



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA COSTA CAETANO

**Otimização dos processos de adsorção e dessorção da
octaetilporfirina de níquel em adsorventes à base de carbono**

GOIÂNIA

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98. O documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ [X] Dissertação ☐ [] Tese

2. Nome completo do autor

Gabriela Costa Caetano

3. Título do trabalho

OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DA OCTAETILPORFIRINA DE NÍQUEL EM ADSORVENTES À BASE DE CARBONO

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ [X] SIM ☐ [] NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2021, às 14:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **GABRIELA COSTA CAETANO, Discente**, em 16/07/2021, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2214682** e o código CRC **CE0E22E4**.

GABRIELA COSTA CAETANO

**Otimização dos processos de adsorção e dessorção da
octaetilporfirina de níquel em adsorventes à base de carbono**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos

Orientadora: Professora Doutora Indianara Conceição Ostroski

GOIÂNIA

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Caetano, Gabriela Costa

OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO
DA OCTAETILPORFIRINA DE NÍQUEL EM ADSORVENTES À BASE
DE CARBONO [manuscrito] / Gabriela Costa Caetano. - 2021.
3, 150 f.

Orientador: Prof. Dr. Indianara Conceição Ostroski.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Goiânia, 2021.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista
de tabelas.

1. Petroporfirinas. 2. Biomarcadores. 3. Processos de separação. 4.
Otimização. I. Ostroski, Indianara Conceição, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **45** da sessão da Defesa de Mestrado de **Gabriela Costa Caetano**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **dez de junho de dois mil e vinte e um**, a partir das **08h30m**, por **Videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado da discente Gabriela Costa Caetano intitulada **"OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DA OCTAETILPORFIRINA DE NÍQUEL EM ADSORVENTES À BASE DE CARBONO"**. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (IQ-UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Profª. Drª. Laiane Alves de Andrade (UFMS)** e **Profª. Drª. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (UEM)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela **Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos dez de junho de dois mil e vinte e um.



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 10/06/2021, às 11:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Laiane Alves de Andrade, Usuário Externo**, em 10/06/2021, às 13:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS, Usuário Externo**, em 10/06/2021, às 15:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_a_cesso_externo=0, informando o código verificador **2122387** e o código CRC **3EE8B9B9**.

RESUMO

Petroporfirinas são macrociclos aromáticos e nitrogenados, de origem orgânica, que ocorrem naturalmente no petróleo e também em rochas sedimentares. Além de constituírem importantes parâmetros biomarcadores, possuem diversas aplicações, como na catálise e terapia fotodinâmica. No entanto, causam prejuízos às etapas catalíticas no refino do petróleo. Logo, devido a importância de remoção desses compostos a partir da sua fração original, a adsorção foi proposta como processo alternativo aos métodos extrativos e cromatográficos comumente empregados. Considerando os processos de adsorção e dessorção da octaetilporfirina de níquel (Ni-OEP), foram feitas a seleção dos adsorventes (carvão ativado, grafite e grafite parcialmente oxidado) e a otimização das condições operacionais de processo (solvente, temperatura e razão sólido/líquido). Como resposta buscou-se maximizar as variáveis de avaliação dos processos adsorptivo, capacidade de adsorção (q_e), e dessorptivo, porcentagem de dessorção ($\%_{dessorção}$), por meio de planejamentos experimentais qualitativo e quantitativos. Os estudos de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção foram realizados; e os ciclos de regeneração do adsorvente avaliados. Como validação das condições otimizadas, foram obtidos q_e e $\%_{dessorção}$ próximos de 7,12 mg.g⁻¹ e 37,68%, respectivamente. Quanto à cinética de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a equação de Elovich, em que o equilíbrio foi atingido entre 540 e 600 min, com $q_e = 6,83$ mg.g⁻¹; enquanto os dados de equilíbrio foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos obtidos sugerem que, nas condições consideradas, o processo de adsorção é espontâneo ($\Delta G^0_{ads} < 0$) e exotérmico ($\Delta H^0_{ads} < 0$). Também foi realizado um processo de extração nos folhelhos betuminosos, retirados da Formação Irati, e constatou-se a presença da octaetilporfirina de níquel no extrato. Os processos de adsorção e dessorção da Ni-OEP no sistema real tiveram comportamento semelhante aos desenvolvidos no sistema modelo, com aproximadamente 50% de eficiência na separação da petroporfirina. Os resultados obtidos permitiram inferir que o mecanismo adsorptivo pode ser baseado na formação de interações do tipo ácido-base e π - π entre as moléculas de Ni-OEP e a superfície heterogênea do carvão ativado de casca de dendê (CAD), com características de adsorção química e física, respectivamente.

Palavras-chave: Petroporfirinas, biomarcadores, processos de separação, otimização.

ABSTRACT

Petroporphyrins are aromatic and nitrogenous macrocycles, of organic origin, which occur naturally in oil and also in sedimentary rocks. In addition to being important biomarker parameters, they have several applications, such as in catalysis and photodynamic therapy. However, they cause damage to the catalytic stages in oil refining. Therefore, due to the importance of removing these compounds from their original fraction, adsorption has been proposed as an alternative process to the commonly used extractive and chromatographic methods. Considering the adsorption and desorption processes of nickel octaethylporphyrin (Ni-OEP), the selection of adsorbents (activated carbon, graphite and partially oxidized graphite) and the optimization of the process operating conditions (solvent, temperature and solid/liquid ratio) were performed. In response, the variables for evaluating the adsorption, adsorption capacity (q_e), and desorption, desorption percentage ($\%_{desorption}$) processes were maximized through qualitative and quantitative experimental designs. The kinetics, equilibrium and adsorption thermodynamics studies were carried out; and the adsorbent regeneration cycles were evaluated. As validation of the optimized conditions, q_e and $\%_{desorption}$ were obtained close to 7.12 mg.g⁻¹ and 37.68%, respectively. As for the adsorption kinetics, the model that best fitted the experimental data was the Elovich equation, in which the equilibrium was reached between 540 and 600 min, with $q_e = 6.83$ mg.g⁻¹; while the equilibrium data were better adjusted by the Freundlich model. The obtained thermodynamic parameters suggest that, under the considered conditions, the adsorption process is spontaneous ($\Delta G^0_{ads} < 0$) and exothermic ($\Delta H^0_{ads} < 0$). An extraction process was also carried out on the bituminous shales, taken from the Irati Formation, and the presence of nickel octaethylporphyrin was found in the extract. The adsorption and desorption processes of Ni-OEP in the real system had behavior similar to those developed in the model system, with approximately 50% efficiency in petroporphyrin separation. The results obtained allowed to infer that the adsorptive mechanism can be based on the formation of acid-base and π - π interactions between the Ni-OEP molecules and the heterogeneous surface of the coconut shell activated charcoal (CAD), with characteristics of chemical and physical adsorption, respectively.

Keywords: Petroporphyrins, biomarkers, separation processes, optimization.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO	17
3.1. PORFIRINAS	17
3.1.1. Propriedades	18
3.1.1.1. Estruturais	18
3.1.1.2. Físico-químicas	19
3.1.1.2.1. Fotoquímicas e Fotofísicas	19
3.1.1.2.2. Redox	20
3.1.1.2.3. Solubilidade	21
3.1.2. Origem	21
3.1.3. Importância	22
3.1.4. Ocorrência	23
3.1.5. Síntese	25
3.1.6. Métodos de caracterização	25
3.2. PETRÓLEO	28
3.2.1. Origem e composição do petróleo	28
3.2.2. Refino e processamento	30
3.2.3. Biomarcadores	32
3.3. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE PETROPORFIRINAS	34
3.4. ADSORÇÃO	39
3.4.1. Parâmetros que influenciam na adsorção	41
3.4.2. Adsorvente	41
3.4.2.1. Grafite/Óxido de grafite	43
3.4.2.2. Carvão ativado	45
3.4.3. Avaliação da adsorção	47
3.4.3.1. Cinética de adsorção	48
3.4.3.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem (PPO)	50
3.4.3.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem (PSO)	50
3.4.3.1.3. Equação de Elovich	51

