inesquecíveis.

Às minhas orientadoras, Dra. Marta Duarte e Dra. Celmy Barbosa pela orientação desse trabalho, confiança, apoio e pelo exemplo de dedicação e seriedade a serem seguidas.

Ao professor Dr. Deivson César pela orientação e ajuda com as modelagens matemáticas.

À professora Dra. Valdinete Lins, à professora Dra. Daniella Napoleão e a todos que formam o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), por proporcionar um ambiente de trabalho agradável.

Aos meus amigos Samuel Honorato e Juliely Rodrigues pela amizade sem medida e todas as conversas na Casa de Libra.

Aos amigos Brígida Villar, Grazielle Nascimento, Júlia Barbosa, Letícia de Paula, Maressa Maria e a todos que compõem o LEAQ pelos momentos de desabafo e descontração, pela amizade, por toda a ajuda durante este trabalho.

À Marcos Antonio, pela ajuda na preparação dos materiais carbonizados e ativados no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), pela atenção e disponibilidade.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), na pessoa do pesquisador Wilson Souza pela realização da microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) na pessoa do professor Dr. José Geraldo, pela realização das análises termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

Ao Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), na pessoa do professor Dr. Emerson Jaguaribe, pela realização da adsorção/dessorção de nitrogênio.

Ao Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) da Universidade Federal de Pernambuco na pessoa do Dr. Valmir Félix, pela ajuda nas análises das amostras.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para que esse sonho fosse realizado.

RESUMO

A presença de ácidos naftênicos (AN) no querosene de aviação (QAV) é prejudicial para o setor de aviação devido a estes compostos serem corrosivos. Neste intuito, processos adsorptivos vêm sendo estudados com o propósito de remover AN do petróleo ou de seus derivados. Desta forma, este trabalho propôs a utilização de carvões ativados preparados a partir de resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de AN em mistura modelo de QAV. Os carvões da casca de amendoim e do sabugo de milho foram preparados em atmosfera de N_2 na vazão de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a 873 K por 60 minutos, para ativação o fluxo de N_2 foi substituído por CO_2 permanecendo nas mesmas condições. Foram realizados planejamentos fatoriais 2^2 com ponto central em triplicata para avaliar a influência da granulometria (mm) e da velocidade de agitação (rpm) sobre a capacidade adsorptiva q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e para selecionar o adsorvente. A série da casca de amendoim foi caracterizada por pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), caracterização estrutural, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com base nos resultados dos planejamentos foram realizados estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos. O estudo em leito fixo foi realizado para avaliar a influência da vazão, da concentração inicial do AN e da regeneração do leito através de ciclos de adsorção/dessorção do AN. No planejamento fatorial, a maior q foi obtida para o carvão ativado da casca de amendoim nos níveis granulometria $<0,09 \text{ mm}$ e sem agitação. A casca de amendoim, o carvão e o carvão ativado apresentaram pH_{pcz} iguais a 6,0; 9,5 e 9,5, respectivamente. Através da TG verificou-se três perdas de massa para série da casca de amendoim. Na FTIR da casca de amendoim foi constatada presença de grupos funcionais provenientes de celulose e lignina. Através da caracterização estrutural, classificou-se a casca de amendoim e o carvão como materiais mesoporosos, e o carvão ativado como microporoso. Na MEV, foi observada mudança morfológica na superfície da casca de amendoim (não porosa), que após o processo de carbonização e ativação apresentou poros e cavidades na superfície. No estudo cinético, verificou-se que o sistema alcançou o equilíbrio após 180 minutos e que o modelo pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste. Os modelos de Weber-Morris e Boyd confirmaram que o processo é controlado pela difusão intrapartícula. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com capacidade máxima adsorptiva de $884 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. No estudo termodinâmico, verificou-se que o aumento da temperatura reduziu a q do AN pelo adsorvente. O processo libera calor de adsorção igual a $15,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indicando que ocorreu fisissorção. No estudo em leito fixo, verificou-se que o

aumento da vazão e da concentração de AN diminuíram o tempo de ruptura. No entanto, o sistema foi capaz de realizar no mínimo 3 ciclos de adsorção/dessorção. O carvão ativado da casca de amendoim demonstrou ter potencial de adsorvente eficiente e efetivo para a remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo de QAV.

Palavras-chave: Ácido naftênico. Adsorção. Carvão ativado. Casca de amendoim. Querosene de aviação. Sabugo de milho.

ABSTRACT

The presence of naphthenic acids (NA) in aviation kerosene (AVK) is detrimental to the aviation industry because these compounds are corrosive. In this sense, adsorptive processes have been studied with the purpose of removing NA from oil or its derivatives. In view of the above, this work proposed the use of activated carbons prepared from agroindustrial residues as adsorbents for the removal of NA in a model mixture of AVK. The coals of peanut shell and corn cob were prepared in atmosphere of N_2 at a flow rate of $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ at 873 K for 60 minutes, for activation the N_2 flow rate was replaced by CO_2 remaining under the same conditions. In order to evaluate the granulometry (mm) and the stirring speed (rpm) influence on the adsorptive capacity q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and to select the adsorbent, a factorial plot 2^2 with a central point in triplicate was used. The peanut shells, charcoal and activated charcoal were characterized by the point of zero charge pH, structural characterization, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TG) analysis and scanning electron microscopy (SEM). Based on the results of the planning, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies were performed. A fixed bed study was carried out to evaluate the influence of the flow and the initial concentration, AN adsorption/desorption cycles. In the factorial design, the higher adsorption capacity was obtained for the activated charcoal of peanut shell for the lower level of the granulometry $<0,09 \text{ mm}$ and without agitation. The peanut shell, the charcoal and the activated charcoal showed pH_{pcz} equal to 6.0, 9.5 and 9.5, respectively. Through TG, there were three mass losses for agroindustrial residue studied. The presence of functional groups of cellulose and lignin were observed in FTIR of peanut hulls. Through the structural characterization, peanut shell and charcoal were classified as mesoporous materials, and activated charcoal as microporous. In the SEM, morphological change was observed in the surface of the peanut shell (nonporous), which after the carbonization and activation processes had pores and cavities on the surface. It was verified that the system reached equilibrium after 180 minutes and that the pseudo-first order model presented a better fit. The Weber-Morris and Boyd model have confirmed that the adsorption process is controlled by the intraparticle diffusion step. The Langmuir model presented better adjustment to the experimental data with a maximum adsorptive capacity of $884 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. In the thermodynamic study, it was verified that the temperature increase reduced the q of the NA by the activated carbon of the peanut shell. The process releases adsorption heat equal to $15.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indicating that fission occurred. In the fixed bed study, it was verified that the increase of the flow and the concentration of

NA decreased the time of rupture. However, the system was able to perform at least 3 adsorption/desorption cycle. The activated charcoal from peanut hulls has shown to have an efficient and effective adsorbent potential for the removal of naphthenic acids in a model mixture of AVK.

Keywords: Naphthenic acid. Adsorption. Activated charcoal. Peanut shell. Aviation kerosene. Corn cob.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de produção de querosene de aviação (QAV).....	21
Figura 2 -	Representação da estrutura dos ácidos naftênicos: A – Fórmula condensada e B – Exemplo de estruturas com Z = 0, -2, -4, -6 e -8.....	23
Figura 3 -	Mecanismo de corrosão de uma superfície metálica por ácidos naftênicos.....	24
Figura 4 -	Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.....	35
Figura 5 -	Esquema Experimental. O esquema experimental descrito é composto por: 1 – Válvulas; 2 – Reservatório; 3 – Bomba Peristáltica; 4 – Leito Fixo; 5 – Ponto de Amostragem.....	47
Figura 6 -	Elemento de leito fixo. c_o é a concentração do adsorvato; v_o é a velocidade de escoamento do fluido e z é a direção do fluxo.....	48
Figura 7 -	Carta de Pareto dos efeitos calculados. A - Casca de amendoim (erro puro: 14,0), B - Sabugo de milho (erro puro: 0,04), C - Carvão da casca de amendoim (erro puro: 3,6), D - Carvão do sabugo de milho (erro puro: 1,7), E - Carvão ativado da casca de amendoim (erro puro: 1,0) e F - Carvão ativado do sabugo de milho (erro puro: 2,6).....	53
Figura 8 -	Superfície de resposta para a capacidade adsortiva. A - Sabugo de milho, B - Carvão da casca de amendoim, C - Carvão do sabugo de milho, D - Carvão ativado da casca de amendoim e E - Carvão ativado do sabugo de milho.....	54
Figura 9 -	pH do ponto de carga zero da casca de amendoim, carbonizada e ativada.	55
Figura 10 -	Curvas da análise termogravimétrica e da termogravimetria derivada da casca de amendoim.....	56
Figura 11 -	Comparação entre as curvas termogravimétricas da casca de amendoim <i>in natura</i> , do carvão e do carvão ativado.....	57
Figura 12 -	Espectro de absorção por FT-IR da casca de amendoim.....	58
Figura 13 -	Microscopia de varredura eletrônica. A – Casca de amendoim: 1 - 600x e 2 - 1300x, B – Carvão da casca de amendoim: 1 - 600x e 2 - 1200x e C – Carvão ativado da casca de amendoim: 1 - 600x e 2 - 1200x.....	61
Figura 14 -	Cinética de adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim e ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Condições: $C_o = 1\%$; $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação.....	62
Figura 15 -	Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim. $C_o = 1\%$; $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação.....	64
Figura 16 -	Modelo cinético de Boyd para adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim. $C_o = 1\%$; $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação.....	65

Figura 17 -	Isoterma de equilíbrio para o sistema de adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim. Condições: $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação e tempo de 360 minutos.....	66
Figura 18 -	Isotermas de adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim para as temperaturas estudadas. Condições: $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação e tempo de 360 minutos.....	68
Figura 19 -	Curva de ajuste do gráfico $\ln K_L$ versus T^{-1} para o carvão ativado da casca de amendoim.....	69
Figura 20 -	Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo de ácido naftênico. Efeito da vazão. Condições: $0,5 - 1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C_0 = 1\%$; $m = 1,1\text{ g}$; $G = 0,15-0,21\text{ mm}$	70
Figura 21 -	Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo de ácido naftênico. Efeito da concentração inicial. Condições: $0,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $C_0 = 0,3\% - 1,0\%$; $m = 1,1\text{ g}$; $G = 0,15-0,21\text{ mm}$	71
Figura 22 -	Perfis de concentração do processo adsorptivo estudado. A - $C_0 = 1\%$; vazão de $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 5,49\text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. B - $C_0 = 1\%$; vazão de $0,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 2,51\text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. C - $C_0 = 0,6\%$; vazão de $0,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 1,32\text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$. D - $C_0 = 0,3\%$; vazão de $0,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 5,49\text{ cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$	72
Figura 23 -	Ciclos de adsorção/dessorção para o ácido naftênico. $C_0 = 0,3\%$; vazão de $0,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $m = 1,1\text{ g}$; $G = 0,15-0,21\text{ mm}$	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos em QAV.....	20
Tabela 2 -	Matriz de planejamento para o fatorial 2^2 para estudo do processo de adsorção de ácido naftênico. Os três últimos ensaios correspondem ao ponto central.....	44
Tabela 3 -	Condições inicial e de contorno utilizadas no modelo proposto.....	51
Tabela 4 -	Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N_2 para os adsorventes preparados a partir da casca de amendoim.....	59
Tabela 5 -	Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich.....	63
Tabela 6 -	Constantes de difusão intrapartícula do modelo de Weber-Morris.....	64
Tabela 7 -	Parâmetros do modelo isotérmicos para adsorção de ácido n-dodecanóico pelo carvão ativado da casca de amendoim.....	67
Tabela 8 -	Valores de dispersão axial obtidos.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS

AN	Ácidos naftêncios
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	Reflexão total atenuada
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
CC	Condição de contorno
CI	Condição inicial
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
G	Granulometria
GPL	Gás liquefeito de petróleo
HCC	Hidrocrackeamento catalítico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{pcz}	pH do ponto de carga zero
QAV	Querosene de aviação
TG	Análise termogravimétrica
V. A	Velocidade de agitação
VC	Volume diferencial de controle
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Adsorvato	-
a	Taxa inicial de adsorção	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
b	Constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
B_t	Parâmetro matemático relacionado à fração F	-
C	Concentração do ácido na fase líquida	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
C_0	Concentração inicial do soluto em solução	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
C_A	Concentração do adsorvato A	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
C_d	Constante relacionada com a resistência à difusão	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
C_e	Concentração de equilíbrio	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
C_f	Concentração final do soluto em solução	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
D_{ax}	Dispersão axial no leito	$\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
F	Fração de soluto adsorvido em um tempo t	-
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
k_2	Constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
k_{Aad}	Constante cinética de adsorção	$\text{g} \cdot \text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{Ade}	Constante cinética de dessorção	$\text{g}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$
K_F	Constante de Freundlich	$(\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_F}$
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção	$\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$
K_{LF}	Constante de equilíbrio para um sólido heterogêneo	$\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$
L	Comprimento do leito	cm
m	Parâmetro de heterogeneidade	-
\mathcal{M}	Massa molar do ácido naftênico	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_A	Massa de adsorvente	g
n	Número de átomos de carbono	-
n_F	Fator de heterogeneidade	-
$N _z$	Fluxo molar na fase fluida que entra no volume diferencial de controle	$\text{mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
$N _{z+dz}$	Fluxo molar total na fase fluida que sai do volume diferencial de controle	$\text{mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
Q	Calor de adsorção	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Q_f	Vazão volumétrica da fase fluida	$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
q	Massa da espécie química na fase adsorvida, por massa de adsorvente	$\text{g}_{\text{ácido}} \cdot \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$

q_a	Capacidade adsortiva	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_{max}	Capacidade máxima adsorvida	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
R	Constante universal dos gases	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r_{Aa}	Taxa de adsorção	$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$
r_{Ad}	Taxa de dessorção	$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$
R_L	Fator de separação	-
s	Superfície do sólido	-
t	Tempo	min
T	Temperatura	K
V	Volume da solução	L
V_L	Volume do leito	L
v_z	Velocidade intersticial de escoamento do fluido através do leito	$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
z	Direção do fluxo	cm
Z	Número de anéis na molécula de ácido naftênico	-
ΔA	Área perpendicular ao fluxo	cm^2
ΔV	Volume do elemento infinitesimal	cm^3
ε_L	Porosidade do leito	-
ρ_S	Massa específica do sólido adsorvente	$\text{g}_{\text{adsorvente}} \cdot \text{m}_{\text{adsorvente}}^{-3}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO.....	19
2.1	QUEROSENE DE AVIAÇÃO.....	19
2.2	ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	22
2.3	ADSORÇÃO.....	26
2.4	PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	33
2.5	ADSORVENTES.....	36
2.5.1	Casca de amendoim.....	37
2.5.2	Sabugo de milho.....	37
2.5.3	Carvão.....	38
2.5.4	Carvão ativado.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	42
3.1.1	Carbonização dos materiais <i>in natura</i>	42
3.1.2	Ativação dos materiais.....	42
3.2	SOLUÇÃO DO ÁCIDO NAFTÊNICO.....	43
3.3	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....	43
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS.....	44
3.4.1	pH do ponto de carga zero.....	45
3.4.2	Análise termogravimétrica.....	45
3.4.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	45
3.4.4	Caracterização estrutural.....	45
3.4.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	46
3.5	ESTUDO CINÉTICO.....	46
3.6	ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	46
3.7	ESTUDO TERMODINÂMICO.....	47
3.8	ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	47
3.8.1	Modelagem matemática do processo adsortivo.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS.....	55
4.2.1	pH do ponto de carga zero.....	55
4.2.2	Análise termogravimétrica.....	56
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	58

4.2.4	Caracterização estrutural.....	59
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	60
4.3	ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	62
4.4	ESTUDO TERMODINÂMICO.....	67
4.5	ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	69
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	75
5.1	PERSPECTIVAS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77
	APÊNDICE A - VALORES DE R_L CALCULADOS CONFORME A EQUAÇÃO 22.....	86

1 INTRODUÇÃO

Existem diferentes tipos de petróleo, dentre os quais, os menos onerosos e com maior disponibilidade são geralmente os que contêm uma grande quantidade de ácidos. Portanto, quando processados, produzem querosenes ácidos que não devem ser usados sem tratamento por causar danos aos motores das aeronaves, devido à corrosão, formação de sais insolúveis e depósitos por aquecimento (FAHIM *et al.*, 2012; FARAH, 2012). Os compostos ácidos, encontrados na fração destilada do querosene, que contribuem para um aumento da acidez total são: sulfetos de hidrogênio, mercaptanas, ácidos cresílicos e ácidos naftênicos (DONKOR *et al.*, 2016).

Entre os ácidos que aumentam a acidez total do querosene, destacam-se ácidos naftênicos. Estes são os principais responsáveis por um grande número de problemas operacionais nos processos de refino. Dentre eles encontram-se estabilizadores de emulsões, deposição de naftenatos, formação de goma e problemas de corrosão (DIAS *et al.*, 2015).

Com o objetivo de minimizar os danos causados pela presença dos ácidos naftênicos no petróleo e/ou seus derivados, várias soluções foram propostas para sua remoção, tais como: esterificação catalítica (YAN-ZHEN *et al.*, 2014), desacidificação catalítica (SHUKRI *et al.*, 2015), biodegradação (CLOTHIER; GIEG, 2016), degradação fotocatalítica (LIU *et al.*, 2016), além dos métodos convencionais de tratamento cáustico regenerativo e hidrotratamento (FARAH, 2012). Entretanto, esses métodos têm como desvantagem a destruição das moléculas dos ácidos.

Por outro lado, o ácido naftênico é valioso por ser um produto que pode ser usado em várias indústrias, como de tintas, pneus, combustíveis e madeira (NAJMUDDIN *et al.*, 2016). Desta forma, a adsorção se destaca por ser um processo não destrutivo, capaz de recuperar os ácidos naftênicos. Além disso, apresenta como características a facilidade de operação e disponibilidade de diferentes adsorventes (ABDI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017).

Adsorventes como resinas de troca iônica (GAIKAR; MAITI, 1996), calcita (REZAEI GOMARI *et al.*, 2006), sílica (KELEŞOĞLU *et al.*, 2012), argilas (SILVA *et al.*, 2013) e peneiras moleculares mesoporosas (NASCIMENTO *et al.*, 2017) foram testadas. Contudo, estes materiais mostraram baixa eficiência de remoção de ácidos naftênicos, alto custo de produção ou heterogeneidade acentuada.

Dentre os adsorventes, o carvão ativado é considerado um dos adsorventes mais eficazes, por causa de sua estrutura porosa bem desenvolvida, grande área de superfície ativa e resistência mecânica, além da possibilidade de ser produzido a partir de uma grande

variedade de precursores. Esses materiais, geralmente, apresentam como característica elevada quantidade de carbono e voláteis, além de baixas concentrações de compostos inorgânicos em sua composição (LUA; LAU; GUO, 2006).

Com a finalidade de desenvolver carvões ativados utilizando como matéria-prima materiais alternativos capazes de remover compostos orgânicos, pesquisadores têm estudado a utilização de resíduos agroindustriais, tais como: casca de amendoim (WU; GUO; FU, 2013), sabugo de milho (SALES *et al.*, 2015), casca de laranja (MUNAGAPATI; KIM, 2016), casca de arroz (CHEN *et al.*, 2016), mesocarpo de coco verde (MONTEIRO *et al.*, 2017) e resíduo de café (AL-ZABEN; MEKHAMER, 2017). Estes resíduos são precursores promissores para a produção de carvões ativados por serem oriundos de fontes renováveis disponíveis e terem baixo custo de aquisição (ROVANI *et al.*, 2016).

Diante do exposto, o presente estudo avaliou o uso de carvões ativados preparados a partir dos resíduos agroindustriais, casca de amendoim e sabugo de milho, para promover a remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação, visando à aplicação em processos industriais. Para este fim, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Preparar materiais *in natura*, carvões e carvões ativados a partir da casca de amendoim e do sabugo do milho;
- Avaliar a influência das variáveis com uso do planejamento fatorial, granulometria e velocidade de agitação, sobre a capacidade de adsorção dos materiais visando à determinação das condições operacionais do sistema e seleção do melhor adsorvente para estudos posteriores;
- Analisar as propriedades dos adsorventes selecionados pelo método do pH do ponto de carga zero e pelas técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura;
- Investigar a evolução cinética do processo de adsorção;
- Ajustar os modelos de isothermas de adsorção Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich aos dados experimentais;
- Realizar estudo termodinâmico do processo de adsorção;
- Realizar estudo do processo adsorptivo em leito fixo;
- Investigar ciclos de adsorção/dessorção em leito fixo.

2 FUNDAMENTAÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de diferentes frações de hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas e naftenos), aromáticos, resinas e asfaltenos. Presentes em baixas concentrações tem-se ainda enxofre e vestígios de oxigênio, nitrogênio, metais e sais de ácidos orgânicos. A presença desses componentes traz uma série de inconvenientes tanto durante o processamento do petróleo quanto na sua utilização final, pois prejudica o rendimento em produtos, envenena catalisadores, provoca corrosão dos materiais e aumenta a poluição (SZKLO; ULLER, 2008; FAHIM, 2012; OULDBRAHIM; ABDERAFI; BOUNAHMIDI, 2017).

Na sua forma bruta, o petróleo não tem muita aplicabilidade. Desta forma, é necessário que ele passe por uma série de processos que envolvem separações físicas ou transformações químicas, visando sua conversão em produtos e a eliminação de contaminantes (JERÔNIMO *et al.*, 2012).