3.4.3.1.4. <i>Modelo de difusão intrapartícula</i>	51
3.4.3.2. Isotermas de adsorção	52
3.4.3.2.1. <i>Langmuir</i>	57
3.4.3.2.2. <i>Freundlich</i>	59
3.4.3.3. Termodinâmica de adsorção.....	60
3.5. DESSORÇÃO.....	61
4. MATERIAL E MÉTODOS	64
4.1. MATERIAL.....	64
4.1.1. Adsorvatos	64
4.1.2. Adsorventes	65
4.1.3. Solventes	66
4.2. MÉTODOS	66
4.2.1. Síntese do óxido de grafite	66
4.2.2. Curva de calibração.....	67
4.2.3. Seleção do adsorvente.....	67
4.2.3.1. Adsorção.....	68
4.2.3.2. Dessorção	69
4.2.4. Planejamento Experimental	69
4.2.4.1. Planejamento Qualitativo	70
4.2.4.2. Planejamento Quantitativo	70
4.2.4.2.1. <i>Planejamento Quantitativo 2.1.10</i>	71
4.2.4.2.2. <i>Planejamento Quantitativo 4.1.26</i>	72
4.2.4.2.3. <i>Otimização</i>	73
4.2.5. Adsorção	74
5.2.5.1. Cinética de adsorção.....	74
5.2.5.2. Isotermas de adsorção	75
5.2.5.3. Termodinâmica de adsorção.....	75
5.2.6. Regeneração do adsorvente	76
5.2.7. Adsorção e dessorção em mistura real de óleo.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	79
5.1.1. Difração de raios-X (DRX)	79
5.1.2. Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	80
5.1.3. Adsorção e dessorção de nitrogênio (N ₂)	80
5.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	82

5.3.	SELEÇÃO DO ADSORVENTE	86
5.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	88
5.4.1.	Planejamento Qualitativo	88
5.4.2.	Planejamento Quantitativo	89
5.4.2.1.	Planejamento Quantitativo 2.1.10	89
5.4.2.2.	Planejamento Quantitativo 4.1.26	94
5.4.2.3.	OTIMIZAÇÃO.....	99
6.5.	ADSORÇÃO	102
6.5.1.	Cinética de adsorção	102
6.5.2.	Isotermas de adsorção	105
6.5.3.	Termodinâmica de adsorção.....	108
6.7.	ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM MISTURA REAL DE ÓLEO.....	111
6.8.	PROVÁVEIS MECANISMOS DE ADSORÇÃO	119
7.	CONCLUSÕES.....	122
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura base de uma porfirina genérica (A) e de petroporfirinas (B e C).	17
Figura 2 - Estruturas gerais das petroporfirinas mais comuns: ETIO (A) e DPEP (B), em que M é a representação geral de um átomo metálico.	18
Figura 3 - Estrutura base para a formação de derivados porfirínicos (A) e estrutura geral de uma molécula de metaloporfirina (B), em que M é a representação geral de um átomo metálico.	18
Figura 4 - Representação estrutural de etioporfirinas de oxovanádio (A) e de níquel (B).	24
Figura 5 - Reação principal do método proposto por Rothmund para a síntese de porfirinas meso-substituídas.	25
Figura 6 - Purificação de metaloporfirinas usando cromatografia em coluna aberta.	35
Figura 7 - Esquema da purificação de metaloporfirinas a partir de rochas sedimentares, em que DCM=diclorometano.	37
Figura 8 - Procedimentos para separação e purificação de porfirinas de oxovanádio (esquerda) e de níquel (direita) a partir de óleo cru, em que CH=ciclohexano, DCM=diclorometano, CF=clorofórmio e MSA=ácido metilsulfônico.	38
Figura 9 - Modelos estruturais propostos para a molécula de óxido de grafite por (a) Hofmann e Holst (1939), (b) Ruess (1947), (c) Scholz e Boehm (1969) e (d) Nakajima e Matsuo (1994).	43
Figura 10 - Principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.	46
Figura 11 - Principais etapas do processo de adsorção.	49
Figura 12 - Tipos de isothermas, segundo McCabe, Smith e Harriott (1993).	53
Figura 13 - Classificação das isothermas de fisissorção, segundo a IUPAC.	54
Figura 14 - Classificação das histereses, segundo a IUPAC.	55
Figura 15 - Sistema de classificação de isothermas de adsorção do tipo sólido-sólido, segundo Giles, Smith e Huitson (1974).	56
Figura 16 - Fórmulas estruturais das porfirinas Ni-ETIO (a) e Ni-OEP (b).	64
Figura 17 - Vista lateral da cava da Formação Irati, à esquerda, e detalhe do afloramento dos folhelhos preto, cinza e verde (no topo), à direita.	65
Figura 18 - Esquema do processo de síntese do óxido de grafite.	67
Figura 19 - Esquema dos processos de adsorção desenvolvidos inicialmente.	68
Figura 20 - Esquema dos testes de dessorção desenvolvidos inicialmente.	69
Figura 21 - Difratograma obtido a partir da análise de DRX para os materiais CAD, G e OG.	79

Figura 22 – Espectro de infravermelho para os materiais CAD, G e OG.	80
Figura 23 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ , obtidas a 77 K, para CAD (A), G (B) e OG (C).	80

.....**Erro!**

Indicador não definido.

Figura 24 - Espectro de varredura para a solução de Ni-OEP em (A) tolueno, (B) clorofórmio e (C) diclorometano, em diferentes temperaturas.	83
Figura 25 - Curva de calibração para a solução de Ni-OEP em tolueno em (A) $\lambda_{\text{Soret}} = 392$ nm, (B) $\lambda_{\beta} = 518$ nm e (C) $\lambda_{\alpha} = 552$ nm.	85
Figura 26 - Curva de calibração para a solução de Ni-OEP em clorofórmio em (A) $\lambda_{\text{Soret}} = 391$ nm, (B) $\lambda_{\beta} = 519$ nm e (C) $\lambda_{\alpha} = 552$ nm.	86
Figura 27 - Curva de calibração para a solução de Ni-OEP em diclorometano em $\lambda_{\text{Soret}} = 390$ nm (preto), $\lambda_{\beta} = 516$ nm (preto) e $\lambda_{\alpha} = 550$ nm (preto), correspondente à faixa de 20 a 30 °C.	86
Figura 28 - Diagrama de Pareto, ao nível de significância de 90%, para as variáveis codificadas.	91
Figura 29 - Comparação entre os valores de q_e (em mg.g ⁻¹) preditos pelo modelo de ajuste e os observados experimentalmente.....	93
Figura 30 - Diagrama de Pareto, ao nível de significância de 90%, para as variáveis codificadas.....	97
Figura 31 - Comparação entre os valores de % _{dessorção} (em %) preditos pelo modelo de ajuste e os observados experimentalmente.....	98
Figura 32 - Superfícies respostas para a q_e , em mg.g ⁻¹ , em função da $T_{\text{adsorção}}$, em °C, e $(S/L)_{\text{adsorção}}$, em mg.mL ⁻¹	100
Figura 33 - Superfícies respostas para a % _{dessorção} em função da $T_{\text{adsorção}}$, em °C, e $(S/L)_{\text{adsorção}}$, em mg.mL ⁻¹ , à direita, e em função da $T_{\text{dessorção}}$, em °C, e $(S/L)_{\text{dessorção}}$, em mg.mL ⁻¹ , à esquerda.....	101
Figura 34 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de adsorção.....	102
Figura 35 - Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio aos modelos isotérmicos de adsorção.....	106
Figura 36 - Variáveis da equação de Van't Hoff para estimativa dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	108
Figura 37 - Espectro de massa FT-ICR MS APPI (+), obtido para o extrato.....	111
Figura 38 - Distribuição de classes de componentes do extrato e suas respectivas abundâncias relativas, em %.....	112

Figura 39 - Espectros de massa FT-ICR MS APPI (+), na faixa de m/z 590,2-590,4, obtidos para o extrato com adição de Ni-OEP (A) e para o extrato (B).....	113
Figura 40 - Espectro de massas FT-ICR MS APPI (+), na faixa de m/z 590-597, obtido para o extrato com adição de Ni-OEP.....	114
Figura 41 - Espectro de varredura para o extrato obtido a partir dos folhelhos betuminosos....	114
Figura 42 - Espectros de massas FT-ICR MS APPI (+) obtidos para o extrato antes (A) e após (B) o processo de adsorção com CAD.....	116
Figura 43 - Espectro de massas FT-ICR MS APPI (+) obtido para a solução pós-dessorção.	117
Figura 44 - Espectros de massas FT-ICR MS APPI (+) obtidos para extrato (A), para o extrato com adição de Ni-OEP (B), para o extrato pós-adsorção (C) e para a solução pós-dessorção (D).	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Identificação de metaloporfirinas em frações de petróleo por meio de FT-ICR-MS.....	27
Quadro 2 - Compostos contaminantes do petróleo e seus respectivos efeitos negativos sobre o seu refino.....	30
Quadro 3 - Processos de maturação do petróleo e suas características.....	33
Quadro 4 – Exemplos de parâmetros geoquímicos moleculares associados às respectivas informações reveladas a respeito do óleo caracterizado.....	34
Quadro 5 - Estudos disponíveis acerca da adsorção de petroporfirinas.....	39
Quadro 6 – Comparação entre os aspectos dos mecanismos de fisissorção e quimissorção.....	40
Quadro 7 - Principais métodos de síntese do óxido de grafite e suas características.....	45
Quadro 8 - Tipos de isoterma de acordo com o valor obtido do fator de separação (R_L).....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de óleos convencionais, pesados e residuais	28
Tabela 2 - Características e composição de heteroelementos em amostras de óleo cru de diversas fontes.....	29
Tabela 3 - Produtos do processamento do petróleo e suas respectivas faixas de composição e de temperaturas de ebulição.....	31
Tabela 4 - Composição SARA e densidade, em °API, de óleos pesados de diferentes fontes....	36
Tabela 5 – Características dos poros de adsorventes de acordo com a sua classificação, segundo a IUPAC.....	42
Tabela 6 - Níveis das variáveis qualitativas independentes.....	70
Tabela 7 - Níveis das variáveis quantitativas independentes do planejamento 2.1.10.....	71
Tabela 8 - Níveis das variáveis quantitativas independentes do planejamento 4.1.26.....	72
Tabela 9 - Parâmetros da análise FT-ICR MS das amostras, com fonte de ionização APPI.....	78
Tabela 10 - Valores de área específica, volume específico de poros e microporos e diâmetro médio de poros obtidos para os materiais adsorventes.....	81
Tabela 11 - Quantidades retidas, no equilíbrio (q_e), de Ni-OEP e porcentagem de dessorção (% _{dessorção}) calculadas para cada adsorvente utilizado nos testes iniciais, empregando o clorofórmio como diluente.....	87
Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial qualitativo 2 ²	88
Tabela 13 - Matriz do planejamento composto central quantitativo, com quatro pontos axiais ($\alpha=1,078$) e dois pontos centrais.....	90
Tabela 14 – Coeficientes da equação de regressão obtida para o cálculo da variável dependente q_e , em mg.g^{-1} , e parâmetros estatísticos associados, obtidos com o uso do programa STATISTICA, ao nível de significância de 90%.....	91
Tabela 15 - Matriz do planejamento composto central quantitativo, com oito pontos axiais ($\alpha=1,483$) e dois pontos centrais.....	95
Tabela 16 – Coeficientes da equação de regressão obtida para o cálculo da variável resposta % _{dessorção} e parâmetros estatísticos associados, obtidos com o uso do programa STATISTICA, ao nível de significância de 90%.....	96
Tabela 17 - Comparação entre os valores das variáveis respostas, q_e (em mg.g^{-1}) e % _{dessorção} (em %), ótimos e obtidos experimentalmente.....	101
Tabela 18 - Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais de adsorção da Ni-OEP em CAD aos modelos cinéticos teóricos.....	103

Tabela 19 - Comparação entre os resultados obtidos por trabalhos sobre a adsorção de Ni-OEP em diferentes materiais adsorventes, a 20 °C.....	105
Tabela 20 - Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção da Ni-OEP em CAD aos modelos isotérmicos teóricos.....	106
Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos estimados para a adsorção de Ni-OEP em CAD, na faixa de 288 a 308 K.....	109
Tabela 22 – Valores de %remoção, q_e , %dessorção e q_{des} calculados para os respectivos ciclos de adsorção-dessorção de Ni-OEP em CAD.....	110
Tabela 23 - Resultados de comparação entre as capacidades de adsorção da Ni-OEP (q_e) e porcentagens de dessorção (%dessorção) obtidas para os sistemas modelo e real.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS

- AES – Espectroscopia de absorção atômica;
- APPI – Fotoionização à pressão atmosférica;
- BET – Brunauer, Emmett, Teller;
- CA – Carvão ativado;
- CAD – Carvão ativado de casca de dendê;
- CCD – Cromatografia em camada delgada;
- CG – Cromatografia gasosa;
- CL – Cromatografia líquida;
- CLAE-EM – Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa;
- DCM – Diclorometano;
- DMF – Dimetilformamida;
- DPEP – Deoxofileroitroporfirina;
- DRX – Difração de raios-X;
- EI-MS – Espectrometria de massa por impacto de elétrons;
- ESI – Ionização por eletrospray;
- ETIO – Etioporfirina;
- FCC – *Fluid Catalytic Cracking*;
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
- FT-ICR-MS – Espectrometria de massa por ressonância de ciclotron de íons com transformada de Fourier;
- G – Grafite;
- GFAA – Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite;
- GPC – Cromatografia de permeação em gel;

HCC – *Hydrocatalytic Cracking*;

HDM – Hidrodesmetalização;

HDT – *Hydrotreatment*;

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência;

ICP-AES – Espectroscopia de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado;

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado;

IV – Infravermelho;

LDI – Ionização por dessorção a laser;

MIL – *Materials of Institute Lavoisier*;

MOF – *Metal organic framework*;

Ni-OEP – Octaetilporfirina de níquel;

OG – Óxido de grafite;

R – Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

RMN – Ressonância magnética nuclear;

RR – Espectroscopia de ressonância Raman;

SARA – Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos;

SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho;

SFC – Cromatografia de fluido supercrítico;

T – Temperatura;

TG – Termogravimetria;

TOF-MS - Espectrometria de massa por tempo de voo;

UV-Vis – Ultravioleta-visível;

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Parâmetro da equação de Elovich (taxa de adsorção inicial, $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$);
B	Parâmetro da equação de Elovich (taxa de dessorção, g.mg^{-1});
C	Parâmetro da equação do modelo de difusão homogênea ($\mu\text{g.mL}^{-1}$);
C_0	Concentração inicial da solução que contém o adsorvato ($\mu\text{g.mL}^{-1}$);
C_d	Concentração da solução após a dessorção ($\mu\text{g.mL}^{-1}$);
C_e	Concentração da solução que contém o adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g.mL}^{-1}$);
C_t	Concentração da solução que contém o adsorvato no tempo t ($\mu\text{g.mL}^{-1}$);
k_1	Constante da equação de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
k_2	Constante da equação de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);
k_p	Constante da equação do modelo de difusão homogênea (taxa de difusão intrapartícula, $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);
K_F	Parâmetro da equação de Freundlich (capacidade de adsorção);
K_L	Constante de Langmuir (ou constante de equilíbrio de adsorção);
M	Massa de adsorvente (g);
M_s	Massa de adsorvente saturado (g);
n	Parâmetro da equação de Freundlich (intensidade de adsorção);
q_e	Quantidade de adsorvato retido por massa de adsorvente, no equilíbrio (mg.g^{-1});
$q_{e, \text{des}}$	Quantidade de adsorvato dessorvido por massa de adsorvente, no equilíbrio (mg.g^{-1});
$q_{\text{máx}}$	Quantidade máxima de adsorvato retido por massa de adsorvente (mg.g^{-1});
q_t	Quantidade de adsorvato retido por massa de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1});
R_L	Fator de separação (adimensional);
S_1	Teor de hidrocarbonetos livres (parâmetro da pirólise <i>Rock-eval</i>);
S_2	Teor de hidrocarbonetos presentes no querogênio (parâmetro da pirólise <i>Rock-eval</i>);

S/L	Razão entre dose de adsorvente e volume de solução/diluyente (mg.mL^{-1});
t	Tempo (min);
T	Temperatura (K);
$T_{\text{máx}}$	Maturidade térmica (parâmetro da pirólise <i>Rock-eval</i>);
V	Volume de solução (mL);
V_{dil}	Volume de diluyente utilizado na dessorção (mL);
ΔG^0	Energia livre de Gibbs padrão (kJ.mol^{-1});
ΔH^0	Entalpia padrão de interação (kJ.mol^{-1});
ΔS^0	Entropia padrão do sistema ($\text{kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$);

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento contínuo da demanda mundial de energia, consequência direta do desenvolvimento econômico e crescimento populacional, fontes de óleos leves e médios estão cada vez menos disponíveis. E a alternativa encontrada pelo setor petrolífero tem sido transformar recursos potenciais em reservas comercialmente exploráveis, processando óleos cada vez mais pesados (DEMIRBAS; BAFAIL; NIZAMI, 2016). Dentre as fontes não convencionais que despertam interesse, destacam-se os folhelhos betuminosos, rochas sedimentares ricas em matéria orgânica, em razão da abundância de depósitos espalhados por todo o mundo (SAIF *et al.*, 2017).