O refino de petróleo constitui a separação dos insumos em frações de derivados, que são processados em unidades de separação, com posterior conversão em produtos. Esses processos têm papel fundamental para que sejam extraídos do óleo cru alguns derivados tais como: gás liquefeito de petróleo (GPL), gasolina, diesel, querosene, nafta, asfalto, coque, lubrificantes, entre outros (FAHIM *et al.*, 2012).

As etapas de refino de óleo cru podem ser divididas em três: separação, conversão e tratamento. Em cada etapa existem outras configurações de processo, por exemplo, de acordo com o tipo de petróleo, a produção de determinado produto, entre outros (FARAH, 2012). Dentre esses produtos, o querosene de aviação se destaca devido a sua utilização no setor de transportes aeroviários, implicando assim na necessidade de se discutir detalhadamente suas características.

2.1 QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O intenso uso do transporte aéreo em todo o mundo requer alto consumo de combustíveis à base de petróleo. Estatisticamente, o consumo de querosene de aviação (QAV) tem representado um custo operacional de 10% a 15% para as empresas aéreas (LIU *et al.*, 2013). Segundo dados da Agência da *European Commission*, o consumo mundial de querosene de aviação era de aproximadamente 200 milhões de toneladas por ano. A aviação é um dos setores de transporte que possui maior crescimento, sendo esperado que cresça 5% ao ano até 2050 (EUROPEAN COMMISSION, 2013).

O querosene, um destilado fracionário (150-260°C) do refino de petróleo contendo predominantemente hidrocarbonetos com 9 a 16 átomos de carbono, constitui um dos combustíveis mais importantes utilizados principalmente para acionar motores a jato e, em menor medida, para fins domésticos. Atualmente, o combustível de aviação é quase exclusivamente extraído da fração de querosene de petróleo bruto, incluindo combustível para motores de turbina e gasolina de aviação para motores a pistão (DONKOR *et al.*, 2016).

A composição de um fluxo específico de refinaria de querosene depende do petróleo bruto a partir do qual foi derivado e dos processos de refinaria utilizados para sua produção (EPA, 2010). A proporção dos diferentes compostos do QAV, apresentados na Tabela 1, depende do processo de refino e do tipo de petróleo.

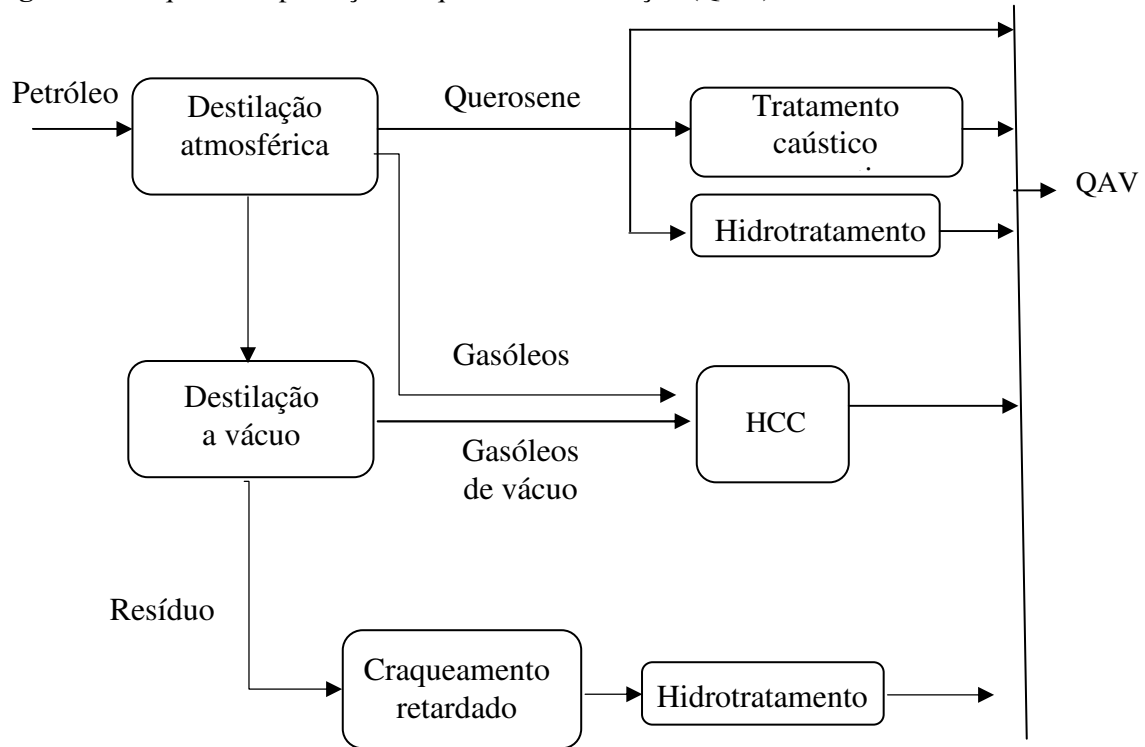
Tabela 1 – Porcentagem volumétrica de hidrocarbonetos em QAV.

Hidrocarboneto	% Volume
Parafinas (alcanos)	33 - 61
Naftênicos (cicloalcanos)	33 - 45
Aromáticos	12 - 25
Olefinas (alcenos)	0,5 - 5

Fonte: Farah (2012).

Um esquema com vários processos para a produção de querosene de aviação a partir do petróleo bruto está apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema de produção de querosene de aviação (QAV).



Fonte: Adaptado de EPA (2010); FARAH (2012).

De acordo com a Figura 1, existem vários processos de refino que tornam os fluxos de hidrocarbonetos adequados para produção de querosene de aviação. Podendo este, ser obtido a partir da destilação atmosférica de petróleo bruto ou de fluxos de petróleo mais pesados (EPA, 2010).

O querosene pode ser tratado adicionalmente por uma variedade de processos para remover ou reduzir os níveis de componentes indesejáveis, como enxofre, nitrogênio, oxigênio, olefínicos e ácidos naftênicos (AN). Quando presentes, os compostos de enxofre afetam as câmaras de combustão e as pás das turbinas das aeronaves, causando corrosão. Os compostos de nitrogênio provocam instabilidade no combustível, por reações de degradação desses compostos. Os efeitos causados pela presença de AN são corrosão, formação de sais insolúveis e formação de depósitos por aquecimento (FARAH, 2012).

Entretanto, em alguns casos, o querosene produzido não atende aos rígidos padrões de combustível da aviação estabelecidos na Resolução 137/2010 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Consequentemente, existe a necessidade de busca por alternativas eficientes e mais baratas que possam reduzir a acidez no querosene (ANP, 2000; DONKOR *et al.*, 2016).

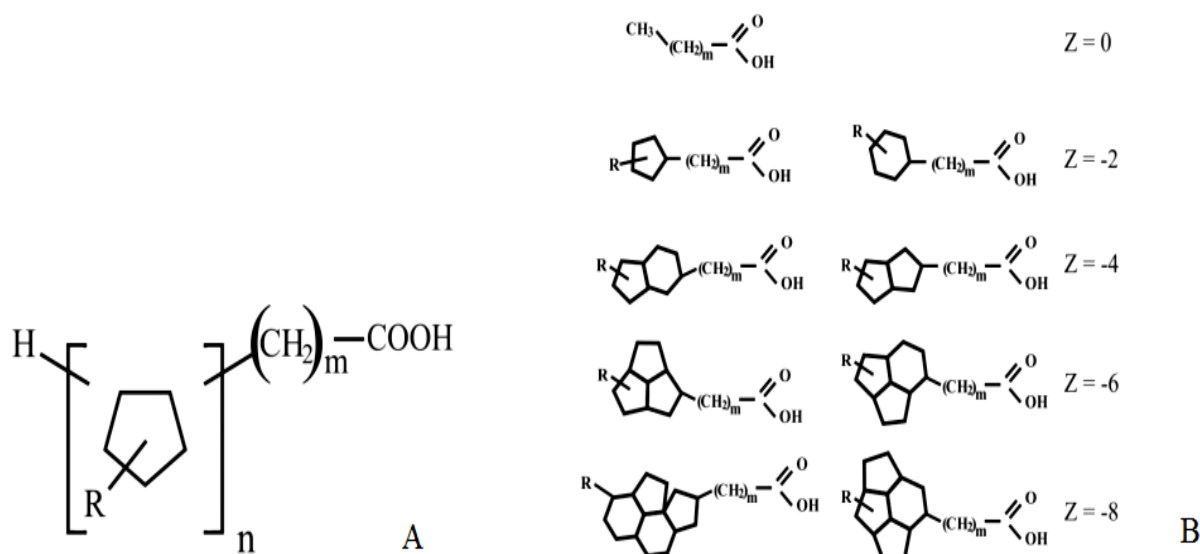
2.2 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Existem muitos tipos diferentes de petróleo bruto; no entanto, os mais baratos e mais disponíveis são geralmente conhecidos por conter uma grande quantidade de ácidos. Portanto, quando processados, produzem querosene com elevado teor de acidez que não pode ser usado nas turbinas das aeronaves, sendo uma grande preocupação em todo o mundo. Os compostos ácidos encontrados que contribuem para um maior valor de acidez total são os ácidos cresílicos, mercaptanas, sulfeto de hidrogênio e AN. O teor de AN nos diferentes óleos brutos pode variar na faixa de 0-4% (DONKOR *et al.*, 2016; VAHID; GHAEDIAN; BEIGI, 2016).

Os AN são extraídos de fluxos de querosene e diesel na refinaria para reduzir a acidez, melhorando assim as características de desempenho dos produtos acabados. Consequentemente, do ponto de vista da indústria do petróleo, os fluxos de AN são resíduos. No entanto, em alguns casos, estes fluxos podem ser tratados para produzir AN refinados que podem ser utilizados como intermediários na produção de outras substâncias. As principais utilizações de substâncias derivadas de AN refinados são solventes, sabões, detergentes, agentes de recuperação de borracha, lubrificantes, agentes emulsificantes na produção de inseticidas e conservantes de madeira (SHAH *et al.*, 2016; VAHID; GHAEDIAN; BEIGI, 2016; YASSINE; DABEK-ZLOTORZYNSKA, 2017).

Os ácidos naftênicos são classicamente definidos como ácidos carboxílicos acíclicos, alquil substituídos e cicloalifáticos, conforme a fórmula $C_nH_{2n+Z}O_2$, em que n é o número de átomos de carbono e Z é zero ou um inteiro par negativo relacionado ao número de anéis na molécula (por exemplo, $Z = 0$, sem anéis; $Z = -2$, 1 anel; $Z = -4$, 2 anéis), sendo indicativo da ciclização presente nas estruturas (BRIENT; WESSNER; DOLY, 1995). Na Figura 2 está apresentada a estrutura geral de ácidos naftênicos.

Figura 2 – Representação da estrutura dos ácidos naftênicos: A – Fórmula condensada e B – Exemplo de estruturas com Z = 0, -2, -4, -6 e -8.



Fonte: GRUBER *et al.* (2012).

Dentre as características dos AN estão a não volatilidade e a estabilidade química. Tais compostos podem atuar como surfactantes e apresentam uma constante de dissociação entre 10^{-5} e 10^{-6} . Os AN ainda apresentam efeito tóxico em concentração a partir de 150 mg L^{-1} para uma diversidade de organismos, em especial aos que vivem em ambientes aquáticos (APOSTOL; ZWIAZEK; MACKINNON, 2004; CLEMENTE; FEDORAK, 2005).

Do ponto de vista industrial, os AN são os principais responsáveis por um grande número de problemas operacionais nos processos de refino de petróleo, tais como estabilizadores de emulsões, deposição de naftenatos, formação de goma e problemas de corrosão (DIAS *et al.*, 2015). O mecanismo de corrosão para os ácidos carboxílicos, como os AN, pode ser demonstrado através da Figura 3.

Wang *et al.* (2014) removeram ácidos naftênicos, por esterificação catalítica, presentes em petróleo. Foi utilizado como catalisador $\text{SnO-Al}_2\text{O}_3$ em um reator catalítico de leito fixo. As condições de reação foram uma mistura de metanol (2%) em relação ao óleo, temperatura de 573 K e velocidade espacial de $2,5 \text{ h}^{-1}$. Sendo a redução do índice de acidez total do óleo bruto de $2,8 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ para menos de $0,5 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$.

Shukri *et al.* (2015) estudaram a redução da concentração dos ácidos naftênicos de uma amostra de petróleo bruto com número de acidez total de $8,32 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ pelo método da desacidificação catalítica. O método consiste na utilização de um produto químico base, formado por uma solução de amoníaco 4% em polietileno glicol (PEG- NH_3) na presença de catalisadores a base de óxido de cério, óxido de zinco e estanho suportado sem alumina e preparados em diferentes temperaturas. Os resultados apresentaram uma redução de 93,3% dos ácidos naftênicos presentes no petróleo bruto usando $\text{Cu/Ce (10:90)/Al}_2\text{O}_3$, calcinados a 1.000°C .

Shah *et al.* (2016) realizaram uma desacidificação de mistura modelo de óleo ácido (dodecano e ácido naftênico) com a adição de 10 g de dodecano e líquido iônico em um balão de fundo redondo. A mistura foi agitada a uma temperatura constante com uma velocidade de agitação de 500 rpm durante uma 1 hora. A temperatura do processo foi otimizada aplicando diferentes configurações de temperatura. Após uma hora, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação onde foi mantida durante uma hora para obter a separação entre o líquido iônico e o óleo modelo. Na razão de 0,09 (líquido iônico/óleo) foi obtido 100% de remoção dos ácidos naftênicos estudados.

Livera *et al.* (2018) utilizaram um fotoreator com lâmpadas fluorescentes UV-A com potência de radiação de $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ para a degradação do ácido n-dodecanóico em mistura modelo de ácidos naftênicos. Os testes foram conduzidos em béquer de vidro borossilicato de 250 mL contendo 200 mL da mistura modelo de ácidos naftênicos, na concentração de $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 100 mg de nanopartículas de TiO_2 em suspensão em pH 8,7 sob agitação de 500 rpm por 2 horas. Eles conseguiram a degradação de 46% do ácido n-dodecanóico contido na mistura modelo de ácidos naftênicos.

Porém, estas tecnologias não são completamente eficientes ou não apresentam vantagens econômicas no tratamento desses compostos, pois a maioria delas tem seu uso restrito devido aos custos e à destruição das moléculas dos ácidos naftênicos. Neste contexto, a adsorção tem mostrado resultados promissores e efetivos para a remoção de contaminantes orgânicos e é considerada um método atraente devido ao seu baixo custo, simplicidade de

projeto, facilidade de operação, insensibilidade a poluentes tóxicos e a substâncias nocivas (OTHMAN *et al.*, 2018).

2.3 ADSORÇÃO

O termo adsorção geralmente se refere a um processo onde moléculas de gás, líquido ou sólidos dissolvidos (adsorvato) aderem à superfície do sólido (adsorvente) através de ligações químicas ou físicas (SING *et al.*, 1985). Desta forma, a adsorção pode ser classificada como química ou física. No primeiro tipo, ocorre a troca de elétrons e o adsorvato é quimicamente ligado à superfície. No tipo físico, o adsorvato é fixado à superfície do adsorvente por forças físicas, como por exemplo, ligações de hidrogênio, polaridade, forças de van der Waals e interações dipolo-dipolo (KAUSAR *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2017).

A adsorção de espécies orgânicas pode ser descrita através de processos sequenciais que atuam em conjunto, incluindo (ZHU; MOGGRIDGE; D'AGOSTINO, 2016):

- Difusão através do filme líquido para o adsorvente (difusão no filme externo);
- Difusão do adsorvato dentro da partícula adsorvente (difusão intrapartícula);
- Interação de van der Waals, ou reação química e outras interações intermoleculares dentro da matriz adsorvente.

Os processos adsorptivos são influenciados pela natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Quanto à natureza do adsorvente incluem-se a área superficial, a porosidade da partícula e a presença de grupos funcionais na superfície. Em relação à natureza do adsorvato destacam-se a polaridade, o tamanho da molécula e a solubilidade. Dentre as condições operacionais têm-se o potencial hidrogeniônico (pH), a velocidade de agitação, a temperatura e a concentração do adsorvato (COONEY, 1999).

As isotermas de adsorção são curvas que descrevem a relação de equilíbrio entre o adsorvato na superfície de um adsorvente e a concentração do adsorvato na fase fluida a uma dada temperatura. A determinação dos parâmetros isotérmicos é fundamental para caracterizar quantitativamente a adsorção e projetar processos de adsorção (YAN *et al.*, 2015).

Os valores da capacidade adsorptiva no equilíbrio (q_e) podem ser determinados pela Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)V}{m_A} \quad (1)$$

sendo, C_o e C_f as concentrações inicial e final do soluto em solução [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]; V o volume utilizado da solução [L] e m_A a massa de adsorvente utilizada [g].

Vários modelos são utilizados para descrever as isotermas, tais como de: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Paterson e Halsey. Diferentes características do processo de adsorção são descritas por cada modelo de equilíbrio, mas os métodos mais utilizados são Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, conforme apresentado por Kausar *et al.* (2018).

O modelo de Langmuir é a teoria mais conhecida para a análise dos sistemas de adsorção e parâmetros termodinâmicos. É comumente utilizado no estudo de contaminantes adsorvidos em sólidos, pois a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) pode ser obtida pelo ajuste matemático do modelo a uma isoterma de adsorção (JIN *et al.*, 2017).

As hipóteses que orientam o comportamento fenomenológico dos processos de adsorção fluido-sólido recorrem à teoria da adsorção de Langmuir, cujas bases assim se apresentam (DO, 1998):

- A transferência de massa na fase fluida até a superfície do sólido;
- A superfície sólida adsorvente é homogênea;
- A adsorção ocorre com o adsorvato interagindo com a superfície do adsorvente nos sítios ativos, com cada sítio adsorvendo uma só molécula;
- Os componentes adsorvidos não interagem entre si;
- A adsorção se completa quando a superfície estiver recoberta por uma monocamada molecular dos componentes adsorvidos;
- A adsorção e dessorção compõem o processo de forma dinâmica, associando velocidades diretas de adsorção e inversas de dessorção no sentido do estabelecimento do equilíbrio, que é alcançado quando estas velocidades se igualam.

Avaliando-se o processo de adsorção, segundo as hipóteses de Langmuir e considerando a interação entre o adsorvato A e os sítios ativos na superfície s do sólido, representa-se o fenômeno por uma equação de interação reversível, na qual ocorre evolução cinética com possibilidade de equilíbrio entre as etapas de adsorção e dessorção, como representado na Equação 2 (LIU; SHEN, 2008; MISAK, 1993).



Definindo-se C_A [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] como a concentração do adsorvato A , q_a a capacidade adsortiva [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$], r_{Aa} e r_{Ad} as taxas de adsorção e dessorção [$\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$], e k_{Aad} e k_{Ade} constantes cinéticas de adsorção [$\text{g}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] e dessorção [$\text{g}^2\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] respectivamente.

As taxas de adsorção e dessorção são representadas pelas Equações 3 e 4, respectivamente, sendo q_{max} [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] a capacidade máxima adsorvida e $q_{max} - q_a$ representando a quantidade de sítios não ocupados.

$$r_{Aa} = k_{Aad} \cdot C_A \cdot (q_{max} - q_a) \quad (3)$$

$$r_{Ade} = k_{Ade} \cdot q_a \quad (4)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção se igualam, obtendo-se a Equação 5.

$$k_{Aad} \cdot C_A \cdot (q_{max} - q_a) = k_{Ade} \cdot q_a \quad (5)$$

A relação entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção (k_{Aad}/k_{Ade}), é denominada constante de equilíbrio de adsorção representada por K_L [$\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$] (Equação 6).

$$K_L = \frac{k_{Aad}}{k_{Ade}} \quad (6)$$

Reescrevendo a Equação 5, obtem-se a Equação 7.

$$(7)$$

$$q_a = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_A}{1 + K_L \cdot C_A}$$

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas não prevendo a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial como característica dos vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (WANG *et al.*, 2017); sendo expresso pela Equação 8:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (8)$$

em que, q_e é a capacidade adsorptiva no equilíbrio [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$], C_e é a concentração de equilíbrio [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$], K_F é a constante de Freundlich sendo indicativa da extensão da adsorção [$[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \cdot [\text{g} \cdot \text{L}^{-1}]^{-1/n_F}$] e n_F é o fator de heterogeneidade e indica se a isoterma é favorável ou desfavorável.

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes dependentes de fatores experimentais: temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. Sendo que para um valor de $1/n_F > 1$ sugere fraca ligação de adsorção entre adsorvato no adsorvente; por outro lado, um valor de $1/n_F < 1$ implica uma forte ligação de adsorção como resultado de uma forte atração intermolecular dentro das camadas adsorventes. O valor de n_F no intervalo de 2 a 10 indica boa adsorção quando o valor está entre 1 e 2, sugere capacidade de adsorção moderada, enquanto que um valor menor que 1 indica condições de adsorção desfavorável (NANTA; KASEMWONG; SKOLPAP, 2018).

Reconhecendo o problema do aumento contínuo da quantidade adsorvida com o aumento na concentração na equação de Freundlich; foi proposto por Sips uma equação semelhante à de Freundlich, mas que tem um limite finito quando a concentração é alta. A equação isotérmica de Sips é, às vezes, chamada de equação de Langmuir-Freundlich por possuir a forma combinada das equações de Langmuir e Freundlich (JEPPU; CLEMENT, 2012; HÚMPOLA *et al.*, 2013).