A avaliação de rochas potencialmente produtoras de óleo pode ser realizada por meio de análises qualitativas e quantitativas, como teor de carbono orgânico total (COT), parâmetros da pirólise *Rock-eval* e distribuição de biomarcadores (AFFOURI; SAHRAOUI, 2017). Dentre esses compostos biomarcadores do petróleo, destacam-se as metaloporfirinas, presentes nas frações mais polares do óleo, asfaltenos e resinas (MOUSAVI *et al.*, 2019), em quantidades e variedades dependentes das condições geológicas de formação e maturação do material oleífero (CASTILLO; VARGAS, 2016).

A análise composicional de petroporfirinas, cujas espécies mais abundantes são os complexos de níquel e os de oxovanádio (STOYANOV *et al.*, 2010), traz informações de grande utilidade para a indústria do petróleo, ao permitir correlacionar óleos brutos com rochas-fonte (YANG; GAO; CASEY, 2018), auxiliando na identificação de regiões mais propensas à formação de óleos mais leves. Por outro lado, a presença desses heterocompostos no petróleo, mesmo que em baixas concentrações, pode causar situações adversas e complicadas nas indústrias petroquímicas, desde a etapa de exploração ao seu processamento e refino, devido à facilidade em formarem agregados multiporfirínicos, aumentando a viscosidade do petróleo; e adsorverem em superfícies sólidas, envenenando catalisadores de etapas de craqueamento e tratamento (SILVA *et al.*, 2017; RYTTING *et al.*, 2018).

Dessa forma, o isolamento e caracterização dessas estruturas porfirínicas são de grande interesse para a indústria do petróleo, que visam, além da sua remoção do óleo, determinar as propriedades deste e identificar novas fontes potenciais de óleo de qualidade. Geralmente, essas técnicas são utilizadas de forma associada visando obter maiores eficiências de separação e especiações mais exatas (MARYUTINA; TIMERBAEV, 2017).

Atualmente, é comum o emprego de métodos de separação dos tipos físicos, com predominância dos extrativos; e químicos, que podem envolver a desmetalização e hidrogenação dos tetrapirróis (SHANG *et al.*, 2016). Porém, algumas desvantagens estão associadas ao emprego dessas técnicas, como o alto consumo de solventes e condições operacionais severas, somadas à possibilidade de promover a alteração de características estruturais das moléculas porfirínicas; justificando a necessidade do desenvolvimento e aplicação de novos processos de separação e isolamento.

Nesse contexto, a adsorção é vista como procedimento alternativo aos processos já empregados, devido a vantagens como simplicidade operacional, menor consumo de solventes, condições operacionais mais brandas e por permitir, por meio do processo inverso (dessorção), a recuperação tanto do material adsorvente quanto do material adsorvido, podendo manter suas informações estruturais inalteradas (LIN *et al.*, 2017). Assim, as porfirinas, isoladas do petróleo, poderiam ser, ainda, empregadas em substituição aos seus análogos sintéticos, sem a necessidade do uso de procedimentos tradicionais de síntese, que geralmente fornecem baixos rendimentos (ADLER *et al.*, 1967), abastecendo os seus variados setores de aplicação (LEE; HONG; JANG, 2017; KUZMIN; CHULOVSKAYA; PARFENYUK, 2018). Apesar das inúmeras vantagens, o processo cíclico de adsorção e dessorção ainda é pouco explorado para esse fim de separação e isolamento de porfirinas, estando limitado aos estudos cinético, de equilíbrio e termodinâmico de adsorção de petroporfirinas sintéticas presentes em solução modelo com solvente orgânico (CHEN *et al.*, 2013, 2017a, 2018).

Diante desse cenário, este trabalho visa, de forma inovadora, o estudo, avaliação e seleção de condições experimentais (temperatura e razão sólido/líquido) e componentes (adsorvente, solvente e diluente) que maximizem a eficiência de processos de adsorção e dessorção da octaetilporfirina de níquel sintética (Ni-OEP), em solução modelo. E posterior comparação com o comportamento dos processos adsorptivos e desorptivos da Ni-OEP, presente em uma amostra de óleo extraído de folhelhos betuminosos. Além disso, avaliou-se o desempenho do sistema de dessorção na recuperação tanto das porfirinas quanto do adsorvente, por meio do estudo dos ciclos de regeneração. Objetivando assim, aliar a diminuição do teor de compostos porfirínicos em amostras de óleo, com o processo de caracterização deste, bem como a obtenção de moléculas base para a formação de outros tipos de porfirinas ou aplicação direta em setores como a catálise e a terapia fotodinâmica.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O estudo tem como principal objetivo a avaliação das condições e características dos processos de adsorção e dessorção de compostos porfirínicos, Ni-OEP sintética, em mistura modelo e real de óleo, em diferentes adsorventes.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho envolvem, para o sistema modelo (solução de Ni-OEP sintética), o estudo de diferentes condições experimentais empregadas nos processos de adsorção e dessorção da porfirina. A avaliação do desempenho de diferentes adsorventes à base de carbono (grafite, óxido de grafite e carvão ativado de casca de dendê) foi realizada por meio de testes de adsorção e dessorção preliminares, nos quais foram consideradas as variáveis respostas capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e porcentagem de dessorção ($\%_{dessorção}$), respectivamente. Os tipos de solvente e diluente foram selecionados por meio de planejamento experimental qualitativo; enquanto condições de temperatura e razão sólido/líquido foram avaliadas por meio de planejamentos experimentais quantitativos e, posteriormente, otimizadas. Nos planejamentos experimentais quantitativos, do tipo composto central, foram considerados os efeitos isolados e cruzados das variáveis independentes nos resultados das variáveis de avaliação q_e e $\%_{dessorção}$, de forma separada. Foram avaliados os efeitos das variáveis temperatura e razão sólido/líquido de adsorção sobre a variável resposta q_e , enquanto para os resultados de $\%_{dessorção}$, foram avaliados os efeitos das variáveis temperatura e razão sólido/líquido tanto de adsorção quanto de dessorção. O efeito do tempo no processo de adsorção foi analisado por meio do estudo de cinética de adsorção, e da concentração inicial da solução, por meio do estudo de equilíbrio de adsorção. Tais estudos, associado ao estudo de termodinâmica de adsorção, permitiram a proposição de possíveis mecanismos de adsorção envolvidos no processo. Além disso, foram avaliados os ciclos de regeneração do adsorvente. Após as etapas de avaliação dos processos para o sistema modelo, os comportamentos dos parâmetros de adsorção e dessorção foram avaliados para um sistema real de óleo, extraído a partir de folhelhos betuminosos, comparando-os aos resultados obtidos com o estudo anterior (sistema modelo).

3. REVISÃO

3.1. PORFIRINAS

A denominação “porfirina”, do grego “*porphura*: da cor púrpura” (IGLESIAS, 2012), refere-se a uma classe de compostos caracterizados por uma estrutura macrocíclica formada pela união de quatro anéis pirrólicos (C_4H_5N) por meio de ligações metínicas ($=CH-$), formando, em sua molécula, um espaço central adequado para acomodação de um íon metálico (LEE; HONG; JANG, 2017), como observado na Figura 1A. A estrutura geral foi proposta apenas em 1912, por Küster (KÜSTER, 1912), e a síntese realizada somente em 1935, por Fischer, a partir de moléculas de pirrol (FISCHER; GLEIM, 1935).

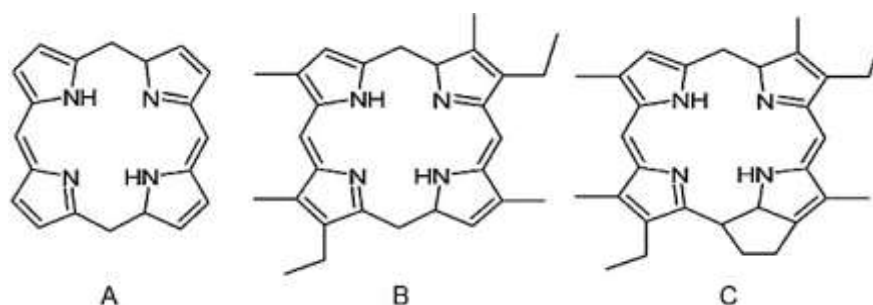


Figura 1 - Estrutura base de uma porfirina genérica (A) e de petroporfirinas (B e C).

Fonte: LUZ, 2013.

Nas Figuras 1B e 1C, são apresentadas as estruturas gerais dos principais compostos porfirínicos encontrados no petróleo, as chamadas petroporfirinas, pigmentos geológicos descobertos por Alfred Treibs, na década de 1930 (TREIBS, 1934). Acredita-se que elas sejam produtos da degradação de grupos moleculares presentes em organismos vivos, como a clorofila, cujos precursores são seres fototróficos de outras eras geológicas (principalmente algas e bactérias); e o grupo heme, de origem animal (HUSEBY; BARTH; OCAMPO, 1996).

As vias de transformação e evolução dos pigmentos podem ser traçadas comparando-se os compostos primários, intermediários e produtos formados (KASHIYAMA; KITAZATO; OHKOUCHI, 2007). No decorrer do processo de maturação do petróleo, os pigmentos primários sofrem uma sequência de reações de desidrogenação, descarboxilação e substituição dos centros metálicos por outros metais, principalmente níquel e vanádio, formando as petroporfirinas (CAUMETTE *et al.*, 2009). Dentre as mais de 50 classes registradas, a etioporfirina (ETIO) e a deoxofiloeritroetioporfirina (DPEP), cujas estruturas genéricas estão apresentadas na Figura 2, são as mais encontradas no petróleo (DECHAINED; GRAY, 2010).

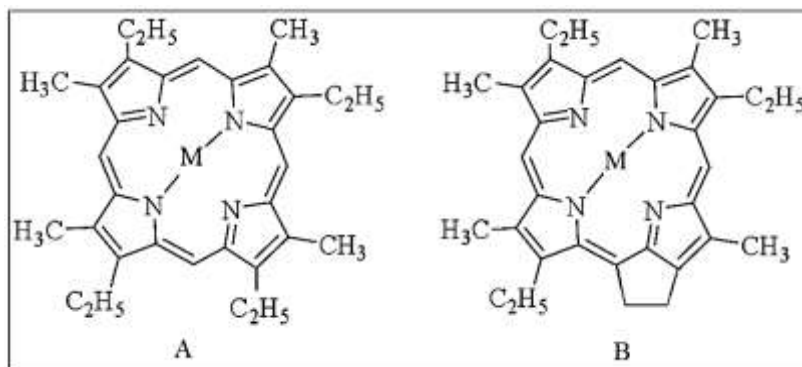


Figura 2 - Estruturas gerais das petroporfirinas mais comuns: ETIO (A) e DPEP (B), em que M é a representação geral de um átomo metálico.

Fonte: LUZ, 2013.

Por formar uma grande variedade de complexos com boa parte dos metais presentes na tabela periódica, além de constituir a estrutura base de diversos sistemas, dos simples aos supramoleculares (ARAKI; TOMA, 2002; MAYER, 2005), as porfirinas podem apresentar diferentes propriedades e funções (KUZMIN; CHULOVSKAYA; PARFENYUK, 2018), como será descrito a seguir.

3.1.1. Propriedades

3.1.1.1. Estruturais

As porfirinas têm estrutura geral baseada no arranjo molecular macrocíclico orgânico, tetrapirrólico e heterogêneo, conhecido como porfina (GOTTFRIED, 2015), cuja disposição estrutural é ilustrada na Figura 3A.

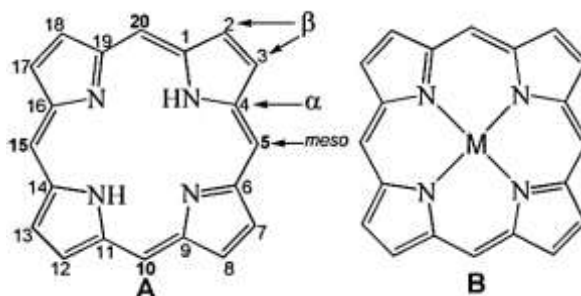


Figura 3 - Estrutura base para a formação de derivados porfirínicos (A) e estrutura geral de uma molécula de metaloporfirina (B), em que M é a representação geral de um átomo metálico.

Fonte: OLIVEIRA, 2013.

Os quatro anéis de pirrol são interligados por meio de ligações meteno ($=CH-$) entre os carbonos localizados na posição α da estrutura 3A (carbonos 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 e 19), de

forma coplanar (SAITO; OSUKA, 2011). O plano formado pelas ligações metínicas caracterizam a estrutura base da porfirina como quadrada-planar, com alguns desvios não-significativos dos átomos de nitrogênio. Quando metaloporfirina (Figura 3B), o átomo de metal, ligados de forma coordenada aos átomos de azoto internos na cavidade central da estrutura, também se encontra fora do plano do anel (SILVA, 1970).

A molécula base porfirínica conta com pares de elétrons π dispostos de forma alternada no macrociclo, o que confere a ela excelente estabilidade química (quando na ausência de luz e peróxidos), característica de estruturas de ressonância (GOTTFRIED, 2015). Suas formas derivadas podem ser obtidas de três maneiras principais: substituição dos hidrogênios localizados nas posições β (ligados aos carbonos 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18) por cadeias laterais; complexação com íons metálicos; e alteração das ligações metínicas, com a adição de hidrogênio às duplas, por exemplo. Neste último caso, a redução dos carbonos situados na posição *meso* causa a interrupção da aromaticidade do anel, dando origem aos porfirinogênios, de estruturas irregulares e instáveis (SILVA, 1970).

Além disso, devido à reatividade química das porfirinas e geometria flexível, algumas reações são facilitadas, como a protonação dos nitrogênios presentes no anel e a substituição eletrofílica dos carbonos *meso* e β (MAYER, 2005; SENGE *et al.*, 2007). Com a modificação da estrutura porfirínica, são obtidas moléculas com propriedades e características físico-químicas e fotoeletrônicas diversas (KUZMIN; CHULOVSKAYA; PARFENYUK, 2018).

3.1.1.2. Físico-químicas

3.1.1.2.1. Fotoquímicas e Fotofísicas

As porfirinas e seus derivados detêm características ópticas e eletrônicas significativas que podem sofrer alterações conforme são modificados seus substituintes laterais e centrais (GE *et al.*, 2015). O excelente comportamento óptico das moléculas tetrapirrólicas deve-se principalmente à presença de bandas de absorção espectral bem características: uma banda muito intensa na região entre 380 e 420 nm, conhecido como banda B ou de Soret (GOUTERMAN, 1978), com desvio para a cor vermelha, e bandas estreitas e menos intensas, situadas na faixa de 500 a 700 nm, denominadas bandas Q; enquanto os espectros de outros cromóforos se sobrepõe aos das moléculas analisadas, dificultando a identificação destas (HUANG; NAKANISHI; BEROVA, 2000).

Somada a sua capacidade de absorver luz intensamente, no estado fundamental, na região da banda de Soret e em menor intensidade nas bandas Q, as porfirinas possuem intenso poder de emissão em qualquer uma dessas regiões, sendo também menos intenso nas regiões das bandas Q (GOTTFRIED, 2015); propriedades que intensificam a sua sensibilidade quando utilizadas em análises espectrofotométricas. Tais características podem ser alteradas com a modificação do estado de oxidação da porfirina, dos seus ligantes axiais ou periféricos e do seu centro metálico, reforçando o seu poder como cromóforo multifacetado (CASTILLO; VARGAS, 2016).

O interesse pelas características fotoquímicas e fotofísicas das porfirinas vem crescendo desde o final do século XX, e estudos mais aprofundados em eletrônica molecular confirmam a versatilidade do composto, que é refletida em suas formas de aplicação: construção de nanoestruturas utilizadas na terapia fotodinâmica, circuitos eletrônicos, conversão de energia solar e fotocatalise (GE *et al.*, 2015); detecção de produtos químicos diversos, quando cromóforo fluorescente (LEE; HONG; JANG, 2017), cujos comportamento e desempenho são considerados superiores aos de outras moléculas formadoras de materiais ópticos (SENGE *et al.*, 2007).

3.1.1.2.2. Redox

Os compostos porfirínicos sofrem reações com transferência eletrônica facilmente, gerando radicais tanto aniônicos quanto catiônicos, o que justifica sua rica versatilidade eletroquímica (SAITO; OSUKA, 2011). Suas propriedades, quando em estado excitado, podem ser modificadas com a alteração do design conformacional da molécula, de sua simetria, do metal a ela ligado (quando metaloporfirina), da orientação e módulo do seu momento dipolar, do tamanho e grau de seus sistemas π conjugados e/ou dos possíveis compostos doadores ou receptores de elétrons em contato com ela (SENGE *et al.*, 2007).