De forma semelhante ao modelo de Langmuir (Equação 7), as taxas de adsorção e dessorção são representadas pelas Equações 9 e 10. Já, o equilíbrio é representado pela Equação 11:

$$r_{Aa} = k_{Aad} \cdot C_A \cdot (q_{max} - q_a)^m \quad (9)$$

$$r_{Ade} = k_{Ade} \cdot q_a^m \quad (10)$$

$$k_{Aad} \cdot C_A \cdot (q_{max} - q_a)^m = k_{Ade} \cdot q_a^m \quad (11)$$

sendo, k_{Aad} a constante de Langmuir-Freundlich dada pela Equação 12.

$$K_{LF} = \frac{k_{Aad}}{k_{Ade}} \quad (12)$$

Substituindo a Equação 12 na Equação 11 e rearranjando os termos, tem-se o modelo proposto por Sips (Equação 13).

$$q_a = \frac{q_{max} \cdot (K_{LF} \cdot C_A)^m}{1 + (K_{LF} \cdot C_A)^m} \quad (13)$$

Sendo K_{LF} a constante de equilíbrio para um sólido heterogêneo [$L \cdot g^{-1}$], e m o parâmetro de heterogeneidade, situado entre 0 e 1.

A diferença entre esta equação e a de Langmuir é o parâmetro adicional m . Se este parâmetro for unitário, a equação de Langmuir pode ser aplicável para superfícies ideais. Assim, m pode ser considerado como o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema, que pode derivar do sólido ou do adsorvato ou uma combinação de ambos. Em baixas concentrações, reduz-se à isoterma de Freundlich; enquanto em altas concentrações, ele prevê uma capacidade de adsorção monocamada característica da isoterma de Langmuir (HÚMPOLA *et al.*, 2013).

Um parâmetro significativo para o processo de adsorção é o tempo, que é avaliado pela cinética de adsorção. Sendo, portanto, essencial compreender o comportamento deste parâmetro e investigar o mecanismo de controle do procedimento de adsorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula são os mais utilizados (KAUSAR *et al.*, 2018).

Segundo Ho (2006), o modelo cinético de Lagergren proposto em 1898 tem sua maior aplicação na adsorção de componentes presentes em soluções. No modelo de pseudo-primeira ordem, tem-se que a taxa temporal de remoção do adsorvato é proporcional à diferença da concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente. A equação que apresenta a taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem para sistemas adsorvativos líquido-sólido, considerando a resistência à transferência de massa predominantemente no sólido, está apresentada na Equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (14)$$

em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem [min^{-1}] e, q_e e q_t são as capacidades adsorvativas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].

Ainda segundo Ho (2006), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 15) é aplicado para sistemas cujos modelos de forças impulsoras não são lineares. Este modelo possui o termo de velocidade de reação dependente da quantidade de soluto adsorvido na

superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, onde a força motriz, $(q_e - q_t)$, é proporcional a fração disponível de sítios ativos.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Em que, k_2 corresponde à constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem $[g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}]$. Essa equação tem sido aplicada com sucesso na descrição de sistemas adsorptivos envolvendo íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas em soluções (QIU *et al.*, 2009).

Apesar dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem serem os modelos cinéticos de adsorção mais utilizados, nem sempre estes modelos descrevem o comportamento cinético de forma satisfatória. Desta forma, modelos como o de Elovich, de Weber-Morris e de Boyd vêm sendo utilizadas no estudo cinético.

O modelo de Elovich fornece informações sobre a natureza do processo de adsorção. Este modelo tem sido aplicado satisfatoriamente em alguns processos de quimiossorção e quando a cinética de adsorção é lenta (INYANG; ONWAWOMA; BAE, 2016; MAGDY; ALTAHER, 2018). A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e está apresentada na Equação 16:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln (1 + a \cdot b \cdot t) \quad (16)$$

na qual a é a taxa inicial de adsorção $[mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}]$ e b é a constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimiossorção $[mg \cdot g^{-1}]$.

O modelo de Weber-Morris permite, de um ponto de vista mecanicista, prever a etapa limitante do processo adsorptivo. O processo global de adsorção pode ser controlado por um ou mais passos, tais como, difusão externa, difusão intrapartícula, ou uma combinação de mais de um passo (LAKSHMI *et al.*, 2009). Assim, se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato variará com a raiz quadrada do tempo. Desta forma, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser obtido pela Equação 17:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C_d \quad (17)$$

sendo, k_{dif} a constante de difusão intrapartícula [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$] e C_d é uma constante relacionada com a resistência à difusão [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$].

Se o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ apresentar multilinearidade, espera-se que coexistam duas ou mais etapas no processo (KILIC *et al.*, 2011). Sendo a primeira etapa correspondente à adsorção superficial externa, com maior declive, seguida da difusão intrapartícula; e por último, a fase de equilíbrio, na qual a difusão intrapartícula começa a ser atenuada devido à baixa concentração do soluto em solução (KUMAR; PORKODI, 2007). Comparando-se as constantes é possível verificar que $k_{dif1} > k_{dif2} > k_{dif3}$ (GULNAZ *et al.*, 2005). Enquanto que, a intercepção do gráfico reflete o efeito da camada limite. Quanto maior o valor de C , maior a contribuição da adsorção superficial no processo (KUMAR; PORKODI, 2007).

O modelo de Boyd descreve o comportamento do sistema em relação à etapa limitante no processo adsorativo para os diferentes sistemas adsorvente-adsorvato e é aplicado para distinguir entre a difusão do poro e a do filme e ajudar a determinar o passo determinante da taxa (MAGDY; ALTAHER, 2018), Equação 18. As frações F de soluto adsorvido em um tempo t do processo são obtidas a partir da Equação 19:

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (18)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (19)$$

em que, B_t um parâmetro matemático relacionado à fração F .

Plotando o gráfico B_t versus t , tem-se o limitante da adsorção, quando os dados apresentam linearidade e passam pela origem. Nesse caso, o processo adsorativo é controlado pela difusão intrapartícula (YU; LUO, 2014).

A temperatura é outro parâmetro de grande influência nas reações de adsorção, pois ela afeta a agitação das moléculas do sistema e também interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas no soluto e entre o adsorvato e o adsorvente. Para se determinar a viabilidade de uso de um material como adsorvente, devem-se conhecer os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, a fim de se avaliar a espontaneidade da reação e seu caráter endotérmico ou exotérmico. Enquanto temperaturas mais altas resultam em maior adsorção em processos endotérmicos, temperaturas mais baixas levam a maior adsorção em processos exotérmicos (SCHIMMEL *et al.*, 2010).

A estimativa dos valores para os parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande utilidade e importância, pois permite (NASCIMENTO *et al.*, 2014a):

- Determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo;
- Estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente;
- Fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- Indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de favorecer o entendimento do estudo mecanístico.

Segundo Do (1998), para materiais que se comportam semelhante àqueles que seguem o modelo proposto por Langmuir, o calor de adsorção é constante e independe da quantidade adsorvida, pois admite que os sítios de adsorção possuem a mesma força. Assim, a constante de equilíbrio de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir (Equação 7) pode ser reescrita em termos de temperatura conforme a Equação 20:

$$K_L = K_{\infty} e^{Q/RT} \quad (20)$$

sendo, Q o calor de adsorção [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], K_{∞} a constante de afinidade quando T tende a infinito [$\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$], R a constante universal dos gases [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] e T a temperatura [K].

Os valores de Q e K_{∞} podem ser encontrados pelo gráfico $\ln K_L$ versus T^{-1} . Outra maneira de obter tais dados se dá de acordo com a Equação 21:

$$\ln K_L = \ln K_{\infty} + \frac{Q}{RT} \quad (21)$$

O valor de Q atribuído para determinar se ocorre fisissorção ou quimissorção é uma controvérsia na literatura. Contudo, valores de Q que estão na faixa de 2,1 a 20,9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ são considerados como adsorção física, e 80 a 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ como adsorção química (FITO; TEFERA; HULLE, 2017).

2.4 PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

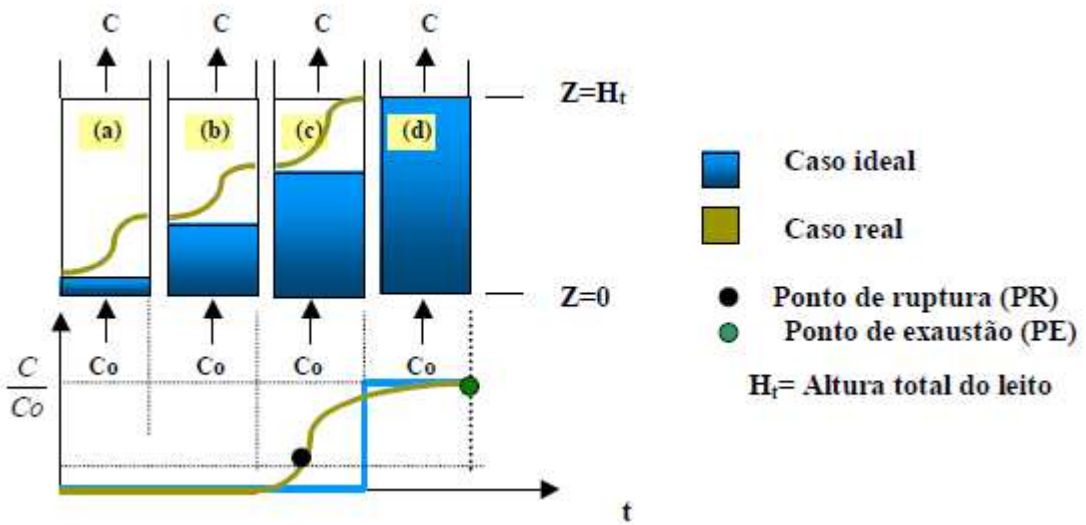
A utilização de colunas de leito fixo em processos contínuos de adsorção oferece várias vantagens em relação ao processo descontínuo, tais como a operação simplificada, construção e automação do processo, e também permite a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente. O estudo do equilíbrio dinâmico em colunas de adsorção fornece

informações importantes, tais como o tamanho do sistema, tempo de contato e quantidade de adsorvente (CANTELI *et al.*, 2014; ZUO *et al.*, 2016). Comparado ao processo em batelada, a adsorção em colunas de leito fixo é uma operação de modo simples e de tratamento eficaz, sendo capaz de alcançar alta eficiência de remoção de componentes orgânicos e inorgânicos para grandes volumes, mesmo em soluções diluídas (FRANCO *et al.*, 2017).

No entanto, a viabilidade do processo depende de fatores definidos em sistema de banho finito, como seleção e/ou desenvolvimento de um material adsorvente, compreensão dos fenômenos envolvidos no processo, otimização e controle de parâmetros operacionais. Além disso, propriedades físicas, incluindo morfológicas e texturais (tamanho da molécula ou íon e distribuição do tamanho dos poros), químicas (quantidade e tipo de grupos funcionais da molécula e adsorvente) do sistema adsorvente-adsorvato, bem como condições operacionais (concentração de adsorvato e condições hidrodinâmicas) podem influenciar a eficiência do processo de adsorção em colunas de leito fixo. Em geral, estudos cinéticos e de equilíbrio são realizados em sistema fechado e em banho finito para a definição de um adsorvente ou trocador de íons capaz de remover um determinado adsorvato. Além disso, testes adicionais são realizados em colunas de leito fixo para determinar as melhores condições operacionais a serem aplicadas no sistema (SAUSEN *et al.*, 2018).

Ao projetar e otimizar processos de adsorção, são necessários dados cinéticos básicos em termos de curvas de ruptura (Figura 4), que é o gráfico do tempo *versus* C/C_0 (BENSTOEM *et al.*, 2017). Este gráfico apresenta a forma de um S devido à influência da isoterma de equilíbrio e dos efeitos de transferência de massa. A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada de zona de transferência de massa (ZTM) que se desloca em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre (TAN; HAMEED, 2017).

Figura 4 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: BARROS; ARROYO; SOUSA-AGUIAR (2001).

No início, a solução entra em contato com o adsorvente livre de adsorvato (Figura 4a). O adsorvente retém completamente o adsorvato dissolvido no meio, realizando uma análise da amostra da coluna nessa condição resultará em zero de concentração. A evolução da solução contendo o adsorvato provoca o aumento da zona de saturação (Figuras 4b e 4c). Quando praticamente todo leito estiver saturado (Figura 4c), a concentração do adsorvato na entrada e na saída da coluna serão a mesma (BARROS; ARROYO; SOUSA-AGUIAR, 2001).

A capacidade de adsorção em colunas de leito fixo pode ser calculada fazendo-se um balanço de massa na coluna, e monitorando a concentração na saída da coluna em função do tempo (CANTELI *et al.*, 2014). Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada. Desta forma, a capacidade de adsorção da coluna pode ser representada pela Equação 22:

$$q_a = \frac{C_0 Q_f}{m_A} \int_0^t \left(1 - \frac{C_f}{C_0} \right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{m_A} \quad (22)$$

sendo, Q_f a vazão volumétrica da fase fluida [$L \cdot \text{min}^{-1}$]; V_L o volume do leito [L]; ε_L a porosidade do leito.

A saturação da coluna depende de fatores como concentração inicial do adsorvato, vazão da fase fluida, porosidade do leito e massa do adsorvente utilizado.

2.5 ADSORVENTES

Adsorventes são partículas sólidas porosas que devem apresentar propriedades específicas em função de sua aplicação em processos adsortivos. Em geral, devem ser materiais resistentes, possuir alta capacidade adsortiva e elevada área superficial (GOMIDE, 1988). Dentre os diversos tipos de materiais adsorventes destacam-se carvões ativados, zeólitas, sílicas, biomassas/resíduos, resinas de troca iônica, peneiras moleculares e perovskitas (OTHMAN *et al.*, 2018).

Adsorventes como carvão ativado granular (MOHAMED *et al.*, 2008), argila (SILVA *et al.*, 2013) e peneiras moleculares mesoporosas (NASCIMENTO, 2016) foram estudados e aplicados para remover os ácidos naftênicos.

Mohamed *et al.* (2008) avaliaram a adsorção de AN em pH 5 e 9; para tanto, utilizaram 2 mg de carvão granular, que foi adicionado a uma solução extraída das águas do lago de rejeitos da cidade de Athabasca - Canadá contendo AN na concentração de $6.990 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ por 24 h sob agitação. Os autores constataram que em pH 9 a adsorção do ácido é favorecida, q_{max} igual a $159 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que em pH 5 obtiveram $107 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Silva *et al.* (2013) utilizaram uma argila montmorilonita ácida comercial fornecida pela Süd Chemie para remoção de AN em óleos de frações média de petróleo. A argila permaneceu em contato com o óleo sem ajuste do pH, numa razão 1:2 (m/m), sob agitação de 200 rpm durante 60 minutos. A capacidade adsortiva obtida foi de $25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Nascimento (2016) sintetizou Sr-Ce-MCM-41 utilizada na adsorção de AN presente em mistura modelo de QAV. Para tanto, adicionou-se 0,05 g da peneira molecular em 5 mL da mistura modelo de QAV em pH 4 na concentração de 5% em dodecano. O sistema permaneceu em agitação de 300 rpm por 7 h, obtendo uma capacidade adsortiva obtida experimentalmente de $640 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

O desenvolvimento de novos adsorventes a partir de biomassas, resíduos agrícolas e subprodutos para remoção de contaminantes é de grande interesse tanto do ponto de vista ambiental como socioeconômico, devido à sua alta disponibilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. O uso de subprodutos para obter materiais adsorventes, é importante do ponto de vista econômico para reduzir o custo, melhorar a sustentabilidade do processo, agregar valor aos resíduos e reduzir seu impacto negativo no meio ambiente. (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017; MAALOUL *et al.*, 2017).

Com esta finalidade, grupos de pesquisa têm investido na utilização de adsorventes derivados de biomassas/resíduos agroindustriais, tais como vagem de pinhão-mansão

(SATHISHKUMAR; ARULKUMAR; PALVANNAN, 2012), sabugo de milho (SALES *et al.*, 2015), palha de milho e bainha do palmito pupunha (HONORATO *et al.*, 2015), caroço de azeitona (LAROUS; MENIAI, 2016), mesocarpo de coco (MONTEIRO *et al.*, 2017), casca de amendoim (XU *et al.*, 2017) e coroa de abacaxi (GOGOI; CHAKRABORTY; SAIKIA, 2018)

2.5.1 Casca de amendoim

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.) é cultivado em vários países, tais como: Estados Unidos da América, Argentina, China, Índia e Brasil; com produção total estimada de 42.420.000 toneladas em 2017/2018 (USEDA, 2017). Em todas as regiões do Brasil, o amendoim é cultivado, sendo a produção no ano de 2017 de 458.650 toneladas (CONAB, 2017). A casca de amendoim representa 30% do peso colhido (WU; GUO; FU, 2013), totalizando 137.595 toneladas de resíduo.

A casca de amendoim geralmente é usada como alimento para animais ou combustível com baixo valor agregado ou aplicação tecnológica. Desta forma, há uma necessidade de converter esse resíduo em produto útil e valorizado. Devido à sua relação custo-eficácia e sustentabilidade, pode ser usado como material precursor para a preparação de carvão ativado para a remoção de contaminantes (XU *et al.*, 2017). A casca de amendoim é constituída de 24,75% de celulose, 39,36% de hemicelulose, 33,48% de lignina e 2,41 % de materiais poliméricos, que são bons precursores para a produção de carvão ativado (GUEYE *et al.*, 2014).

2.5.2 Sabugo de milho

O panorama global para 2018/2019 é de uma maior produção e menores estoques de grãos de milho (*Zea mays*) com destaque para países como China, Brasil, Argentina, Ucrânia e Rússia. Sendo a produção mundial estimada em 2017/2018 de 1.036,66 milhões de toneladas (USEDA, 2018). A produção anual estimada em todo o Brasil de grão de milho é de 92.342.300 toneladas, gerando um desperdício de 18.468.460 toneladas de espiga de milho, cerca de 20% de resíduos (CONAB, 2017; AYENI; DARAMOLA, 2017).

Por não terem valor comercial inerente, geralmente, os sabugos de milho terminam sendo queimados em espaços abertos, causando poluição ambiental devido à falta de sua eliminação efetiva ou utilização (SHIM; VELMURUGAN; OH, 2015). Segundo Velmurugan *et al.* (2011), o sabugo de milho é composto de 32,5 - 45,6% de celulose; 39,8% de

hemicelulose e 6,7 - 13,9% de lignina. Desta forma, também pode ser utilizado como precursor para preparação de carvão ativado.

2.5.3 Carvão

O carvão é um material sólido que pode ser obtido a partir da conversão termoquímica de resíduos agrícolas, madeira ou outras biomassas que apresenta alto conteúdo de carbono e estruturas porosas desenvolvidas. O carvão tem sido aplicado na remoção de contaminantes orgânicos (YANG *et al.*, 2018; YIN *et al.*, 2018).

Os mecanismos de adsorção do carvão dependem principalmente das propriedades físicas e químicas que são influenciadas pela natureza da matéria-prima e pelo método de produção (LONAPPAN *et al.*, 2018). A carbonização da biomassa envolve várias reações complexas desencadeadas pela estrutura diversificada de materiais à base de lignina e celulose, como reações de desidratação, craqueamento, isomerização, desidrogenação, aromatização e condensação que ocorrem dentro da estrutura do material carbonizado (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017).

A produção de carvão segue dois principais métodos, a pirólise e a carbonização hidrotérmica. A pirólise é geralmente realizada sob atmosfera inerte em temperaturas que variam de 573 K a 1073 K por mais de 1 h. A carbonização hidrotérmica é um processo de pré-tratamento termoquímico colocando a biomassa em uma atmosfera inerte em temperaturas variando de 453 a 553 K, a pressões de 2 a 10 MPa. Tanto a pirólise quanto os métodos de carbonização hidrotérmica podem converter a biomassa em carvão, que pode ser utilizado como adsorvente estável e não tóxico e, portanto, mais fácil de manusear e armazenar (JIAN *et al.*, 2018).

Lonappan *et al.* (2018) obtiveram carvão derivado da madeira de pinhão branco na presença de N₂ na temperatura de 798 K por 2 h. A área superficial obtida foi de 13,3 m²·g⁻¹ e foi verificada a presença de grupos hidroxila, alquila e nitrila característicos da biomassa utilizada.

Jian *et al.* (2018) produziram carvão da casca de arroz utilizando o método de pirólise a temperatura de 923K com rampa de aquecimento de 15 K min⁻¹ por 1 h. O carvão obtido apresentou área superficial de 21,7 m²·g⁻¹ e diminuição em sua estrutura dos grupos contendo oxigênio, grupos estes que podem suprimir a adsorção de compostos orgânicos.

Yang *et al.* (2018) prepararam carvão a partir de cavaco de madeira e palha de arroz sob condições de oxigênio limitado em mufla a 973K por 6 h. Foram obtidas áreas superficiais de 557 m²·g⁻¹ para o cavaco de madeira e 195 m²·g⁻¹ para a palha de arroz.

2.5.4 Carvão ativado

A produção de carvão ativado geralmente compreende a carbonização seguida de ativação. A ativação pode ser física ou química dependendo do grau desejado de desenvolvimento da estrutura porosa. A ativação física é geralmente realizada com o uso de vapor de água ou dióxido de carbono, enquanto que a ativação química utiliza um agente químico de desidratação para ativar a biomassa (DANISH; AHMAD, 2018; KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017).

O processo de produção de carvão ativado mais comum é a ativação física, este processo ocorre em dois estágios. Durante o primeiro estágio, a carbonização, ocorre a quebra das ligações menos estáveis liberando a fração volátil do material precursor, que é formado por gases e alcatrões, e um resíduo carbonoso enriquecido em anéis aromáticos é obtido. Esse resíduo é chamado de carvão e tem uma estrutura porosa rudimentar. Esta porosidade inicial apresenta baixa capacidade de adsorção, pois parte dos produtos liberados durante a decomposição, principalmente alcatrão, re-polimerizam e condensam na superfície da partícula, preenchendo ou bloqueando os poros. É por isso que é necessário um estágio de ativação subsequente, através do qual esses depósitos de alcatrão serão eliminados, aumentando assim a porosidade existente e elevando a capacidade de adsorção (DANISH; AHMAD, 2018).

No segundo estágio, o carvão é ativado na presença de vapor de água, CO₂, ou suas misturas na mesma faixa de temperatura. Ao longo deste processo, a matriz carbonácea, exposta a uma atmosfera redutora, sofre várias reações de reforma heterogênea, levando a uma gaseificação parcial do carvão, desenvolvendo assim uma grande estrutura porosa e aumentando sua área superficial específica. Durante o estágio inicial da ativação, ocorrem os seguintes processos: eliminação dos depósitos de alcatrão, abertura de poros rudimentares formados durante a pirólise e desenvolvimento de novos poros. Após um longo período de ativação, o alargamento dos poros se torna o efeito dominante, enquanto o aprofundamento dos poros e a nova formação de poros são severamente reduzidos. Consequentemente, mais meso e macroporos são desenvolvidos e a área de superfície obtida pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poros diminuem com o aumento do tempo de ativação (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017; PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018; SEKIRIFA *et al.*, 2013).

O dióxido de carbono e o vapor de água são os agentes ativadores mais difundidos porque a natureza endotérmica de suas reações facilita o controle do processo. Geralmente, o

uso de CO_2 é preferido devido a sua menor reatividade às altas temperaturas, o que torna o processo de ativação mais fácil de controlar. Além disso, desde os estágios iniciais, a utilização do dióxido de carbono favorece a formação de microporosidade, enquanto que a ativação usando vapor de água favorece o alargamento da microporosidade, exibindo um menor volume microporo à custa de maiores volumes meso e macroporos (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018).

A quantidade obtida (rendimento) e a área superficial do carvão ativado dependem dos parâmetros de preparação, tempo de carbonização, vazão de vapor de água e/ou CO_2 e temperatura de ativação. A temperatura de ativação é determinante para o curso da reação e do desenvolvimento da estrutura porosa e, como tal, deve ser selecionada com o devido cuidado. Considerando que baixas temperaturas de processo podem afetar a cinética da reação devido ao caráter endotérmico da reação, a temperatura selecionada deve ser relativamente alta. Na temperatura adequada, as reações do processo de ativação ocorrem na superfície interna do carbono, e o carbono é removido das paredes do poro no decorrer das reações, fazendo com que os poros se expandam. No entanto, temperaturas excessivamente altas podem desencadear reações na superfície externa das moléculas de carbono. As principais vantagens da ativação física incluem o custo relativamente baixo de produção de carvão ativado e a possibilidade de preservar a forma e a textura da matéria-prima (DANISH; AHMAD, 2018; KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017).

Os métodos de ativação química envolvem a impregnação do material de partida com um agente químico de desidratação antes ou depois do passo de carbonização. É usado para desidratar o precursor e remover o alcatrão dos materiais de biomassa. Pode ser utilizada uma variedade de agentes de ativação química, tais como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, carbonato de cálcio. Desta forma, a biomassa é impregnada quimicamente e submetida a tratamento térmico sob uma atmosfera inerte para se obter uma estrutura porosa, consequentemente, o carvão ativado preparado apresentará extensa área superficial. Os agentes químicos facilitam o desenvolvimento dos poros no carvão ativado usando degradação, desidratação e complexação com moléculas de carbono orgânico de materiais precursores (DANISH; AHMAD, 2018).

Em relação à ativação física, a ativação química apresenta como vantagem a utilização de temperaturas mais baixas, tempos mais curtos e uma maior estrutura porosa. Por outro lado, a ativação química tem algumas desvantagens, como a necessidade de incluir um estágio de enxágue adicional para remover o agente de ativação residual, a possibilidade de que as

impurezas derivadas do agente ativador permaneçam no material produzido e os gastos adicionais de produtos químicos reagentes (KWIATKOWSKI; BRONIEK, 2017).

Abbaszadeh *et al.* (2016) obtiveram carvão ativado do resíduo da casca de mamão, para tanto, as cascas foram carbonizadas a 723 K por 5 h em forno e, em seguida, foram ativadas utilizando ácido fosfórico $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (99%) por 48 h à temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e o carvão ativado foi seco por 24 h a 378 K, com calcinação posterior no forno à 723 K por mais 5 h. Após o resfriamento, a solução foi neutralizada com $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH. Os autores obtiveram carvão ativado com área superficial de $15,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e grupos de amidas, álcool, ácidos carboxílicos e ésteres provenientes da biomassa utilizada.

Larous e Meniai (2016) prepararam carvão ativado do caroço de azeitona utilizando uma solução aquosa de H_2SO_4 a 10% misturada na proporção de 1:1 com as sementes durante 24 horas. O material foi lavado com água destilada, seco a temperatura ambiente durante 6 horas e depois a 383 K por 24 h. Em seguida, foi carbonizado a 823 K em um forno programável por 1 h. O carvão ativado apresentou área superficial de $83,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, com grupos hidroxila, alcoólicos, fenólicos e carboxílicos em sua constituição conservando os grupos presentes na biomassa.

Rashidi e Yusup (2017) produziram carvão ativado da casca de coco palmiste, a ativação com CO_2 ocorreu com rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 1123 K com taxa de aquecimento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 h e o fluxo de CO_2 utilizado foi de $450 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. A área superficial obtida foi de $367,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Pallarés, González-Cencerrado e Arauzo (2018) prepararam carvão ativado fisicamente com CO_2 a partir da palha de cevada com a ativação a 973 K, em rampa de aquecimento de 10 K por minutos, com fluxo de CO_2 de $4000 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 h. O carvão ativado apresentou área superficial de $211 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e verificou-se a presença de grupos de aldeídos, cetonas, ésteres, grupos carboxílicos, fenólicos e aumento dos grupos aromáticos que favorecem a adsorção de compostos orgânicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Métodos e técnicas empregados para a preparação e caracterização dos adsorventes estudados e suas aplicações na adsorção do ácido naftênico ($Z = 0$) estão descritos neste capítulo. Bem como, a descrição das condições utilizadas para cada estudo realizado.

3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

As cascas de amendoim (família *Fabaceae* e espécie *Arachis hypogaea* L.) e os sabugos de milho (família *Poaceae* e espécie *Zea mays*) utilizados para os estudos de adsorção foram obtidos em estabelecimento comercial localizados na região metropolitana de Recife. Os materiais foram secos na estufa a 353 K por 24 horas, em seguida, foram moídos em um moinho de facas (Tecnal) e lavados com água destilada para remover impurezas. Após lavagem, os materiais foram secos novamente a 353 K e classificados em uma série de peneiras de Tyler em três faixas de granulometrias <0,09 mm; 0,09-0,15 mm e 0,15-0,21 mm.

3.1.1 Carbonização dos materiais *in natura*

A casca de amendoim e o sabugo de milho triturados foram carbonizados na temperatura de 873 K por 60 minutos em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 100 mL·min⁻¹ em forno elétrico (Thermo Fisher Scientific, Lindberg/Blue M) com rampa de aquecimento de 5·K min⁻¹. Em seguida, foram classificados em uma série de peneiras de Tyler em três faixas de granulometrias <0,09 mm, 0,09-0,15 mm e 0,15-0,21 mm conforme Campos (2014).

3.1.2 Ativação dos materiais

O processo de ativação do carvão da casca de amendoim e do sabugo de milho ocorreu em duas etapas, inicialmente, o resíduo agroindustrial foi submetido a uma rampa de aquecimento de 5·K min⁻¹, partindo da temperatura 298 K até 873 K em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL·min⁻¹. Após ter atingido a temperatura de 873 K, o sistema permaneceu nesta condição por 60 minutos. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por CO₂ na vazão de 100 mL·min⁻¹ por tempo adicional de 60 minutos. Após o material atingir temperatura ambiente foi classificado em uma série de peneiras de Tyler em três faixas de granulometrias <0,09 mm, 0,09-0,15 mm e 0,15-0,21 mm de acordo com Campos (2014).

3.2 SOLUÇÃO DO ÁCIDO NAFTÊNICO

O ácido carboxílico n-dodecanóico foi selecionado como composto modelo para representar os ácidos naftênicos. Este ácido foi usado nos testes de adsorção devido às suas propriedades físicas e similaridade com os compostos ácidos frequentemente encontrados no QAV (NASCIMENTO *et al.*, 2017). As soluções com este ácido foram preparadas empregando-se o n-dodecano como solvente, hidrocarboneto representativo do QAV.

A solução contendo o ácido naftênico foi preparada pesando-se 4,5 g do ácido carboxílico n-dodecanóico (Merck, pureza 99%) que foi dissolvido com o solvente n-dodecano (na densidade de $0,75 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$), a mistura foi transferida para um balão de 100 mL e o volume foi aferido, obtendo-se uma concentração de 6% (m/m). Esta solução foi denominada mistura modelo de querosene de aviação.

As análises da concentração de ácido naftênico (ácido n-dodecanóico) foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Instrumental do Departamento de Engenharia Química- DEQ da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, utilizando o cromatógrafo a gás da marca CG MASTER, com uma coluna capilar Carbowax (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm) e detector de ionização de chama (FID) nas seguintes condições: temperatura do forno a 190°C, temperatura do vaporizador a 250°C, temperatura do detector a 260°C, gás hidrogênio como fase móvel a uma vazão de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e pressão a 5 psi, volume injetado de 1 μL em modo split 1:20. As amostras foram analisadas antes e após cada experimento.

3.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

O planejamento fatorial foi realizado para avaliar as influências das variáveis granulometria (mm) e velocidade de agitação (rpm) dos 6 adsorventes estudados, sobre o processo adsortivo. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória. O planejamento fatorial utilizado foi do tipo 2^2 com ponto central em triplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais. As variáveis estudadas foram Granulometria (<0,09; 0,09-0,15 e 0,15-0,21mm) e Velocidade de agitação (0, 150 e 300 rpm). A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi a capacidade adsortiva, q ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Tabela 2 - Matriz de planejamento para o fatorial 2^2 para estudo do processo de adsorção de ácido naftênico. Os três últimos ensaios correspondem ao ponto central.

Ensaio	Granulometria (G)	Velocidade de Agitação (V.A)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Para realização dos ensaios da Tabela 2 foram utilizados frascos de Erlenmeyers fechados de 50 mL contendo 0,05 g do adsorvente em contato com 5 mL da solução contendo o AN. Estes ensaios foram realizados sem ajuste de pH durante 360 minutos à temperatura ambiente do laboratório ($298\text{ K} \pm 2\text{ K}$), com auxílio da mesa agitadora (IKA, KS130 control) conforme Campos (2014). Foram realizados ensaios independentes para os seis materiais estudados, bem como ensaios em branco.

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007). Para tal, foi utilizado o programa Statistica 6.0.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS

Os adsorventes foram caracterizados pelo método do pH do ponto de carga zero executado no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ/UFPE) e pelas técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio realizada no Laboratório de Carvão Ativado (LCA/UFPB), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG) obtidas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM/UFPE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) efetuada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.4.1 pH do ponto de carga zero

O valor do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos materiais *in natura*, carbonizados e ativados foram estimados através da medida do pH da solução antes e após contato com os sólidos. Nos ensaios foram utilizados 0,1 g do material para 25 mL de água, variando o pH entre 2 e 11. O pH das soluções foram ajustados com auxílio de um pHmetro (Quimis, Q400AS) com uso de HCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ou NaOH ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). As soluções permaneceram sob agitação de 300 rpm por 24 horas e depois foram filtradas para que o pH fosse medido. O gráfico ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foi construído, e o valor do pH_{pcz} foi estimado através deste gráfico conforme Pezoti *et al.* (2016).

3.4.2 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica foi obtida em uma termobalança NETZSCH (modelo STA 449 F3 Jupiter), em atmosfera de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Nesta análise, foram utilizados cadinhos de alumina, razão de aquecimento de $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, massa da amostra de $6,0 \pm 0,5 \text{ mg}$ em intervalo de temperatura de 313 a 1073 K.

3.4.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de absorção da casca de amendoim e do sabugo de milho foram obtidos em um espectrômetro BRUKER (modelo VERTEX 70), utilizando a técnica de reflexão total atenuada (ATR). Os dados foram coletados na região com número de onda entre 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} .

3.4.4 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos adsorventes foi realizada por adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET para determinação de área superficial específica e o método BJH para obtenção do volume dos poros do carvão. A área superficial dos materiais preparados a partir da casca de amendoim foi determinada através da adsorção de N_2 a $77 \pm 5 \text{ K}$ em um equipamento Micromeritics (modelo ASAP 2420). Inicialmente, 0,2 g de amostra na granulometria $<0,09 \text{ mm}$ foi pré-tratado a 333 K sob vácuo (DEGASS) por 4 horas. Esse tratamento visa à remoção de umidade da superfície do sólido.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais preparados a partir da casca de amendoim foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo MEV Quanta 200FEG 30 kV (FEI), usando uma tensão de 20 kV nas ampliações de 600x e 1200x. A amostra foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio com fita de carbono dupla face e coberto com uma fina camada de ouro para evitar o surgimento de cargas na superfície que poderiam levar à distorção na imagem.

3.5 ESTUDO CINÉTICO

A partir das condições estabelecidas pelo planejamento fatorial foram desenvolvidos estudos cinéticos visando à determinação do tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio. Os ensaios cinéticos foram realizados colocando-se 0,05 g do adsorvente em contato com 5 mL da mistura modelo na concentração de 1%, no intervalo de tempo de 5 a 480 minutos definido com base em estudos cinéticos similares de Nascimento *et al.* (2017).

Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 14) e pseudo-segunda ordem (Equação 15). Além disso, também foram utilizados o modelo de Elovich (Equação 16), de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 17) e o modelo de Boyd (Equação 18) para avaliação do mecanismo de adsorção.

3.6 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para construção da isoterma de adsorção foram preparadas 11 soluções contendo o ácido n-dodecanóico (0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,7%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 3,0%, 4,0%; 5,0% e 6,0%). Cada solução foi colocada em um frasco de Erlenmeyer individual com 0,05 g do adsorvente. As misturas resultantes foram mantidas sob as condições determinadas no planejamento fatorial durante 360 minutos visando garantir que o equilíbrio fosse atingido adaptado de Nascimento *et al.* (2017). Após este período, as amostras foram retiradas e filtradas em unidade filtrante operada com seringa com abertura de 0,45 μm , para posteriormente serem quantificadas.

Com base nos resultados obtidos neste estudo foram utilizados os modelos de adsorção de Langmuir (Equação 7), Freundlich (Equação 8) e Langmuir-Freundlich (Equação 13) para avaliar os dados de equilíbrio do processo.

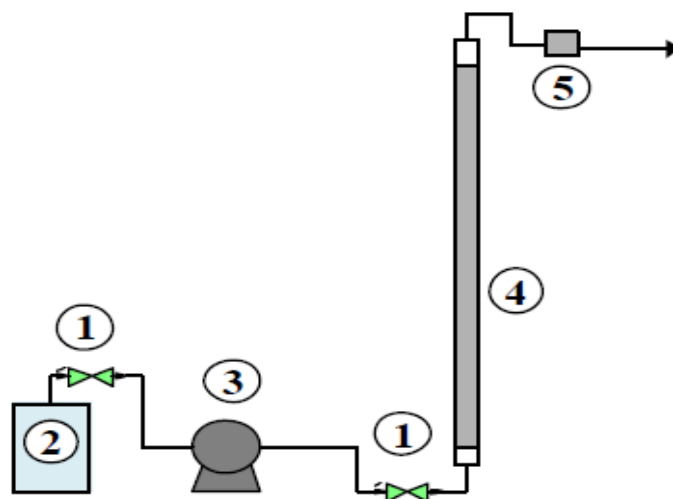
3.7 ESTUDO TERMODINÂMICO

Para investigar a influência da temperatura e da concentração inicial na adsorção de ácido n-dodecanóico pelo adsorvente selecionado no planejamento fatorial, o estudo termodinâmico foi realizado em diferentes temperaturas (303 K, 318 K e 333 K) com base em Chowdhury e Saha (2010) e diferentes concentrações do ácido naftênico (0,1%; 0,2%; 0,4%; 0,7%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0% e 6,0%). As amostras foram filtradas após 360 minutos e todas as outras condições foram iguais às utilizadas no estudo de equilíbrio de adsorção.

3.8 ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

As avaliações da adsorção do ácido naftênico em processo contínuo foram conduzidas em uma coluna de boro silicato (diâmetro interno: 0,6 cm; altura: 20,0 cm), acoplada a uma bomba peristáltica (Milan 202), preenchida com lã de vidro antes e após o leito fixo de carvão ativado. O leito foi composto por 1,1 g do carvão ativado da casca de amendoim na granulometria de 0,15-0,21 mm, resultando em uma altura de 16,0 cm e porosidade do leito igual a 0,46. Na Figura 5, está apresentado o esquema do sistema montado para os estudos do processo em leito fixo.

Figura 5 – Esquema Experimental. O esquema experimental descrito é composto por: 1 – Válvulas; 2 – Reservatório; 3 – Bomba Peristáltica; 4 – Leito Fixo; 5 – Ponto de Amostragem.



Nos experimentos conforme Nascimento (2016), a mistura modelo foi bombeada em fluxo ascendente em todos os ensaios e as coletas das amostras foram realizadas no topo da

coluna. As amostras foram obtidas em tempos pré-estabelecidos de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 23, 26, 30, 33, 36, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos até a completa saturação do leito.

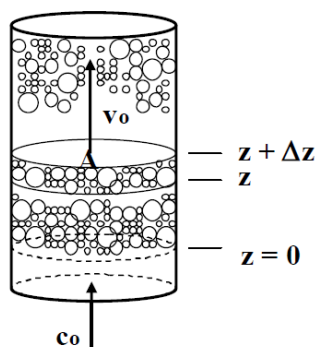
Para avaliar a influência da vazão no processo contínuo de adsorção, utilizaram-se as vazões 0,5 e 1,0 mL·min⁻¹, considerando uma concentração constante de 1% do contaminante. Definida a vazão, foi realizado o estudo do efeito da concentração inicial do contaminante em soluções contendo 0,3%; 0,6% e 1,0% de ácido n-dodecanóico em n-dodecano adaptado de Nascimento (2016).

Visando avaliar a possibilidade de recuperação do ácido e regeneração do leito foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção, na concentração inicial do ácido n-dodecanóico em 0,3% e na vazão de 0,5 mL·min⁻¹. Na etapa de dessorção utilizou-se n-dodecano como solvente.

3.8.1 Modelagem matemática do processo adsorativo

Tendo em vista a representação do comportamento dinâmico do processo adsorativo operado em leito fixo, foi desenvolvido um modelo matemático a partir de um balanço de massa, de acordo com Rice e Do (2012), realizado sobre um elemento de volume diferencial de controle (VC) de uma coluna de adsorção conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Elemento de leito fixo. c_o é a concentração do adsorvato; v_o é a velocidade de escoamento do fluido e z é a direção do fluxo.



Fonte: RICE; DO (2012).

Considerando o processo dinâmico de adsorção do ácido naftênico, a modelagem proposta assumiu as seguintes hipóteses:

1. A curva de equilíbrio do ácido naftênico foi baseada no modelo de isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais;
2. As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho uniforme;
3. O processo foi considerado isotérmico e isobárico;
4. Não houve mudanças nas propriedades físicas do fluido e geométricas da coluna e do empacotamento;
5. Não existiu variação na velocidade do líquido axialmente no interior do leito;
6. Fluxo unidirecional em z ;
7. Parede impermeável.