O amplo domínio de conjugação das ligações π do macrociclo porfirínico, cuja estrutura satisfaz a regra de Hückel para compostos aromáticos (LEE; HONG; JANG, 2017), permite que reações de substituição e adição eletrofilicas e nucleofílicas e reações de oxirredução ocorram em diferentes posições do anel (SENGE *et al.*, 2007).

A síntese, identificação e análise de porfirinas e seus derivados complexados com metais mostram-se de grande importância uma vez que os seus vários estados de redução-oxidação os conferem diferentes propriedades e aplicações eletroquímicas (MAYER, 2005).

3.1.1.2.3. Solubilidade

Devido ao caráter anfótero da molécula porfirínica, ela é solúvel tanto em soluções ácidas quanto alcalinas, sendo a solubilidade dependente do seu estado de oxidação-redução e da natureza dos grupos substituintes presentes no seu esqueleto carbônico (LIU *et al.*, 2018). Algumas metaloporfirinas, por exemplo, possuem um átomo de metal fortemente ligado aos átomos de azoto do anel, fazendo com que o seu caráter básico diminua e sua afinidade por soluções alcalinas seja pronunciada (SILVA, 1970).

Com ponto isoelétrico situado em um pH entre 3 e 4,5 e natureza hidrofóbica, a maior parte das porfirinas e metaloporfirinas podem ser extraídas com o uso de soluções aromáticas acidificadas; aquelas com presença predominante no petróleo são parcialmente solúveis em diversos solventes orgânicos, dentre eles tolueno, clorofórmio e diclorometano (FREEMAN, SWAHN, HAMBRIGHT, 1990). De acordo com os grupos substituintes presentes no anel porfirínico, este pode adquirir caráter menos ou mais polar, limitando os solventes com os quais tem mais afinidade (HUANG; NAKANISHI; BEROVA, 2000). Esse estudo e identificação são importantes para a seleção de métodos de isolamento e purificação mais adequados a cada tipo de porfirina (SILVA, 1970).

3.1.2. Origem

A existência de uma ampla gama de espécies porfirínicas conhecidas sugere que foram originadas de cloropigmentos primários com variedade estrutural significativa, apesar do processo de evolução ser ainda de compreensão limitada (HIGGINS *et al.*, 2011). As evidências estruturais, bem como composição isotópica e análise de compostos intermediários, podem contribuir para inferir possíveis relações de transformação das moléculas precursoras nas porfirinas encontradas nos diferentes ambientes sedimentares (KASHIYAMA *et al.*, 2010).

Moore (1998) sugeriu que a formação das porfirinas esteja envolvida com a origem dos pigmentos essenciais para a síntese de clorofila, que permitiu o aparecimento dos primeiros

organismos fotossintéticos na Terra. A estabilidade das moléculas porfirínicas, característica dos macrociclos aromáticos, teria permitido que, apesar da complexidade dos mecanismos de degradação de material biológico, elas pudessem se manter em material geológico, ao longo do tempo (GOURIER *et al.*, 2010).

Gottfried (2015) propôs que os organismos vivos atuais têm uma ancestralidade em comum, amparado pelas semelhanças estruturais entre grupos porfirínicos neles presentes, como o heme e a clorofila, acrescentando, ainda, que a origem da vida tem base em complexos metaloporfirínicos.

3.1.3. Importância

A existência de inúmeras variedades de porfirinas e derivados justifica a ampla aplicabilidade científica e tecnológica desses compostos (GOTTFRIED, 2015). Os anéis tetrapirrólicos que ocorrem de forma natural em organismos vivos, conhecidos como “pigmentos da vida”, atuam como cofatores enzimáticos em diversos processos catalíticos e metabólicos vitais, como o grupo heme no controle do transporte de oxigênio, a vitamina B12 na síntese de metionina, a clorofila no mecanismo fotossintético e a coenzima F430 na produção de metano (PENG *et al.*, 2011).

O uso de derivados de porfirinas sintéticas e metaloporfirinas é observado em áreas relacionadas à ciência de superfície (HIPPS; MAZUR, 2018; KUZMIN; CHULOVSKAYA; PARFENYUK, 2018), com atuação estendendo-se desde a catálise heterogênea, eletrocatalise e reconhecimento molecular, à constituição de sistemas de sensores e coletores artificiais de luz, apresentando-se como importantes componentes de sistemas supramoleculares (LEE; HONG; JANG, 2017).

Os sistemas porfirínicos, assim como suas unidades formadoras, possuem propriedades fotoeletrônicas de grande interesse para a aplicação em mecanismos que envolvem transferência de energia, como armazenamento e processamento de dados eletro-ópticos (GOTTFRIED, 2015). A capacidade das porfirinas de modular tais propriedades com a alteração do átomo metálico constituinte do complexo e/ou dos grupos substituintes do anel, somada à robustez de suas moléculas, permite que sejam componentes preferíveis para a construção de dispositivos eletrônicos, como fios, diodos, retificadores e capacitores, e fotovoltaicos (JUROW *et al.*, 2010).

No campo da medicina, as porfirinas e seus derivados têm sido utilizadas como drogas terapêuticas, em grande parte devido a sua característica fotossensibilizante. Constatou-se atividade desses compostos na detecção e tratamento de tumores malignos bem como na intervenção de doenças não malignas como infecções bacterianas e virais (a AIDS, por exemplo), psoríase e artérias obstruídas (ANDRADE; COSTA, 2002).

As porfirinas sedimentares têm sido estudadas profundamente desde a sua descoberta em combustíveis fósseis, na década de 1930, devido a sua importância geoquímica (XU *et al.*, 2005). Trata-se de biomarcadores que podem revelar informações acerca da dinâmica biogeoquímica dos ambientes aquáticos passados, já que a origem biótica das petroporfirinas a partir de pigmentos presentes em organismos fotossintéticos primitivos é indiscutível (KASHIYAMA *et al.*, 2010; GOURIER *et al.*, 2010). Além disso, já foi constatada atividade fotodinâmica das octaetilporfirinas de base livre e de oxovanádio (RIBEIRO *et al.*, 2005; RIBEIRO *et al.*, 2007), sendo estas semelhantes estruturalmente às etioporfirinas, uma das classes porfirínicas mais abundantes no petróleo.

3.1.4. Ocorrência

Os compostos tetrapirrólicos e seus complexos metálicos são encontrados em todos os organismos vivos, dos mais primitivos aos atuais (GOURIER *et al.*, 2010). Apresentam-se como sítios ativos de muitas enzimas e outras moléculas que desempenham funções vitais nas células (GOTTFRIED, 2015). Todas estas que são dotadas de mitocôndrias são capazes de sintetizar porfirinas, com a maior parte da produção diária humana sendo originada na medula óssea, responsável pela formação da hemoglobina (THUNELL, 2000).

Por estar presente em sistemas vivos, o macrociclo aromático ocorre também em sedimentos resultantes da degradação e acomodação de matéria orgânica (GOTTFRIED, 2015). Aqueles encontrados em amostras geológicas, principalmente em folhelhos betuminosos e petróleo (KASHIYAMA *et al.*, 2010), são denominados petro ou geoporfirinas (KASHIYAMA; KITAZATO; OHKOUCHI, 2007). Dentre as metaloporfirinas presentes na geosfera, há a predominância das porfirinas de oxovanádio (IV) e níquel (II), mas já foi constatada a presença de porfirinas de base livre e de cobre (II) em sedimentos oceânicos imaturos e de complexos metálicos de ferro (III), gálio (III) e manganês (III) em carvões minerais (CZERNUSZEWICZ, 2000).

As porfirinas de oxovanádio (exemplificada pela Figura 4A) e de níquel (Figura 4B) são encontradas em grande número na fração asfáltica de óleos em processo de maturação e as interações desses compostos quelados podem ser utilizados para justificar os mecanismos de agregação de tal fração (ZHAO; XU; SHI, 2015). A abundância dessas metaloporfirinas sobre as demais é justificada principalmente pela alta concentração desses íons metálicos nos sedimentos geológicos e pela estabilidade característica das ligações coordenadas metal-nitrogênio dos anéis aromáticos (CZERNUSZEWICZ, 2000).

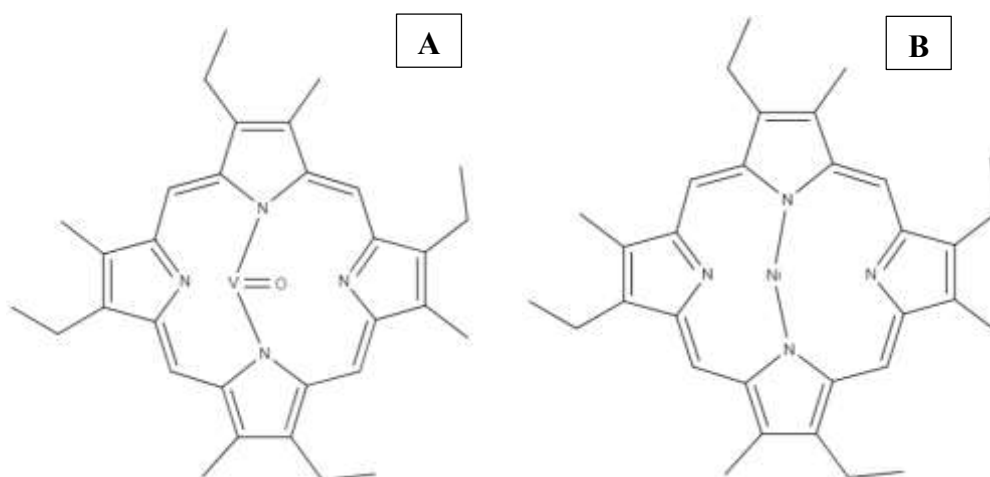


Figura 4 - Representação estrutural de etilporfirinas de oxovanádio (A) e de níquel (B).

Fonte: Adaptado de ZHENG *et al.*, 2018.

Encontrados na maior parte dos óleos brutos derivados de querogênicos dos tipos II e III na forma porfirínica (DUYCK *et al.*, 2008), os metais vanádio e níquel tendem a ser comumente identificados em regiões de fácies sedimentares em condições anóxicas, ou seja, redutoras (GOLDBERG; HUMAYUN, 2016). No Brasil, a Formação Irati, parte da Bacia do Paraná, tem faciologia caracterizada pela presença de matéria orgânica derivada de querogênio do tipo II (ALFERES; RODRIGUES; PEREIRA, 2012). Possui estruturas sedimentares formadas sob condições de concentração reduzida de oxigênio (MARASCHIN; RAMOS, 2015), que permitiram o aparecimento de folhelhos betuminosos, característicos da região denominada Membro Assistência (DE SOUZA; MENDONÇA FILHO; MENEZES, 2008). Trata-se de uma localidade de fontes não convencionais de petróleo, com características que induzem à crença de que apresentam concentrações significativas de petroporfirinas em sua composição.

3.1.5. Síntese

As porfirinas podem ser sintetizadas por meio de metodologias comuns, porém com histórico de baixos rendimentos (ROTHEMUND, 1936; ADLER *et al.*, 1967), que variam desde a utilização de macrociclos de ocorrência natural, como o heme e a clorofila, até a síntese a partir de moléculas de monopirrol (SENGE *et al.*, 2007). Adler *et al.*, 1978 propuseram diversas rotas sintéticas para a formação de compostos porfirínicos *meso* e β -substituídos e modificados estruturalmente, das quais destacam-se a condensação entre monopirróis e aldeídos, união de anéis dipirrólicos, ciclização de moléculas tetrapirrólicas e obtenção a partir de compostos oxobilanos.

O método mais comum de obtenção de porfirinas *meso*-substituídas, via síntese laboratorial, foi desenvolvido por Rothemund, em 1936. Ele baseia-se na reação entre um aldeído e um anel pirrólico, conforme apresentado na Figura 5. Já as metaloporfirinas são comumente obtidas por meio da metalação dos compostos tetrapirrólicos de base livre com íons metálicos presentes em solução, sendo possível a ocorrência da reação inversa, correspondente à desmetalção dos anéis (GOTTFRIED, 2015).

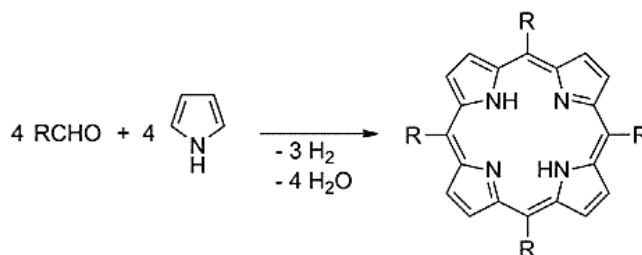


Figura 5 - Reação principal do método proposto por Rothemund para a síntese de porfirinas *meso*-substituídas.
Fonte: GOTTFRIED, 2015.

A existência de várias rotas sintéticas e a preocupação com o aprimoramento das condições reacionais devem-se à complexidade das estruturas porfirínicas e petroporfirínicas de ocorrência natural, o que justifica a necessidade de induzir a formação de porfirinas para a preparação de padrões empregados em análises espectroscópicas e cromatográficas (CZERNUSZEWICZ, 2000).

3.1.6. Métodos de caracterização

Uma diversidade de metodologias pode ser utilizada para caracterização qualitativa e quantitativa de petroporfirinas. O reconhecimento estrutural e funcional desses compostos

geralmente é feito por meio de técnicas espectroscópicas, de infravermelho, ultravioleta-visível e massas, após o fracionamento de óleos pesados (GIRALDO-DÁVILA *et al.*, 2018).

O conhecimento das propriedades físico-químicas, quantidade e distribuição das geoporfirinas nos óleos crus se faz necessário para permitir que processos de remoção de componentes prejudiciais ao processamento e refino do petróleo possam ser desenvolvidos e aprimorados com maior eficiência. Devido à presença de uma complexa matriz de hidrocarbonetos no petróleo não-processado, é recomendado o isolamento das porfirinas antes de sua caracterização, para evitar que outras moléculas orgânicas interfiram nos espectros (XU; YU; QUE, 2005).

Outra dificuldade associada ao estudo das porfirinas é a preparação extensiva de amostras e padrões para análise, já que os padrões sintéticos são de alto custo, além dos desafios associados ao seu alto peso molecular, baixa volatilidade e ocorrência em distribuições complexas de isômeros (CASTILLO; VARGAS, 2016).

Como já mencionado, as análises espectroscópicas de infravermelho, ultravioleta-visível (UV-vis) e de massa são amplamente empregadas para a caracterização de compostos porfirínicos (XU *et al.*, 2005). No entanto, em razão da alta complexidade das frações nas quais estão presentes, faz-se necessária a associação destas com outras técnicas analíticas de maior resolução e tolerância a contaminantes (GIRALDO-DÁVILA *et al.*, 2018).

É amplamente difundido o emprego de métodos de caracterização como espectrometria de massa por ressonância de ciclotron de íons com transformada de Fourier (FT-ICR-MS) que, quando associada a uma fonte de fotoionização à pressão atmosférica (APPI), apresenta alta eficiência na análise qualitativa de distribuição de geoporfirinas (Quadro 1); espectrometria de massa por tempo de voo (TOF-MS) com fonte de ionização por dessorção a laser (LDI) (CASTILLO; VARGAS, 2016); espectrometria de massa por impacto de elétrons (EI-MS), que identifica e quantifica os tipos de porfirinas (etio e cicloalcanoporfirinas) e as faixas de número de carbono presentes na amostra analisada (XU; YU; QUE, 2005).

A discriminação entre complexos porfirínicos metálicos pode ser feita com o uso de um detector seletivo de elementos, geralmente um espectrofotômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). No entanto, para determinar a distribuição de vanádio e níquel nas porfirinas, a técnica mais utilizada é a associação da cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) com a espectroscopia de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). A associação entre a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) com técnicas

espectrométricas como ICP-MS e Orbitrap-MS resulta em maior qualidade da especiação (SAMA *et al.*, 2017).

Quadro 1 - Identificação de metaloporfirinas em frações de petróleo por meio de FT-ICR-MS.

Metal	Amostra	Pré-Tratamento	Modo de Ionização	Porfirinas mais abundantes
V	Óleo cru pesado e asfalteno bruto	-	APPI	C ₃₆ H ₄₂ N ₄ OV e C ₃₆ H ₄₄ N ₄ OV
	Óleo cru pesado e suas frações	Fracionamento por extração líquida e coluna cromatográfica	ESI	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ OV
	Óleo cru pesado	Fracionamento por extração e coluna cromatográfica	ESI	-
	Óleo cru	-	APPI, LDI	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ OV e C ₂₉ H ₃₀ N ₄ OV
	Resíduo de destilação a vácuo	Separação e enriquecimento por SPE	APPI	DPEP
	Resíduo de destilação a vácuo	Extração líquida	ESI	C ₂₉ H ₃₀ N ₄ OV
	Resíduo de destilação atmosférica	Extração líquida, enriquecimento e separação por coluna cromatográfica	ESI	C ₃₃ H ₃₆ N ₄ OV
	Vazamento de petróleo natural	-	APPI	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ OV
	Vazamento de petróleo natural	Enriquecimento e separação cromatográficos	ESI	C ₃₃ H ₃₆ N ₄ OV
Ni	Óleo cru	-	APPI, LDI	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ Ni
	Asfalteno	Fracionamento e enriquecimento por TLC	APPI	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ Ni
	Resíduo de destilação atmosférica	Extração líquida, enriquecimento e separação por coluna cromatográfica	ESI	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ Ni
	Vazamento de petróleo natural	-	APPI	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ Ni
	Vazamento de petróleo natural	Separação e enriquecimento por SPE	ESI	C ₃₄ H ₄₀ N ₄ Ni

Fonte: Adaptado de MARYUTINA; TIMERBAEV, 2017.