Considerando o balanço de massa realizado sobre o VC pode ser estabelecido pela Equação 23:

$$\begin{aligned} &\{\text{Taxa molar de ácido que entra no VC}\} - \{\text{Taxa molar ácido que sai do VC}\} = \\ &\{\text{Taxa adsorvida de ácido no VC}\} + \{\text{Taxa molar de ácido acumulada no VC}\} \quad (23) \end{aligned}$$

A taxa molar de ácido na fase fluida que entra no VC, pode ser descrita conforme a Equação 24:

$$\varepsilon_L N|_z \Delta A \quad (24)$$

na qual ε_L é a porosidade do leito, $N|_z$ [mol cm⁻² min⁻¹] é o fluxo molar na fase fluida que entra no VC e ΔA [cm²] é o elemento de área perpendicular ao fluxo. O fluxo molar total na fase fluida que sai do VC ($N|_{z+dz}$) [mol cm⁻² min⁻¹] está apresentado na Equação 25:

$$\varepsilon_L N|_{z+dz} \Delta A \quad (25)$$

A taxa molar de ácido acumulada no VC pode ser representada pela Equação 26:

$$\varepsilon_L \Delta V \frac{\partial C}{\partial t} \quad (26)$$

na qual, ΔV [cm³] é o volume do elemento infinitesimal e C [mol·g⁻¹] é a concentração do ácido na fase líquida. Taxa adsorvida de ácido no sólido presente no VC é representada pela Equação 27:

$$(1 - \varepsilon_L)\rho_S V \frac{1}{\mathcal{M}} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (27)$$

em que q [g_{ácido} g_{adsorvente}⁻¹] é a massa da espécie química na fase adsorvida, por massa de adsorvente, ρ_S [g_{adsorvente} m³_{adsorvente}⁻¹] a massa específica do sólido adsorvente e \mathcal{M} [170,25 g mol⁻¹] é a massa molar do ácido naftênico. O fluxo molar na fase fluida que entra no VC pode ser representado pela Equação 28:

$$N|_z = \underbrace{+v_z C}_{\text{convecção}} - \underbrace{D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z}}_{\text{difusão}} \quad (28)$$

na qual v_z [cm min⁻¹] é a velocidade intersticial de escoamento do fluido através do leito e D_{ax} [cm² min⁻¹] é a dispersão axial no leito. Considerando os dois primeiros termos da expansão em série de Taylor para o fluxo, foi possível estabelecer o fluxo molar na fase fluida que sai no V.C., segundo a Equação 29.

$$N|_{z+\Delta z} = N|_z + \frac{\partial N|_z}{\partial z} \Delta z \quad (29)$$

Substituindo as Equações 24 – 29 no balanço de massa, tem-se a Equação 30:

$$N|_z - \left(N|_z + \frac{\partial N|_z}{\partial z} \Delta z \right) = (1 - \varepsilon_L)\rho_S \Delta V \frac{1}{\mathcal{M}} \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_L \Delta V \frac{\partial C}{\partial t} \quad (30)$$

Simplificando, obtém-se a Equação 31:

$$\varepsilon_L \left(-v_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \Delta A \Delta z = (1 - \varepsilon_L)\rho_S \Delta V \frac{1}{\mathcal{M}} \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_L \Delta V \frac{\partial C}{\partial t} \quad (31)$$

Como $\Delta V = \Delta A \Delta z$, dividindo todos os termos por $\varepsilon_L \Delta V$, tem-se a Equação 32:

$$-v_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \rho_s \frac{1}{\mathcal{M}} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (32)$$

sendo, $\frac{\partial q}{\partial t}$ definido pela Equação 14.

As condições inicial (CI) e de contorno (CC) para o processo estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições inicial e de contorno utilizadas no modelo proposto.

Condição	Tempo	Dimensão	Valores
CI	$t = 0$	$0 \leq z \leq L^*$	$q = 0; C = 0$
CC	$t > 0$	$z = 0$	$q = 0; C = C_0$
	$t > 0$	$z = L$	$\frac{\partial C}{\partial z} = 0$

* L é o comprimento do leito; CI e CC são as condições inicial e de contorno.

As simulações do processo foram conduzidas usando o software MATLAB R20216a da Mathworks Inc., via rotina pdepe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos do estudo preliminar, das caracterizações dos materiais selecionados como adsorventes, e das avaliações experimentais do estudo cinético, de equilíbrio, termodinâmico de adsorção e do processo adsortivo em sistema de leito fixo.

4.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

O planejamento fatorial é empregado para reduzir o número de experiências, tempo, custo geral do processo e para obter uma melhor resposta (GEYIKÇI, 2016). Segundo Regti *et al.* (2017), a principal vantagem de se utilizar um planejamento fatorial não é devido aos efeitos dos parâmetros principais, e sim pelos efeitos interacionais de duas ou mais variáveis.

Os efeitos principais e suas interações com seus respectivos desvios padrão foram calculados utilizando o *software Statistica* v 6.0. A significância dos efeitos pode ser visualizada no gráfico de Pareto (Figura 7). Os efeitos que são considerados estatisticamente significativos a um nível de 95% de confiança nos níveis estudados, são aqueles além da linha pontilhada do gráfico de Pareto ($p = 0,05$).

Para a casca de amendoim o efeito de interação não foi estatisticamente significativo em um nível de 95% de confiança, para os níveis estudados. Os efeitos principais granulometria (G) e velocidade de agitação (V.A) foram negativos indicando que maiores capacidades de adsorção são obtidas para os menores níveis ($<0,09$ mm e 0 rpm).

O efeito de interação entre a granulometria e a velocidade de agitação foi positivo e estatisticamente significativo para os demais adsorventes, sendo assim a interpretação desses fatores deve ser realizada de forma conjunta. As superfícies de resposta referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos estão apresentadas na Figura 8, na qual pode-se observar que o melhor resultado foi obtido ao combinar granulometria $< 0,09$ mm, com o processo sem agitação, para todos os adsorventes estudados. Constatou-se ainda que o carvão ativado da casca de amendoim o adsorvente que apresentou maior capacidade adsortiva.

Diante dos resultados obtidos no planejamento fatorial, foi definido caracterizar a série da casca de amendoim e utilizar o carvão ativado da casca de amendoim para os estudos cinéticos, de equilíbrio de adsorção, termodinâmica e leito fixo.

Figura 7 - Carta de Pareto dos efeitos calculados. A - Casca de amendoim (erro puro: 14,0), B - Sabugode milho (erro puro: 0,04), C - Carvão da casca de amendoim (erro puro: 3,6), D - Carvão do sabugo de milho (erro puro: 1,7), E - Carvão ativado da casca de amendoim (erro puro: 1,0) e F - Carvão ativado do sabugo de milho (erro puro: 2,6). G = granulometria e V. A = velocidade de agitação.

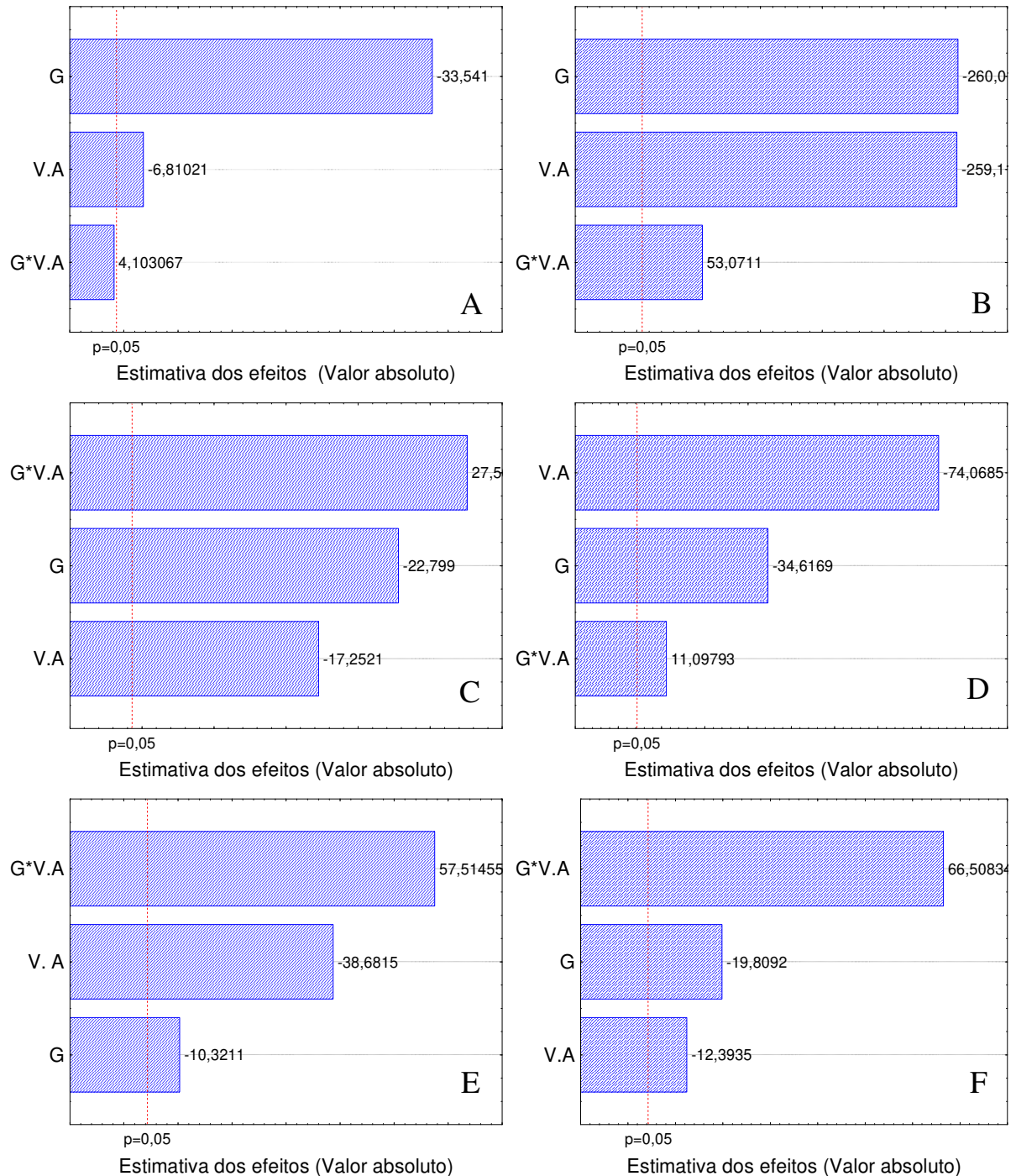
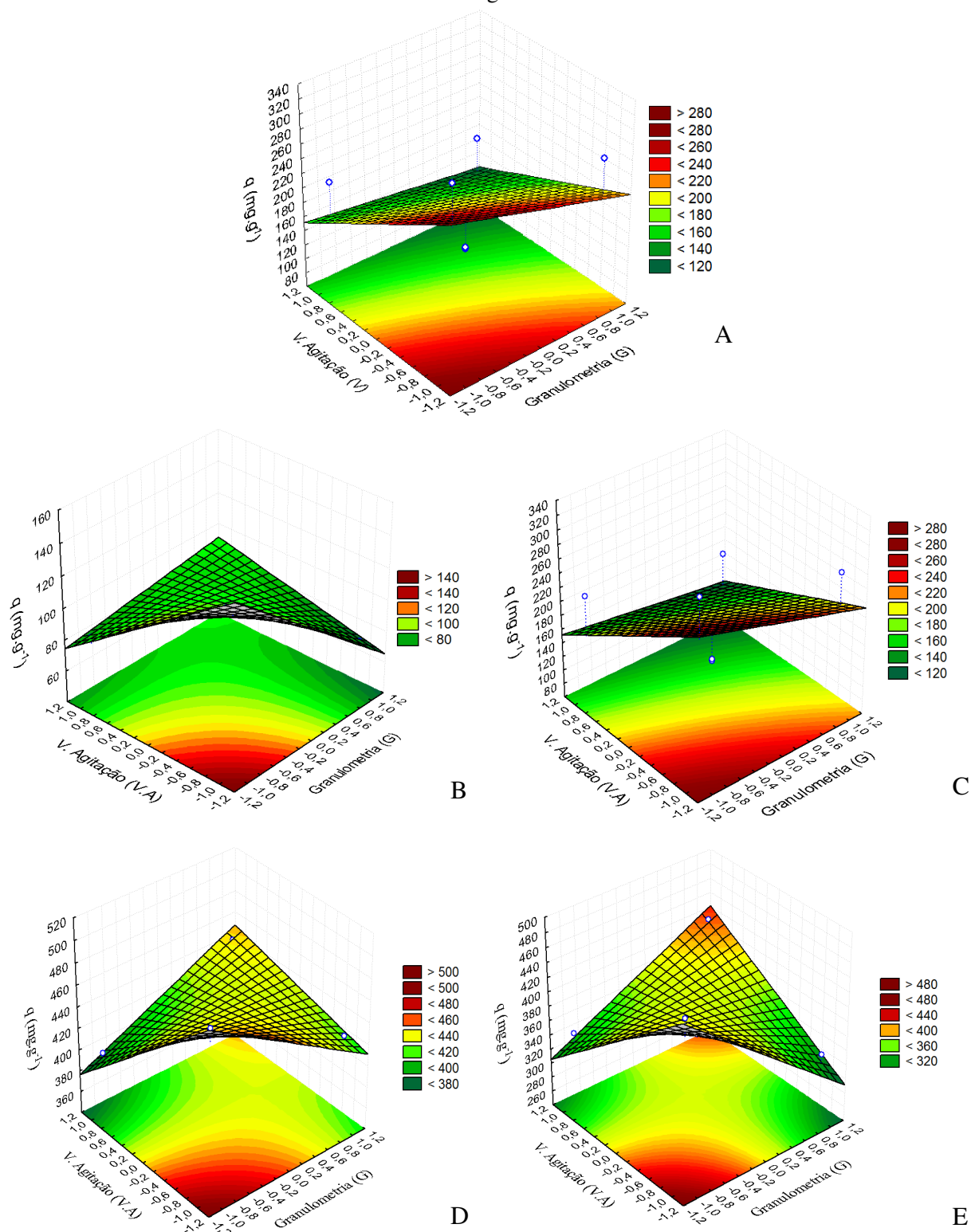


Figura 8 - Superfície de resposta para a capacidade adsorptiva. A - Sabugo de milho, B - Carvão da casca de amendoim, C - Carvão do sabugo de milho, D - Carvão ativado da casca de amendoim e E - Carvão ativado do sabugo de milho.



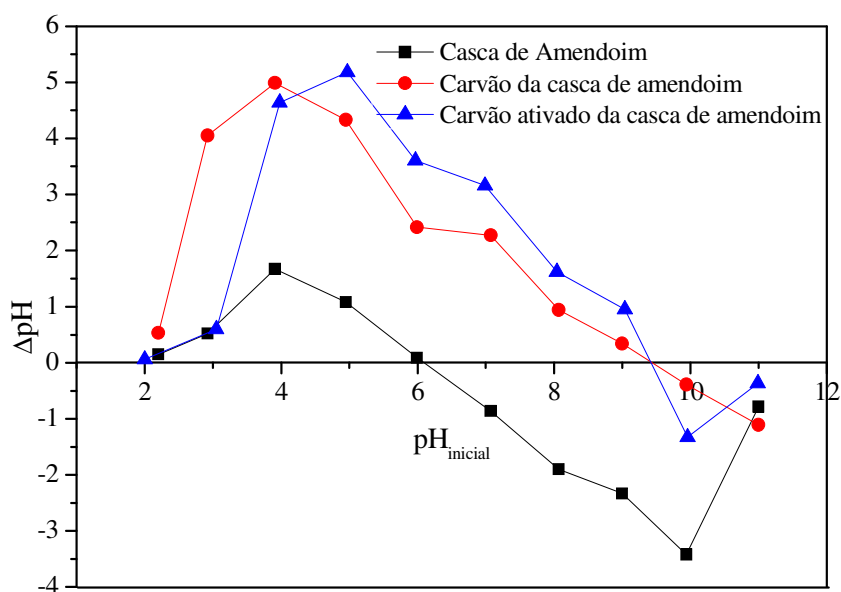
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CARBONÁCEOS

Neste item estão apresentados os resultados da caracterização da casca de amendoim, do carvão e do carvão ativado.

4.2.1 pH do ponto de carga zero

A química superficial de um material é um fator importante que condiciona seu potencial uso como adsorvente. Desta forma, a carga da superfície foi avaliada determinando o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) da série da casca de amendoim. O gráfico ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$ está apresentado na Figura 9.

Figura 9 – pH do ponto de carga zero da casca de amendoim, carbonizada e ativada.



Pode-se observar na Figura 9, que o pH_{pcz} para a casca de amendoim, o carvão e o carvão ativado foi 6,0; 9,5 e 9,5; respectivamente. Indicando que a superfície desse resíduo e de seus carvões possui carga positiva no pH da solução contendo o AN igual a 4,1; favorecendo a adsorção do ácido naftênico.

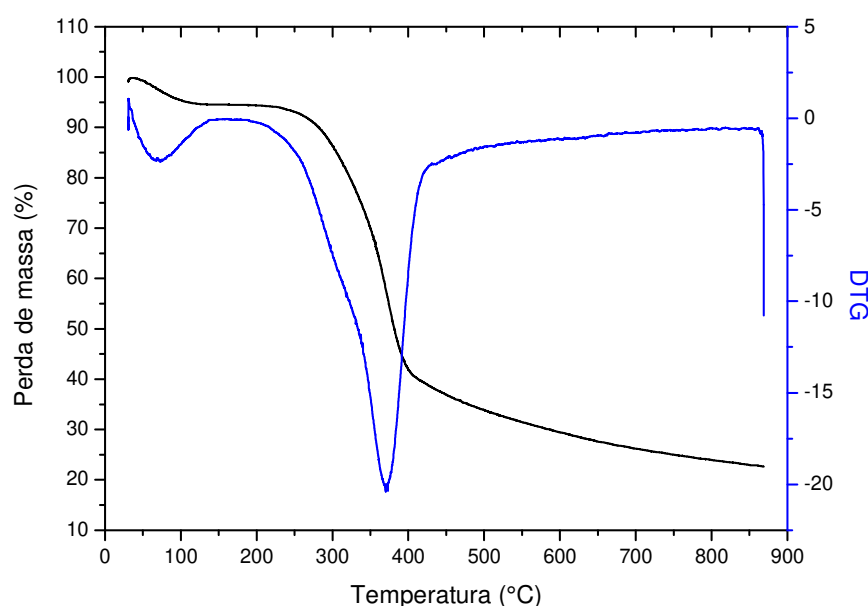
Resultado semelhante aos obtidos neste estudo para a casca de amendoim foram encontrados por Güzel, Aksoy e Akkaya (2012) que utilizaram a polpa da romã como adsorvente para remoção de contaminante orgânico, obtendo pH_{pcz} igual a 6,53. Segundo Jian *et al.* (2018) carvões preparados por pirólise apresentam superfícies carregadas positivamente, pois durante este processo, compostos inorgânicos alcalinos, como carbonato e silicato, não podem ser degradados e então permanecem retidos nas superfícies dos carvões, refletindo em

valores alto de pH_{pcz} . Esses autores investigaram o carvão da casca de arroz carbonizado a 923 K e obtiveram pH_{pcz} igual a 10,6. Plaza *et al.* (2012) avaliaram o carvão ativado com CO_2 preparado a partir da borra de café e obtiveram pH_{pcz} igual a 10.

4.2.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar o comportamento térmico e a estabilidade dos adsorventes estudados. Esta análise também permite conhecer a faixa de temperatura na qual uma amostra adquire uma composição química fixa ou a temperatura na qual ela se decompõe. Os perfis da termogravimetria (TG) e da termogravimetria derivada (DTG) para a casca de amendoim estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Curvas da análise termogravimétrica e da termogravimetria derivada da casca de amendoim.

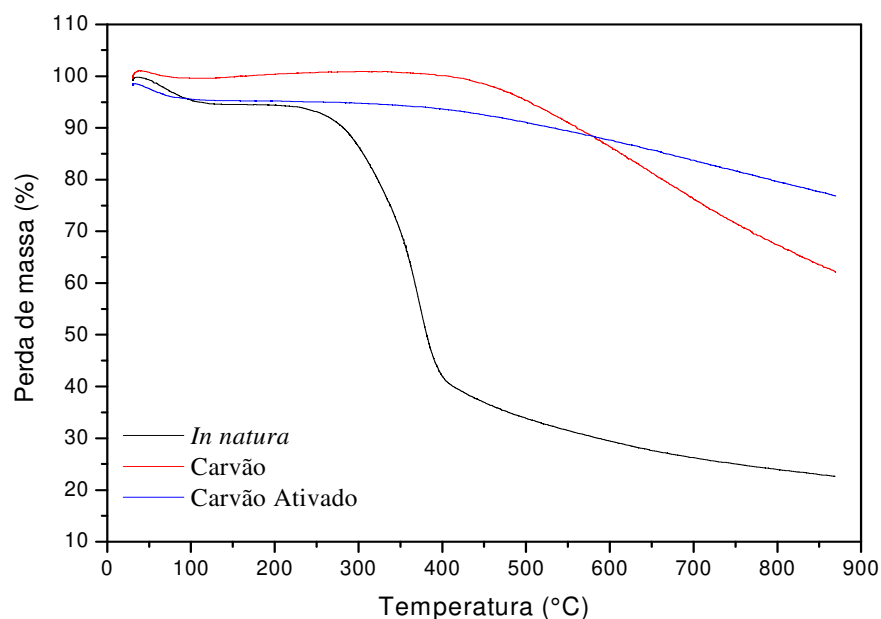


Na Figura 10, observa-se que o material *in natura* apresenta três estágios de decomposição térmica. A primeira perda de massa, abaixo de 250°C, pode ser atribuída à água fisicamente adsorvida conforme Monteiro *et al.* (2017) em seu estudo com mesocarpo de coco verde. A segunda perda de massa, entre 250 a 400°C, é referente à degradação de celulose, hemicelulose e algumas das ligninas de acordo com Maaloul *et al.* (2017) ao estudar cascas de amêndoas. Segundo Rovani *et al.* (2016) a última perda, deve-se à degradação de compostos mais estáveis como lignina com estruturas aromáticas. Sendo assim, o material estudado é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, representando 72% do peso da casca de amendoim.

Pezoti *et al.* (2016) observaram o mesmo comportamento térmico para sementes de goiaba, ou seja, três estágios de decomposição. Os autores constataram ainda que 77% do peso das sementes são compostas por celulose, hemicelulose e lignina.

Quanto à estabilidade dos adsorventes, pode ser observado na Figura 11 que em relação aos materiais precursores, os carvões são mais estáveis.

Figura 11 – Comparação entre as curvas termogravimétricas da casca de amendoim *in natura*, do carvão e do carvão ativado.



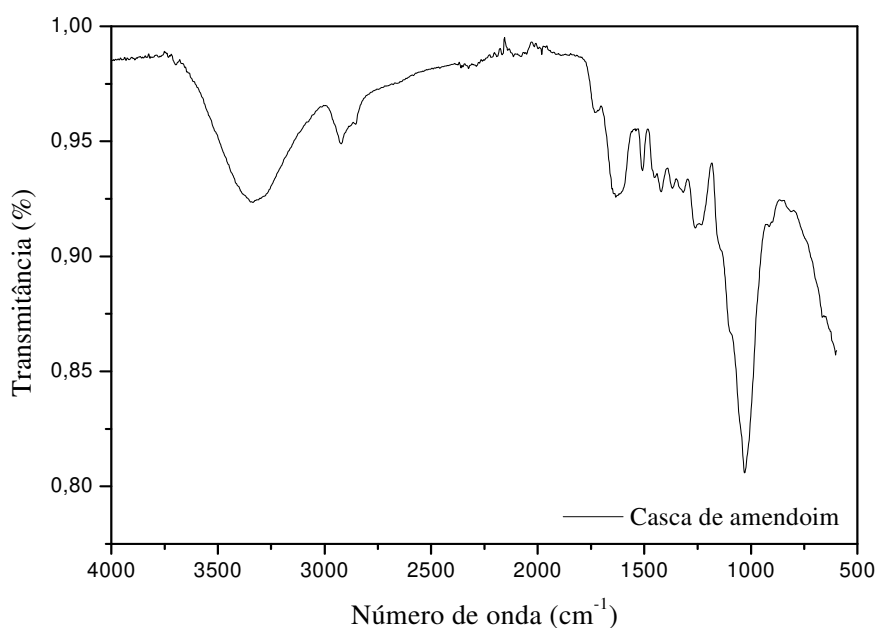
As massas residuais do carvão e do carvão ativado preparados a partir da casca de amendoim foram iguais a 62% e 76%, respectivamente; evidenciando que durante a carbonização e a ativação ocorreu a eliminação de grupos voláteis presente no material *in natura*. Realizando uma comparação entre o carvão e o carvão ativado do material estudado, verificou-se que o carvão ativado apresentou menor perda de massa, uma vez que, o processo de ativação ocorreu a 873 K o que pode provocar a quebra e eliminação de grupos menos estáveis presentes no carvão.

Resultados semelhantes foram relatados por Pezoti *et al.*, (2016) ao preparar carvão e carvão ativado a partir de sementes de goiaba, obtendo massas residuais de 80% e 85%, respectivamente. Ogungbenro *et al.* (2018) carbonizaram a semente de tâmara e obtiveram massa residual para o carvão preparado a 600°C igual a 18,8%. Os autores utilizaram a mesma temperatura que este trabalho, porém a massa residual foi cerca de 3 vezes menor que a obtida para o carvão da casca de amendoim.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para examinar os grupos funcionais presentes na superfície do material *in natura*. Os espectros de absorção estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Espectro de absorção por FT-IR da casca de amendoim.



Analisando a Figura 12, verificou-se que os espectros de absorção da casca de amendoim apresentou uma banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de alongamento da ligação O-H do álcool, grupos fenólicos e carboxílicos; esses grupos estão associados à celulose e às proteínas da biomassa da parede celular. O pico em aproximadamente 2920 cm^{-1} está relacionado à vibração de alongamento das ligações C-H, característico de aromáticos, alifáticos e olefinas na lignina. O pico em aproximadamente 1630 cm^{-1} corresponde a grupos carbonilas, atribuídos a compostos, tais como, cetonas, aldeídos, alcenos, ésteres (provavelmente de ligações peptídicas de proteínas). Os picos em 1420 e 1250 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de estiramento de C-O, C-H ou C-C; e a banda em 1030 cm^{-1} , está relacionada ao grupo C-O em grupos carboxílicos e alcoólicos, conforme Georgin *et al.* (2016).

Alguns dos grupos funcionais acima mencionados são típicos da lignina, que está presente em diferentes resíduos agroindustriais. Resultados semelhantes foram obtidos por Nascimento *et al.* (2014b) para a casca de amendoim.

4.2.4 Caracterização estrutural

Os resultados obtidos na adsorção/dessorção de N₂ para os adsorventes obtidos a partir da casca de amendoim estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N₂ para os adsorventes preparados a partir da casca de amendoim.

Adsorventes	Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ ·g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (Å)
Casca de amendoim	3,6	0,009	40
Carvão da casca de amendoim	40	0,059	59
Carvão ativado da casca de amendoim	179	0,080	17

Como pode ser visualizado na Tabela 4, o carvão ativado preparado a partir da casca de amendoim apresentou maior área superficial e volume do poro, e menor diâmetro do poro, indicando que durante a ativação ocorreu à formação de novos poros com diâmetro menor, consequentemente reduzindo o diâmetro médio do poro. O aumento da área superficial e do volume do poro para o carvão da casca de amendoim é atribuída à liberação de grupos funcionais voláteis durante o processo de carbonização, enquanto que para o carvão ativado é devido a eliminação de impurezas geradas durante a carbonização.

Liu *et al.* (2018) realizaram a caracterização estrutural da casca de amendoim obtendo área superficial de 1,8 m²·g⁻¹ e volume de poro igual a 0,008 cm³·g⁻¹, analisando estes resultados verifica-se que a área superficial foi metade da obtida por este trabalho. Pezoti *et al.* (2016) carbonizaram semente de uva a 773 K em atmosfera inerte e obtiveram área superficial de 18 m²·g⁻¹ e volume do poro igual a 0,02 cm³·g⁻¹, resultados inferiores aos do carvão da casca de amendoim. Rodrigues *et al.* (2011) obtiveram área superficial igual a 206 m²·g⁻¹ e volume de poro igual a 0,1 cm³·g⁻¹ para o carvão ativado do caroço de abacate com CO₂.

A casca de amendoim e o carvão da casca de amendoim apresentaram diâmetro do poro no intervalo de 20-500 Å, sendo classificados como mesoporosos. Já, o carvão ativado da casca de amendoim reportou diâmetro do poro inferior a 20 Å, sendo classificado como microporoso conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (THOMMES *et al.*, 2015).

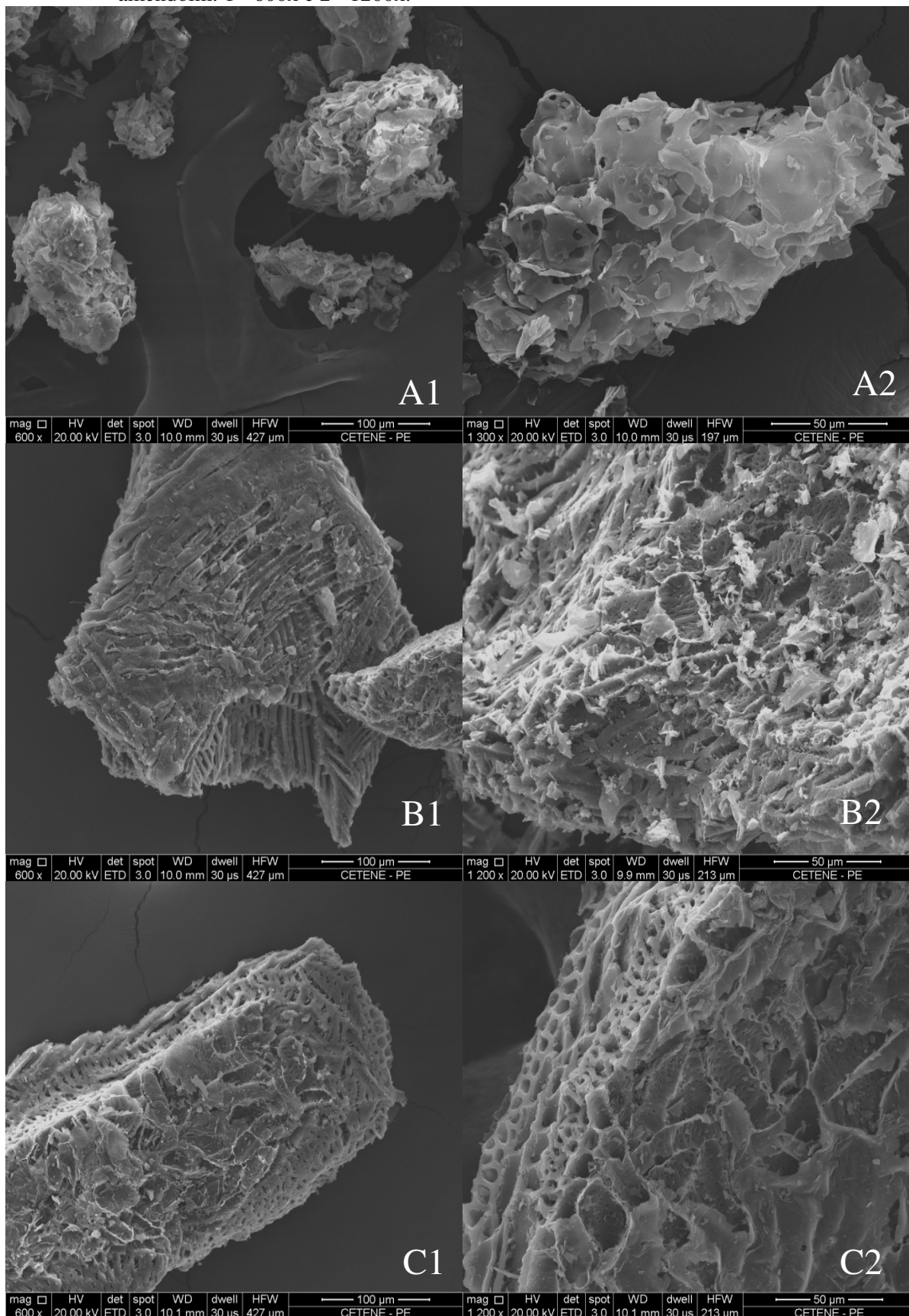
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar as alterações morfológicas da superfície da casca de amendoim, do carvão e do carvão ativado (Figura 13). Nesta figura pode-se verificar que as imagens sugerem mudanças morfológicas na superfície da casca de amendoim após o processo de ativação.

Na Figura 13a observa-se que a casca de amendoim apresenta uma superfície irregular e não porosa. Após a carbonização (Figura 13b), a superfície da amostra torna-se mais estruturada com poucos poros e protuberâncias, após a eliminação dos grupos voláteis e formação de impurezas. Após a ativação com CO₂ (Figura 13c), vários poros e cavidades podem ser observados na superfície do material, gerados após a eliminação das impurezas presente no carvão. Resultados que corroboram com os encontrados na caracterização estrutural.

Desta forma, a ativação melhorou as características físicas da casca de amendoim, possivelmente tornando os sítios ativos mais acessíveis, permitindo a difusão das moléculas do contaminante. Este resultado corrobora com Georgin *et al.* (2016) que analisaram a casca de amendoim antes da carbonização, carbonizado e após irradiação por microondas.

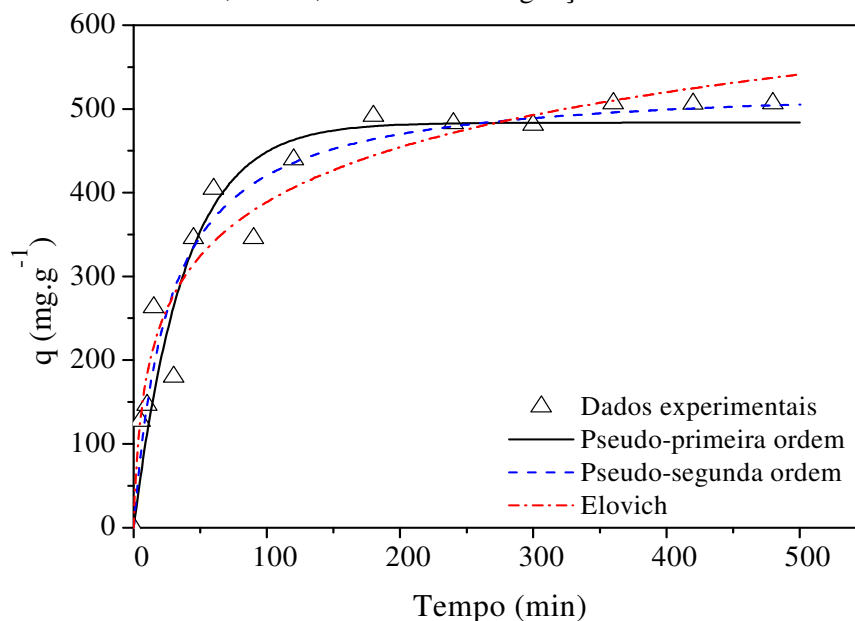
Figura 13 - Microscopia de varredura eletrônica. A – Casca de amendoim: 1 - 600x e 2 - 1300x, B – Carvão da casca de amendoim: 1 - 600x e 2 - 1200x e C – Carvão ativado da casca de amendoim: 1 - 600x e 2 - 1200x.



4.3 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A evolução cinética e o ajuste não linear aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Cinética de adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim e ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Condições: $C_0 = 1\%$; $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação.



Observa-se na Figura 14 que a adsorção do ácido n-dodecanóico no carvão ativado da casca de amendoim foi acentuada nos primeiros 100 minutos. De acordo com os dados experimentais, o equilíbrio do sistema é atingido após 180 minutos, para q_e igual a $507\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Resultado semelhante foi obtido por Campos *et al.* (2018), ao utilizarem carvão ativado com CO_2 preparado a partir da madeira de Umbaúba para adsorver ácido n-dodecanóico de mistura modelo de QAV. Os autores relatam que nos ensaios cinéticos alcançaram uma capacidade adsorptiva de $570\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e o sistema atingiu o equilíbrio também após 360 minutos. Nascimento (2016) obteve capacidade adsorptiva em torno de $630\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ utilizando a peneira molecular Sr-Ce-MCM-41 para adsorver ácido n-dodecanóico de mistura modelo de QAV. Os parâmetros para os modelos cinéticos calculados estão apresentados na Tabela 5.

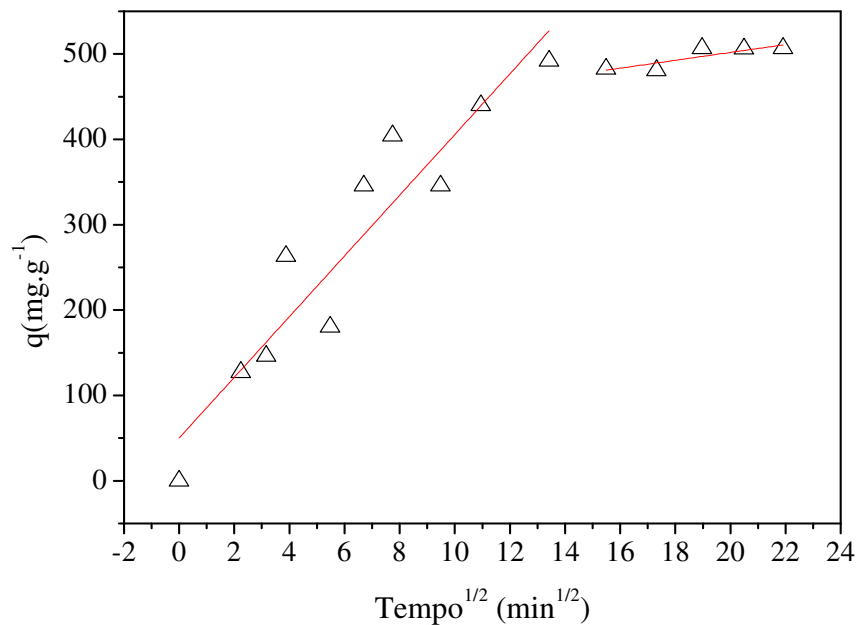
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich.

Modelos	Parâmetros	Resultados
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg·g ⁻¹)	484 ± 20
	k_1 (min ⁻¹)	0,030 ± 0,004
	R ²	0,902
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg·g ⁻¹)	535 ± 21
	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	7. 10 ⁻⁵ ± 2. 10 ⁻⁵
	R ²	0,946
Elovich	a (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	57 ± 22
	b (g·mg ⁻¹)	0,010 ± 0,001
	R ²	0,936

Com base na análise da Figura 14 e da Tabela 5, tem-se que os modelos cinéticos testados se ajustaram aos dados experimentais, porém o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou menores valores de desvio padrão para suas variáveis. Verificou-se ainda que o valor de q obtido pelo modelo foi mais próximo do experimental. Também é possível observar que o modelo de Elovich teve um bom ajuste aos dados, sendo este um indicativo da irregularidade da superfície do adsorvente, o que corrobora com os resultados obtidos na microscopia de varredura eletrônica.

A Figura 15 apresenta o ajuste dos dados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris. Os dados são representados por duas fases lineares, sendo que a fase inicial representa a transferência de massa externa, em que o ácido carboxílico n-dodecanóico é rapidamente adsorvido pelo carvão da casca de amendoim. Após 180 minutos, a velocidade da adsorção diminui, resultando na segunda fase, que se estende até 480 minutos.

Figura 15 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim. Condições: $C_o = 1\%$; $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação.



Verifica-se na Figura 15 que dois regimes controlam a difusão no adsorvente estudado. Na primeira etapa, ocorre uma difusão mais rápida correspondente ao transporte interno indicando a difusão das moléculas para os sítios de adsorção mais internos do adsorvente e na segunda etapa, observa-se o equilíbrio onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à menor disponibilidade de sítios para adsorção conforme Kumar e Porkodi (2007). Comparando-se as constantes de difusão (k_{dif}) é possível verificar que $k_{dif1} > k_{dif2}$, como pode ser verificado na Tabela 6.

Tabela 6 – Constantes de difusão intrapartícula do modelo de Weber-Morris.

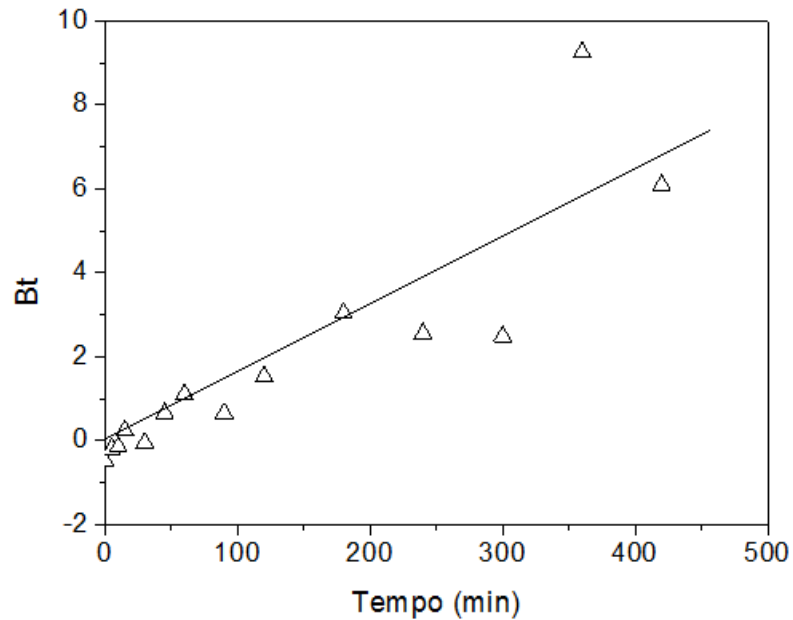
Etapas	Parâmetros		
	$k_{dif}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	$C_d(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
1	35,5	50,2	0,874
2	4,6	409,7	0,662

* k_{dif} é a constante de difusão intrapartícula e C_d é a constante relacionada com a resistência à difusão.

Como pode ser observado na Tabela 6, a constante de difusão intrapartícula diminui ao longo do processo adsorativo, que segundo Arthy e Saravanakumar (2013) à medida que o adsorvato é adsorvido, menor é a taxa de difusão intrapartícula devido à diminuição da

concentração de adsorvato na solução. Os dados cinéticos experimentais também foram analisados utilizando a expressão cinética de Boyd, apresentado na Figura 16.

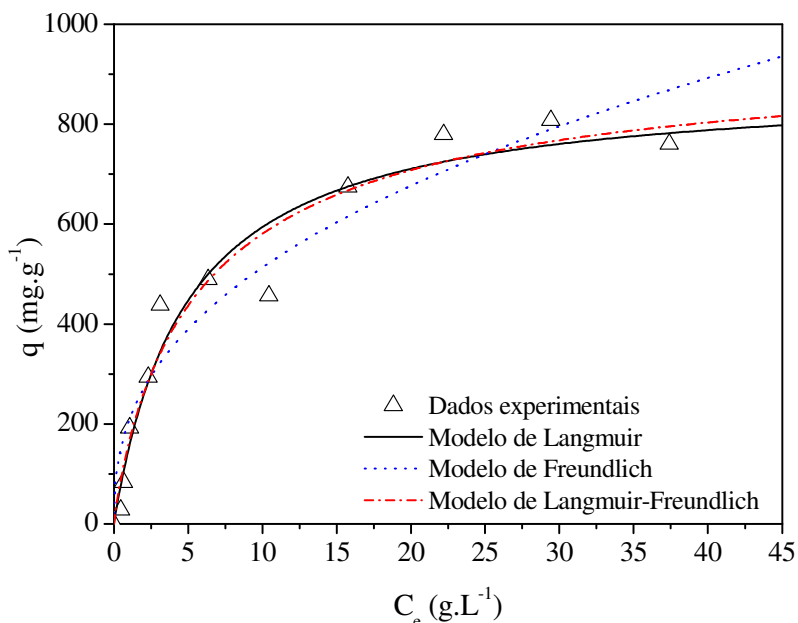
Figura 16 - Modelo cinético de Boyd para adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim. Condições: $C_o = 1\%$; $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação.



De acordo com a análise da Figura 16, a reta passa pela origem e os dados cinéticos se comportaram linearmente ($R^2 = 0,79$), confirmando os resultados obtidos pelo modelo de Weber-Morris, que sugere que o processo adsorptivo é controlado pela difusão intrapartícula.

Na Figura 17 está apresentada a isoterma de adsorção do ácido n-dodecanóico no carvão ativado da casca de amendoim.

Figura 17 - Isoterma de equilíbrio para o sistema de adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim. Condições: $T = 298\text{ K}$; $m_A = 0,5\text{ g}$; $G < 0,09\text{ mm}$; $V = 5\text{ mL}$ sem agitação e tempo de 360 minutos.



Pode ser observado na Figura 17 que a isoterma obtida tem comportamento favorável, pois, é possível obter uma capacidade de remoção relativamente alta, mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato na solução e que o carvão ativado apresentou capacidade adsorptiva em torno de $800\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Silva (2007) sintetizou a peneira molecular mesoporosa MCM-41 que foi utilizada como adsorvente para remoção de ácido n-dodecanóico na concentração de 5% obtendo capacidade adsorptiva de $620\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Silva (2014) estudou o processo adsorptivo da perovskita $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ para remover o ácido n-dodecanóico na concentração de 5% e verificou que a capacidade adsorptiva deste material foi igual a $690\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os parâmetros para os modelos isotérmicos avaliados estão apresentados na Tabela 7.

De acordo com a Tabela 7, os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich se ajustaram melhor aos dados experimentais, entretanto os erros associados aos parâmetros calculados para os modelos são maiores para o modelo Langmuir-Freundlich, indicando que o modelo de Langmuir pode ser utilizado para descrever o processo adsorptivo do ácido n-dodecano em carvão ativado da casca de amendoim. Desta forma, pôde-se calcular o fator de separação R_L que é representado pela Equação 33:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_o K_L} \quad (33)$$

em que, C_o é a concentração inicial do soluto em solução ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$).

Todos os valores calculados (APÊNDICE A) encontraram-se no intervalo ($0 < R_L < 1$) indicando que a isoterma foi do tipo favorável. Analisando o modelo de Freundlich foi constatado que o valor de n_F foi superior a 1, confirmando que a adsorção é favorável.

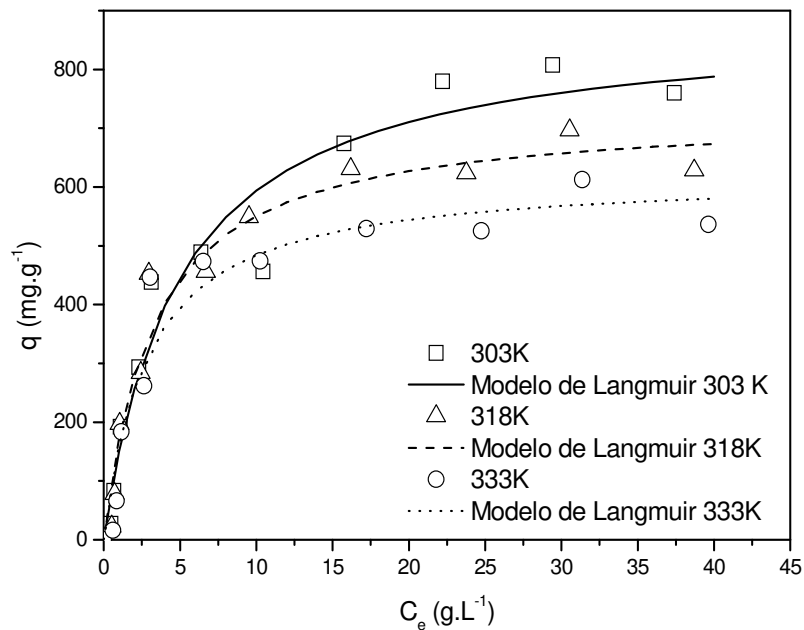
Tabela 7 - Parâmetros do modelo isotérmicos para adsorção de ácido n-dodecanóico pelo carvão ativado da casca de amendoim.

Modelos	Parâmetros	Resultados
Langmuir	$q_{max} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	884 ± 59
	$K_L (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$0,20 \pm 0,05$
	R^2	0,954
	n_F	$2,5 \pm 0,3$
Freundlich	$K_F (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) \cdot (\text{g}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_F}$	205 ± 32
	R^2	0,925
Langmuir-Freundlich	$q_{max} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	956 ± 184
	$K_{LF} (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	$0,16 \pm 0,09$
	m	$0,8 \pm 0,2$
	R^2	0,951

4.4 ESTUDO TERMODINÂMICO

Visando o estabelecimento do estudo termodinâmico, com o objetivo de determinar a natureza do processo (física ou química) e o calor de adsorção, as isotermas de adsorção foram avaliadas nas temperaturas de 303, 318 e 333 K. Estas isotermas estão apresentadas na Figura 18.

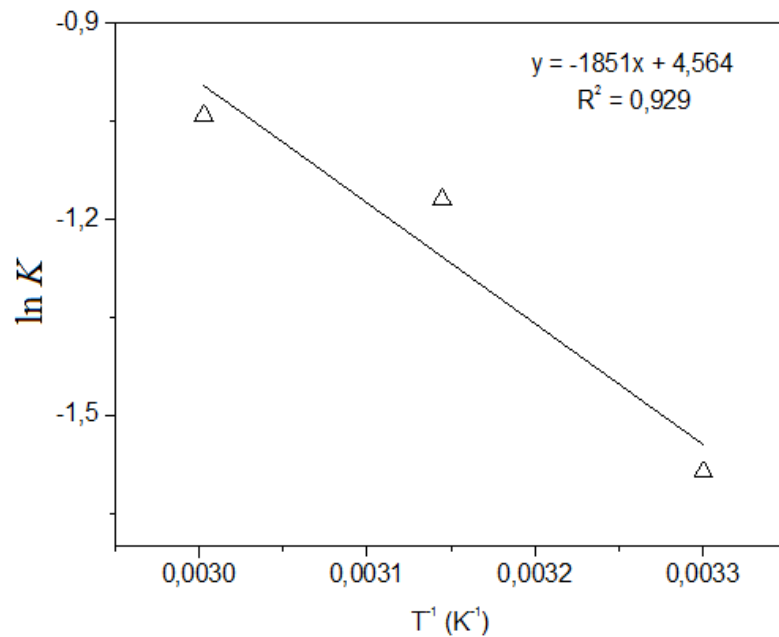
Figura 18 - Isotermas de adsorção do ácido n-dodecanóico em carvão ativado da casca de amendoim para as temperaturas estudadas. Condições: $m_A = 0,5$ g; $G < 0,09$ mm; $V = 5$ mL sem agitação e tempo de 360 minutos.



Analisando a Figura 18, verifica-se que os perfis indicam que em maiores temperaturas foram observadas menores quantidades adsorvidas, considerando o aumento nas concentrações. Destaca-se, contudo, que em baixas concentrações, os perfis tendem a estabelecer um patamar de forma mais rápida para maiores temperaturas. Esse efeito pode ser observado em termos dos valores das constantes de equilíbrio de adsorção: $0,20 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ (303 K), $0,31 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ (318 K), $0,35 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ (333K).

Na Figura 19 estão apresentados os valores das constantes de equilíbrio de adsorção obtidas pelo ajuste do modelo de Langmuir relacionados aos dados experimentais nas temperaturas de 303, 318 e 333 K através do gráfico linear de $\ln K_L$ versus T^{-1} .

Figura 19 - Curva de ajuste do gráfico $\ln K_L$ versus T^{-1} para o carvão ativado da casca de amendoim.

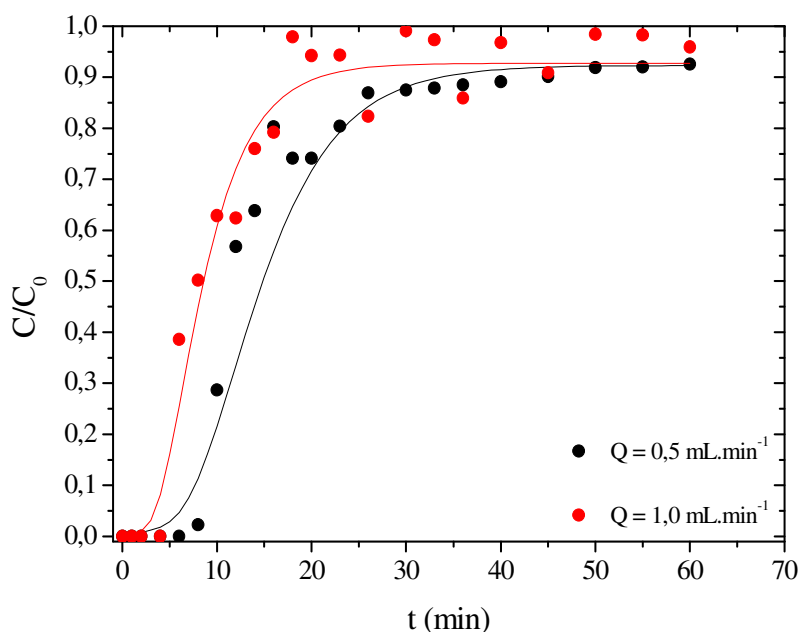


A partir da relação linear da Figura 19, o valor do calor de adsorção (Q), determinado pela inclinação da reta obtida, foi de $15,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Segundo Fito, Tefera e Hulle (2017), um processo de fisissorção ou quimissorção pode ser identificado de acordo com a magnitude do calor de adsorção: acima de $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ é considerado quimissorção, enquanto que abaixo desse valor é considerado fisissorção. Para o valor de Q obtido neste estudo, o processo é predominantemente controlado por interações físicas (fisissorção).

4.5 ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Tendo em vista a avaliação do efeito da vazão no processo adsorptivo contínuo do ácido naftênico em coluna de leito fixo, procedeu-se com a adsorção empregando o carvão ativado da casca de amendoim sob vazões de 0,5 e $1,0 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. As curvas de ruptura na saída da coluna estão apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo de ácido naftênico. Efeito da vazão. Condições: 0,5 – 1,0 mL·min⁻¹; C₀ = 1%; m = 1,1 g; G = 0,15-0,21 mm.

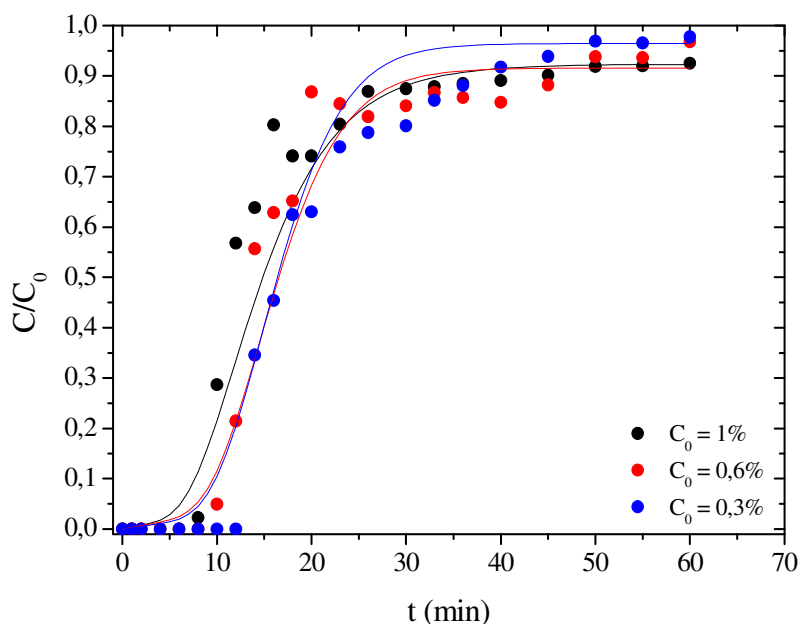


De acordo com as curvas observadas na Figura 20, os tempos de ruptura estabelecidos em C/C_0 igual a 0,05 foram de 8,21 min e 4,26 min, para 0,5 e 1,0 mL·min⁻¹, respectivamente, indicando diminuição no sentido do aumento da vazão. Esse comportamento destacou que o aumento da vazão permitiu que uma maior quantidade do ácido entrasse em contato com o adsorvente, fazendo com que esse atingisse a sua capacidade de adsorção em menos tempo. Após a saturação do material, a concentração se igualou à concentração inicial de alimentação da coluna.

Além disso, o aumento da vazão proporcionou o aumento da capacidade adsorptiva de 308,5 para 352,9 mg·g⁻¹. Por fim, o aumento da vazão favoreceu efetivamente a adsorção de ácidos naftênicos devido à quantidade maior de contaminante que permaneceu em contato com o leito. Comportamento semelhante foi obtido por Lemus *et al.* (2017) ao estudar a adsorção do líquido iônico [Omic]PF6 em leito fixo de carvão ativado comercial.

O efeito da concentração inicial no processo adsorptivo contínuo do ácido naftênico, nas concentrações 0,3; 0,6 e 1,0%, está representado pelas curvas de ruptura apresentadas na Figura 21. A vazão foi mantida constante a 0,5 mL·min⁻¹ devido ao menor efeito de dispersão.

Figura 21 - Curvas de rupturas para o processo adsorptivo contínuo de ácido naftênico. Efeito da concentração inicial. Condições: $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $C_0 = 0,3\% - 1,0\%$; $m = 1,1 \text{ g}$; $G = 0,15\text{-}0,21 \text{ mm}$.



De acordo com as curvas observadas na Figura 21, em C/C_0 igual a 0,05 o tempo de ruptura diminuiu de 12,29 min (0,3%) e 10,00 min (0,6%) para 8,21 min (1%). Por outro lado, ocorreu um aumento da capacidade adsorptiva de 112,3 a 308,5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Esse comportamento esteve relacionado ao aumento do gradiente de concentração para transferência de massa através do filme líquido, juntamente com o aumento da taxa de adsorção, que permitiu um equilíbrio do processo. Perfis semelhantes foram obtidos por Darweesh e Ahmed (2017) ao remover o antibiótico levofloxacin em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado de sementes de frutos de palmeiras.

A partir do ajuste do modelo matemático descrito no item 3.7.1 aos dados experimentais do processo adsorptivo em leito fixo, foram obtidos os valores da dispersão axial para cada caso investigado. Estes estão apresentados na Tabela 8.

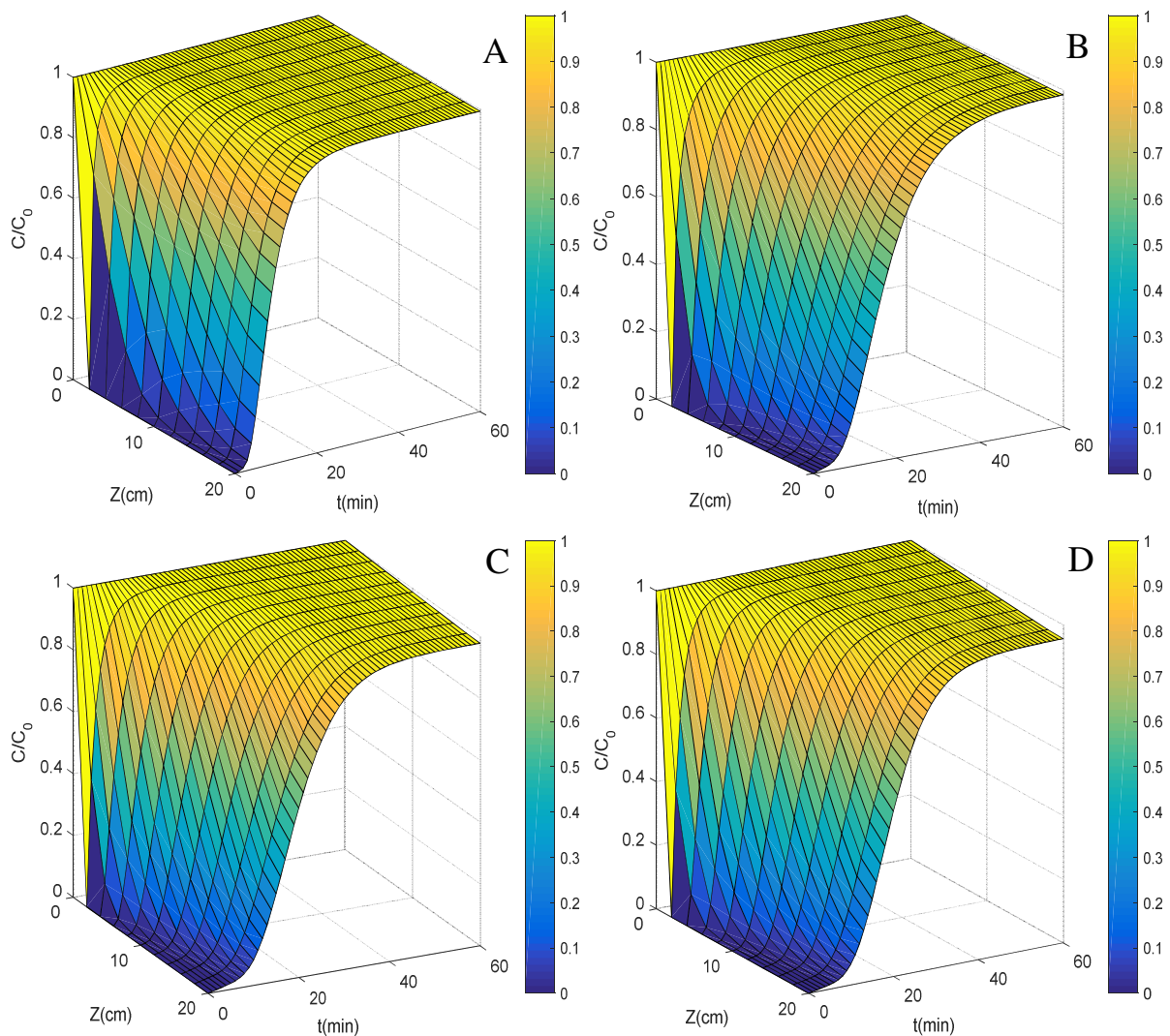
Tabela 8 – Valores de dispersão axial obtidos.

C_0 (%)	Q_f ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	D_{ax} ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)
1,0	1,0	5,49
1,0	0,5	2,51
0,6	0,5	1,32
0,3	0,5	1,23

Os valores da dispersão axial aumentaram no sentido do aumento da concentração inicial de ácido naftênico em solução, bem como da vazão de alimentação. Maiores vazões proporcionaram maiores dispersões devido aos efeitos mais pronunciados de difusão e mistura através do leito fixo.

Na Figura 22 estão apresentadas as simulações das superfícies que representam os perfis de concentração do processo adsorativo do ácido naftênico em função da variação da dimensão da coluna e do tempo de contato com o leito.

Figura 22 – Perfis de concentração do processo adsorativo estudado. A - $C_o = 1\%$; vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 5,49 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. B - $C_o = 1\%$; vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 2,51 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. C - $C_o = 0,6\%$; vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 1,32 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. D - $C_o = 0,3\%$; vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $D_{ax} = 5,49 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

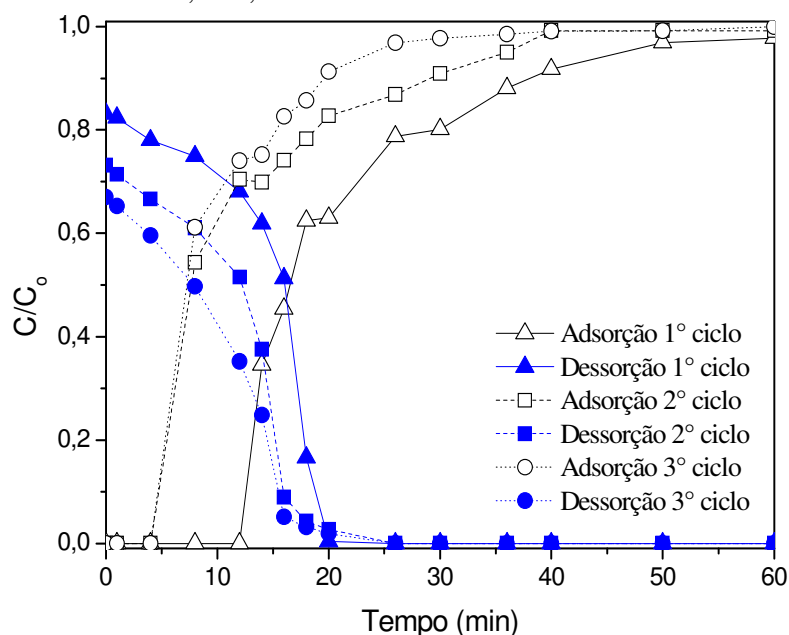


As superfícies indicaram o aumento da concentração de ácido no sentido do aumento do tempo de contato com o adsorvente (Figura 22), começando a partir do início da coluna,

onde a saturação do material é antecipada. Para a superfície formada nas condições onde uma menor dispersão foi estabelecida (menor velocidade intersticial) (Figura 22A), observou-se uma menor curvatura (inflexão) no início do processo ao longo do comprimento da coluna de adsorção. Por outro lado, nas condições de maior dispersão (maior velocidade intersticial) (Figura 22B), a inflexão é mais acentuada próximo a saída da coluna. Além disso, as superfícies indicam que o tempo de contato pode ser reduzido para intervalos entre 20 min (Figura 22A) e 30 min (Figura 22D), pois, após esse tempo, não há mais adsorção acontecendo (material já saturado), mantendo-se assim o comprimento do leito.

Foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção utilizando o dodecano como solvente, sendo o primeiro ciclo correspondendo ao adsorvente antes de ter contato com o ácido naftênico e os demais ciclos correspondentes ao adsorvente regenerado com uso do dodecano. As curvas obtidas nos ciclos de adsorção/dessorção estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 - Ciclos de adsorção/dessorção para o ácido naftênico.
 $C_0 = 0,3\%$; vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $m = 1,1 \text{ g}$; $G = 0,15\text{-}0,21 \text{ mm}$.



Conforme as curvas observadas na Figura 23, em C/C_0 igual a 0,05 o tempo de ruptura e a capacidade adsortiva diminuíram de 12,29 min e $78,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (1º ciclo) para 4,37 min e $35,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (2º ciclo) com redução de 54,5% da capacidade adsortiva. Já para o 3º ciclo reduziu para 4,33 min e $22,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ com redução de 70,9% da capacidade adsortiva em relação ao 1º ciclo, indicando que parte do contaminante permaneceu nos poros do adsorvente. Comportamento semelhante foi observado por Nascimento (2016) ao realizar 2

ciclos de adsorção/dessorção utilizando a peneira molecular Sr-Ce-MCM-41 como adsorvente para ácido naftênico.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Dentre os adsorventes estudados, o carvão ativado produzido a partir da casca de amendoim destacou-se como o melhor para a adsorção do ácido naftênico n-dodecanóico. Este adsorvente foi caracterizado como microporoso, com superfície heterogênea, e com ampla faixa de cargas positivas em sua superfície, o que favorece a adsorção do ácido naftênico.

O tempo de equilíbrio do processo de adsorção foi de 180 minutos, e a taxa de adsorção foi proporcional à diferença da concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente segundo o modelo de pseudo-primeira. As etapas de difusão externa e difusão intrapartícula controlaram o processo adsorptivo, segundo os modelos de Weber-Morris e Boyd. A adsorção do ácido n-dodecanóico ocorre em monocamada conforme o ajuste do modelo de Langmuir com capacidade máxima adsorptiva de $884 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

As curvas de ruptura e a modelagem matemática permitiram avaliar variáveis envolvidas na adsorção do ácido naftênico pelo carvão da casca de amendoim, sendo constatado que o aumento da vazão e da concentração do AN proporcionaram diminuição do tempo de ruptura. Os estudos de adsorção/dessorção utilizando dodecano como solvente indicaram a possibilidade de recuperação de ácidos naftênicos e carvão ativado da casca de amendoim visando seu posterior aproveitamento e aplicação.

O estudo de adsorção de ácidos naftênicos em uma mistura de modelo QAV utilizando carvão ativado da casca de amendoim obteve resultados promissores. Vale ressaltar que, apesar do carvão vegetal estudado ter sido preparado a partir de um resíduo agroindustrial, este apresentou capacidade de adsorção semelhante à encontrada na literatura para materiais sintéticos.

5.1 PERSPECTIVAS

Diante dos resultados obtidos, têm-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio com misturas complexas, contendo outros ácidos naftênicos e alcanos constituintes do QAV, aproximando-se do querosene de aviação comercial;
- Estudar o mecanismo de interação entre ácidos naftênicos e os adsorventes estudados;
- Avaliar a hidrodinâmica do processo em sistema de leito fixo;

- Investigar outros solventes para a regeneração do adsorvente e recuperação dos ácidos naftênicos.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, S.; ALWI, S. R. W.; WEBB, C.; GHASEMI, N.; MUHAMAD, I.I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 210-222, 2016.
- ABDI, S.; NASIRI, M.; MESBAHI, A.; KHANI, M. H. Investigation of uranium (VI) adsorption by polypyrrole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 332, p. 132-139, 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Portaria N°137/2000. Disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em setembro de 2017.
- AL-ZABEN, M. I.; MEKHAMER, W. K. Removal of 4-chloro-2-methyl phenoxy acetic acid pesticide using coffee wastes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 523-529, 2017.
- APOSTOL, K. G.; ZWIAZEK, J. J.; MACKINNON, M. D. Naphthenic acids affect plant water conductance but do not alter shoot Na^+ and Cl^- concentrations in jack pine (*Pinus banksiana*) seedlings. **Plant and Soil**, v. 263, p. 183-190, 2004.
- ARTHY, M.; SARAVANAKUMAR, M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 189-200, 2013.
- AYENI, A. O.; DARAMOLA, M. O. Lignocellulosic biomass waste beneficiation: Evaluation of oxidative and non-oxidative pretreatment methodologies of South African corn cob. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1771-1779, 2017.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Problemas Ambientales cón Soluciones Catalíticas, 1ª ed., Ed.: CYTED, Madrid, Espanha, 2001. 185 p.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. in **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Ed.: Unicamp. São Paulo, 2007. 480p.
- BENSTOEM, F.; NAHRSTEDT, A.; BOEHLER, M.; KNOPP, G.; MONTAG, D.; SIEGRIST, H.; PINNEKAMP, J. Performance of granular activated carbon to remove micropollutants from municipal wastewater—A meta-analysis of pilot- and large-scale studies. **Chemosphere**, v. 185, p. 105–118, 2017.
- BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOLY, M. N. in **Encyclopedia of Chemical Technology**. Ed.: John Wiley & Sons. New York, 1995. 1094p.
- CAMPOS, Natália Ferreira. **Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de resíduos agroindustriais na remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2014.
- CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; DUARTE, M. M. M. B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 36(7-8), p. 1405-1421, 2018.
- CANTELI, A. M. D.; CARPINÉ, D.; SCHEER, A. P.; MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, p. 1025-1032, 2014.

- CHEN, P.; LI, H.; SONG, S.; WENG, X.; HE, D.; ZHAO, Y. Adsorption of dodecylamine hydrochloride on graphene oxide in water. **Results in Physics**, v. 7, p. 2281-2288, 2017.
- CHEN, Y.; WANG, F.; DUAN, L.; YANG, H.; GAO, J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487-494, 2016.
- CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, p. 168-177, 2010.
- CLEMENTE, J.S.; FEDORAK, P.M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 60, p. 585-600, 2005.
- CLOTHIER, L. N.; GIEG, L. M. Anaerobic bioegradation of surrogate naphthenic acids. **Water Research**, v. 90, p. 156-166, 2016.
- CONAB (Brasil). **Acompanhamento da safra brasileira: grãos**. Brasília, DF, 2017.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1-21, 2018.
- DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stones by KOH chemical activation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 159-166, 2017.
- DIAS, H. P.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; GOMES, A. O.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; AQUJE, G. M. F. V.; ROMÃO, W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. **Fuel**, v. 158, p. 113-121, 2015.
- DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Series on Chemical Engineering**, v. 2, p. 1998.
- DONKOR, A.; NYARKO, S.; KWAMENA ASEMANI, K. O.; BONZONGO, J.- C.; KYEREMEH, K.; ZIWU, C. A novel approach for reduction of total acidity in kerosene based on alkaline rich materials readily available in tropical and sub-tropical countries. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 473-480, 2016.
- EUROPEAN COMMISSION. A performing biofuels supply chain for EU aviation. 2013. Disponível em: https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/20130911_a_performing_biofuels_supply_chain.pdf >. Acesso em 01 de Março de 2018.
- FAHIM, M. A.; AL-SAHHAF, T. A.; ELKILANI, A. S., **Introdução ao refino de petróleo**. Ed.: Elsevier. Rio de Janeiro – RJ, 2012. 480p.
- FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. Ed.: LTC. Rio de Janeiro – RJ, 2012. 282p.
- FITO, J.; TEFERA, N.; VAN HULLE, S. W. H. Adsorption of distillery spent wash on activated bagasse fly ash: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5381-5388, 2017.
- FRANCO, M.A.E.; CARVALHO, C.B.; BONETTO, M.M.; PELEGRINI SOARES, R.; FERIS, L.A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch

process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947–956, 2017.

GAIKAR, V. G.; MAITI, D. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. **Reactive & Functional Polymers**, v. 31, p. 155-164, 1996.

GEORGIN, J.; DOTTO, G. L.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 266-275, 2016.

GEYIKÇI, F. Factorial design analysis for adsorption of Indigo Carmine onto Montmorillonite-Evaluation of the kinetics and equilibrium data. **Progress in Organic Coatings**, v. 98, p. 28-34, 2016.

GOGOI, S.; CHAKRABORTY, S.; SAIKIA, M. D. Surface modified pineapple crown leaf for adsorption of Cr(VI) and Cr(III) ions from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2492–2501, 2018.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**, v. 4, Edição do Autor, São Paulo, 1988.

GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3508-3517, 2017.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; DE CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, p. 1423-1433, 2012.

GUEYE, M.; RICHARDSON, Y.; KAFACK, F. T.; BLIN, J. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 273–281, 2014.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physic-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, p. 193-200, 2005.

GÜZEL, F.; AKSOY, Ö.; AKKAYA, G. Application of Pomegranate (*Punica granatum*) Pulp as a New Biosorbent for the Removal of a Model Basic Dye (Methylene Blue). **World Applied Sciences Journal**, v. 20(7), p. 965-975, 2012.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, p. 705-710, 2015.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 681-689, 2006.

HÚMPOLA, P. D.; ODETTI, H. S.; FERTITTA, A. E.; VICENTE, J. L. Thermodynamic analysis of adsorption models of phenol in liquid phase on different activated carbons. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58(1), p. 1541-1544, 2013.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124–132, 2016.

- JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129–130, p. 46–53, 2012.
- JERÔNIMO, C. E. M.; BALBINO, C. P.; FERNANDES, H. G. Coeficiente de dilatação volumétrica determinados pela curva de destilação ASTM em frações de petróleo. **Scientia Plena**, v. 8, p. 1-8, 2012.
- JIANG, X.; ZHUANG, X.; LI, B.; XU, X.; WEI, Z.; SONG, Y.; JIANG, E. Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. **Environmental Technology & Innovation**, v. 10, p. 27–35, 2018.
- JIN, P.; ROBBINS, W.; BOTA, G. Effect of sulfur compounds on formation of protective scales in naphthenic acid corrosion in non-turbulent flow. **Corrosion Science**, v. 131, p. 223–234, 2016.
- JIN, Q.; HUANG, L.; LI, A.; SHAN, A. Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity. **Chemosphere**, v. 185, p. 518-528, 2017.
- KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.-H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.
- KELEŞOĞLU, S.; VOLDEN, S. KES, M.; SJÖBLOM, J. Adsorption of Naphthenic Acids onto Mineral Surfaces Studied by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D). **Energy Fuels**, v. 26, p. 5060-5068, 2012.
- KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 397–403, 2011.
- KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalumnotatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 214–226, 2007.
- KWIATKOWSKI, M.; BRONIEK, E. An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p. 443–453, 2017.
- LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 710-720, 2009.
- LAROUS, S.; MENIAI, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 10380-10390, 2016.
- LEMUS, J.; MOYA, C.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J.; PALOMAR, J. Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5347–5351, 2017.
- LIU, J.; WANG, L.; TANG, J.; MA, J. Photocatalytic degradation of commercially sourced naphthenic acids by TiO₂-graphene composite nanomaterial. **Chemosphere**, v.149, p. 328-335, 2016.

- LIU, J.; WANG, Z.; LI, H.; HU, C.; RAYMER, P.; HUANG, Q. Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 307–314, 2018.
- LIU, G.; YAN, B.; CHEN, G. Technical review on jet fuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.25, p.59–70, 2013.
- LIU, Y.; SHEN, L. A general rate law equation for biosorption. *Biochemical Engineering Journal*, v.38, p. 390-394, 2008.
- LIVERA, D. O.; LESHUK, T.; PERU, K. M.; HEADLEY, J. V.; GU, F. Structure-reactivity relationship of naphthenic acids in the photocatalytic degradation process. **Chemosphere**, v. 200, p. 180-190, 2018.
- LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386–394, 2018.
- LUA, A. C.; LAU, F. Y.; GUO, J. Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 76, p.96-102, 2006.
- MAALOUL, N.; OULEGO, P.; RENDUELES, M.; GHORBALA, A.; DÍAZ, M. Novel biosorbents from almond shells: Characterization and adsorption properties modeling for Cu(II) ions from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2944-2954, 2017.
- MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 834–841, 2018.
- MISAK, N. Z. Langmuir isotherm and its application in ion-exchange reactions. **Reactive Polymers**, v. 21, p. 53-64, 1993.
- MOHAMED, H. M.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V.; PERU, K.M. Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids. **Process safety and environment protection**, v. 86, p. 237-243, 2008.
- MONTEIRO, M. S.; FARIAS, R. F.; CHAVES, J. A. P.; SANTANA, S. A.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B. Wood (*Bagassa guianensis* Aubl) and Green coconut mesocarp (*cocos nucifera*) residues as textile dye removers (Remazol Red and Remazol Brilliant Violet). **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 23-30, 2017.
- MUNAGAPATI, V. S.; KIM, D. -S. Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 540-548, 2016.
- NAJMUDDIN, R. A.; MUTALIB, M. I. A.; SHAH, S. N.; SULEMAN, H.; LETHESH, K. C.; PILUS, R. B. M.; MAULUD, A. S. Liquid-Liquid Extraction of Naphthenic Acid Using Thiocyanate Based Ionic Liquids. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 662-670, 2016.
- NANTA, P.; KASEMWONG, K.; SKOLPAP, W. Isotherm and kinetic modeling on super paramagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 794-802, 2018.
- NASCIMENTO, Grazielle Elisandra. **Remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo de querosene de aviação (ácido ndodecanóico em n-dodecano) por adsorção, utilizando**

novos materiais. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2011.

NASCIMENTO, Grazielle Elisandra. **Avaliação do processo adsorptivo para remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorvente do tipo MCM-41 modificado.** (Tese de Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2016.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B.; SALES, D. C. S.; BARBOSA, C. M. B. M. Kinetic and equilibrium adsorption study for removal of naphthenic acids presents in model mixture of aviation kerosene. **Chemical Engineering Communications**, v.204, p. 105-110, 2017.

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

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B.; CAMPOS, N. F.; ROCHA, O. R. S.; SILVA, V. L. Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. **Environmental Technology**, v. 35, p. 1436-1453, 2014b.

OGUNGBENRO, A.E.; QUANG, D.V.; AL-ALI, K.A.; VEJA, L.F.; ABUZAHRRA, M. R. M. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO₂ capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4245-4252, 2018.

OTHMAN, N. H.; ALIAS, N. H.; SHAHRUDDIN, M. Z.; BAKAR, N. F. A.; HIM, N. R. N.; LAU, W. J. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6(2), p. 2803-2811, 2018.

OULDBRAHIM, A.; ABDERAFLI, S.; BOUNAHMIDI, T. Modeling the stabilization column in the petroleum refinery. **Energy Procedia**, v. 139, p. 61–66, 2017.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64-73, 2018.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p.778-788, 2016.

PLAZA, M. G.; GONZÁLEZ, A. S.; PEVIDA, C.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for post combustion capture applications. **Applied Energy**, v. 99, p. 272-279, 2012.

QIU, H., LV, L., PAN, B.,ZHANG, Q., ZHANG, W., ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models, **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10(5), p. 716-724, 2009.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 474-486, 2017.

REGTI, A.; LAAMARI, A. R.; STIRIBA, S. -E.; HADDAD, M. E. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 129-136, 2017.

REZAEI GOMARI, K.A.; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A.A. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C18 acids). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 470-479, 2006.

RICE, R. G.; DO, D. D. **Applied Mathematics and Modelig for Chemical Engineers**. 2^a ed., Ed. Wiley-AIChE, New York, 2012. 400p.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVAREZ-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 49–57, 2011.

ROVANI, S.; RODRIGUES, A. G.; MEDEIROS, L. F.; CATALUÑA, R.; LIMA, E. C.; FERNANDES, A. N. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste–Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2128-2137, 2016.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 1174-118, 2015.

SAUSEN, M. G.; SCHEUFELE, F. B.; ALVES, H. J.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; BORBA, F. H.; BORBA, C. E. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p.477–488, 2018.

SATHISHKUMAR, P.; ARULKUMAR, M.; PALVANNAN, T. Utilization of agro-industrial waste jatropha curcas pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). **Journal of Cleaner Production**, v. 22, p. 67-75, 2012.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; OLIVEIRA DOS SANTOS, J. B.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, E. A. Adsorption of turquoise blue QG reactive dye by commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. **Brazilian Society of Chemical Engineering**, v.27(2), p. 289-298, 2010.

SEKIRIFA, M.L.; HADJ-MAHAMMED, M.; PALLIER, S.; BAAMEUR, L.; RICHARD, D.; AL-DUJAILI, A.H. Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 155–160, 2013.

SHAH, S. N.; CHELLAPPAN, L. K.; GONFA, G.; MUTALIB, M. I. A.; PILUS, R. B. M.; BUSTAM, M. A. Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using phenolate based ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 487–493, 2016.

SHIM, J.; VELMURUGAN, P.; OH, B. -T. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 30, p. 249-253, 2015.

SHUKRI, N. M.; BAKAR, W. A. W. A.; JAAFAR, J.; MAJID, Z.A., Removal of naphthenic acids from high acidity Korean crude oil utilizing catalytic deacidification method. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 110-116, 2015.

SILVA, Genilson Antônio. **Remoção de ácidos naftênicos por adsorção utilizando peneiras moleculares do tipo MCM-41**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2007.

SILVA, J. P.; É COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; DELGADO, B. E. P. C.; FIGUEIREDO, M. A. G.; SENNA, L. F. Carboxylic acid removal from model petroleum

fractions by a commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 57-63, 2013.

SILVA, Rogério Lopes. **Síntese e caracterização de óxidos mistos tipo perovskitas a base de lantanídeos, com aplicação na remoção por adsorção de ácidos naftênicos**. (Tese de Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2014.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e economia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25-48, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA), 2017. Oilseeds: world markets and trade. Disponível em: <http://www.oilworld.ru/data/postfiles/260484/oilseeds0617.pdf>, acessado em 08 de maio de 2018.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA), 2018. World Agricultural Supply and Demand Estimates. Disponível em: <https://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/latest.pdf>, acessado em 14 de maio de 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Kerosene/jet fuel category assessment document, US Environmental Protection Agency, 2010. Disponível em: <<http://www.petroleumhvp.org/petroleum-substances-and-categories/~media/37A083A569294403AD230CB504AB17A6.ashx>>. Acesso em 28 de Fevereiro de 2018.

VAHID, A.; GHAEDIAN, M.; BEIGI, A. A. M. Determination of naphthenic acids concentration and total acidity and investigation of the impact of their nanoemulsions structure on the design of oil refinery. **Journal of Nanoanalysis**, v. 3(2), p. 63-67, 2016

VELMURUGAN, P.; HUR, H.; BALACHANDAR, V.; KAMALA-KANNAN, S.; LEE, K. - J.; LEE, S. M.; CHAE, J. -C.; SHEA, P.; OH, B. -T. Monascus pigment production by solid-state fermentation with corn cob substrate. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 112, p. 590-594, 2011.

WANG, C.; BOITHIAS, L.; NING, Z.; HAN, Y.; SAUVAGEE, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.-M.; KURAMOCHI, K.; HATANO, R. Comparison of Langmuir and Freundlich adsorption equations within the SWAT-K model for assessing potassium environmental losses at basin scale. **Agricultural Water Management**, v. 180, p. 205-211, 2017.

WANG, Y.; LI, J.; SUN, X.; DUAN, H.; SONG, C.; ZHANG M.; LIU Y. Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification. **Fuel**, v. 116, p. 723-728, 2014.

- WU, M.; GUO, Q.; FU, G. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. **Powder Technology**, v. 247, p. 188–196, 2013.
- XU, W.; ZHAO, Q.; WANG, R.; JIANG, Z.; ZHANG, Z.; GAO, X.; YE, Z. Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology. **Vacuum**, v. 141, p. 307–315, 2017.
- YAN, F.; CHU, Y.; ZHANG, K.; ZHANG, F.; BHANDARI, N.; RUAN, G.; DAI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. Determination of adsorption isotherm parameters with correlated errors by measurement error models. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 921–930, 2015.
- YANG, K.; JIANG, Y.; YANG, J.; LIN, D. Correlations and adsorption mechanisms of aromatic compounds on biochars produced from various biomass at 700°C. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 64–70, 2018.
- YAN-ZHEN, W.; JIN-YUN, L.; XUE-YING, S.; HONG-LING, D.; CHUN-MIN, S.; MIAO-MIAO, Z.; YAN-PING, L., Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification. **Fuel**, v. 116, p.723–728, 2014.
- YASSINE, M. M.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. Application of ultrahigh-performance liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry for the characterization of organic aerosol: searching for naphthenic acids. **Journal of Chromatography A**, v. 1512, p. 22–33, 2017.
- YIN, Q.; REN, H.; WANG, R.; ZHAO, Z. Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 895–903, 2018.
- YU, L.; LUO, Y. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem Artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 220–229, 2014.
- ZHU, Q.; MOGGRIDGE, G. D.; D’AGOSTINO, C. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 2: Kinetics and diffusion analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1223–1233, 2016.
- ZUO, L.; AI, J.; FU, H.; CHEN, W.; ZHENG, S.; XU, Z.; ZHU, D. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics by KOH-activated anthracite coal: batch and fixed-bed studies. **Environmental Pollution**, v. 211, p. 425–434, 2016.

**APÊNDICE A – VALORES DE R_L
CALCULADOS
CONFORME A
EQUAÇÃO 22.**

C_o (g L ⁻¹)	R_L
0,75	0,87
1,50	0,77
3,00	0,62
5,25	0,49
7,50	0,40
11,25	0,31
15,00	0,25
22,50	0,18
30,00	0,14
37,50	0,12
45,00	0,10