Como apresentado no Quadro 1, a técnica FT-ICR-MS, comumente empregada na caracterização de petroporfirinas, mostra-se como uma importante ferramenta na identificação das porfirinas mais abundantes em diversas frações no petróleo, destacando-se por sua precisão e versatilidade, esta devido tanto aos diversos compostos detectados quanto às várias fontes de ionização que podem ser utilizadas.

Informações a respeito da estrutura e dinâmica de porfirinas geológicas podem ser obtidas, ainda, por meio de técnicas analíticas de ressonância magnética nuclear (RMN) devido às tendências direcionais magnéticas dos componentes dos seus anéis aromáticos (JESUS, 2011). A distinção entre as espécies de petroporfirinas de níquel e oxovanádio pode ser facilmente observada com o uso de espectroscopia de ressonância Raman (RR), já que as

frequências vibracionais originadas são sensíveis aos detalhes estruturais das regiões periféricas e do núcleo das porfirinas (CZERNUSZEWICZ, 2000).

3.2. PETRÓLEO

3.2.1. Origem e composição do petróleo

O petróleo, mistura altamente complexa de hidrocarbonetos e heteroátomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, apresenta variações quanto as suas propriedades de composição que podem levar a variações nos processos de refino, refletindo nas diferentes propriedades dos produtos gerados (SPEIGHT, 2015).

Com predominância da presença de moléculas orgânicas em sua constituição (de 50 a 90%, em peso), como alcanos, alkenos e compostos aromáticos, o petróleo é formado, ainda, por heterocompostos (até 15%, em peso), como os sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos, além dos asfáltênicos, que aumentam a faixa de temperatura de ebulição dessa fração do óleo cru (GRUBER, 2009). As diversas concentrações dos componentes do petróleo, dependentes das condições geológicas de formação e maturação deste, resultam em misturas que variam desde líquidos claros a óleos escuros mais densos (SPEIGHT, 2015). Na Tabela 1 são apresentadas composições típicas, em relação às frações de asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos saturados e aromáticos, de diferentes tipos de óleo.

Tabela 1 - Composição típica de óleos convencionais, pesados e residuais.

Amostra	Faixa de composição (% em massa)		
	Asfalteno	Resinas	Saturados e aromáticos
Óleo convencional	< 0,1 – 12	3 – 22	67 - 97
Óleo pesado	11 – 45	14 – 39	24 - 64
Óleo residual	11 – 29	29 – 39	< 39

Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.*, 2014.

Os óleos crus mais leves, fontes convencionais, normalmente possuem menores teores de heteroátomos, são ricos em hidrocarbonetos saturados, sendo menos viscosos e vendidos a preços superiores aos dos óleos pesados e betumes (KONDO, 2014). Dentre os compostos heterogêneos presentes no petróleo, os de enxofre (S) são os mais abundantes. Os porfirínicos, de origem biológica comprovada, apresentam-se na forma livre ou de complexos metálicos de ferro, cobre e, principalmente, de níquel e vanádio (XU; YU; QUE, 2005). Sendo os metais

predominantes nos óleos crus, o níquel e o vanádio têm concentrações que variam conforme a localidade da fonte (como pode ser observado na Tabela 2), sendo encontrados em até 200 e 2000 mg.L⁻¹, respectivamente. Eles ocorrem tanto na forma de metaloporfirinas (predominantemente nas formas DPEP e ETIO) quanto na forma não-porfirínica (SHAHAT *et al.*, 2018).

Tabela 2 - Características e composição de heteroelementos em amostras de óleo cru de diversas fontes.

Óleo	Densidade (°API)	Ni+V (ppm, em massa)	S (% , em massa)
Alaska (North Slope)	14,9	71	1,8
Arábia (Safanyia)	13,0	125	4,3
Canadá (Athabasca)	5,8	374	5,4
Canadá (Cold Lake)	6,8	333	5,0
Califórnia (Hondo)	7,5	489	5,8
Kuwait (Export)	15,0	75	4,1
México (Maya)	7,9	620	4,7
Mar do Norte (Ekofisk)	20,9	6	0,4
Venezuela (Bachaquero)	9,4	509	3,0

Fonte: Adaptado de RANA *et al.*, 2007.

No decorrer dos anos, na tentativa de explicar o surgimento de um agregado de compostos tão diferentes e complexos, alguns estudiosos elaboraram teorias a respeito da origem do petróleo: no campo das teorias inorgânicas, destacam-se as discussões acerca das origens vulcânica e cósmica; porém apenas a proposta de origem orgânica justifica a existência de compostos opticamente ativos e porfirínicos no petróleo. Sendo a teoria mais aceita atualmente por especialistas geoquímicos, ela baseia-se na importância dos organismos vivos na formação de óleos crus, cujos componentes teriam se originado da transformação e degradação de matéria orgânica em decomposição, depositadas principalmente em antigos mares e oceanos (ROCHA *et al.*, 2002).

O estudo das petroporfirinas e outras moléculas orgânicas presentes no petróleo, bem como a análise de suas propriedades físico-químicas, podem fornecer informações importantes sobre a sua origem e grau de maturação (XU; YU; QUE, 2005). Além de serem indicadores de possíveis fontes de contaminação de rochas sedimentares e ambientes lacustres, marítimos e oceânicos (GRUBER, 2009).

O conhecimento dos componentes de óleos crus pode, ainda, contribuir para o controle mais efetivo dos processos desenvolvidos em refinarias, bem como da qualidade dos seus produtos e subprodutos (LUZ, 2013). Os heteroátomos envenenam os catalisadores nas etapas catalíticas do refino, conforme apresentado no Quadro 2, além de promoverem a corrosão de

equipamentos e tubulações e corroborarem para a poluição ambiental (SAMA *et al.*, 2017). Dessa forma, faz-se necessário o uso de métodos analíticos que informem a respeito da composição e propriedades do petróleo, fornecendo condições para avaliação de sua qualidade como potencial matéria-prima e para identificação de possíveis dificuldades que poderão surgir durante o seu manuseio, refino ou transporte (SPEIGHT, 2015).

Quadro 2 - Compostos contaminantes do petróleo e seus respectivos efeitos negativos sobre o seu refino.

Compostos	Efeitos Negativos
Sulfurados	Corrosão e poluição
Nitrogenados	Instabilidade de produtos (cor, formação de goma, etc.) Envenenamento de catalisadores de processos catalíticos
Oleofinas	Instabilidade de produtos (cor, formação de goma, etc.)
Aromáticos	Precursos do coque Fuligem (impacto na produção de querosene de aviação) Restrições ambientais (impacto na produção de gasolina) Redução do número de cetano (impacto na produção de diesel)
Organometálicos	Envenenamento de catalisadores
Oxigenados	Acidez e corrosão

Fonte: Adaptado de AMORA JÚNIOR, 2015.

3.2.2. Refino e processamento

A necessidade de dar utilidade ao petróleo, inicialmente subproduto indesejável das indústrias de mineração de sal, deu início à história do seu refino em meados do século XIX, nos Estados Unidos. Atingindo escala industrial, o processamento do óleo bruto têm atraído estudos devido à crescente demanda de energia, cujas fontes principais são combustíveis líquidos, sendo o petróleo e seus derivados protagonistas na matriz energética mundial (IEA, 2019). Embora as fontes de energia tenham variado nos últimos anos, a produção de combustíveis derivados de petróleo ainda deverá aumentar, sendo acompanhada por avanços tecnológicos nos processos de refino (BIN ROSTANI, 2013).

Como resultado de regulamentações ambientais mais rigorosas, da concorrência com outras fontes de energia mais limpas e da diminuição das margens de lucro, as refinarias de petróleo têm sido otimizadas, aumentando o seu nível de complexidade, para conseguir se manter em um mercado global dinâmico e competitivo (SHAH; LI; IERAPETRITOU, 2010). As restrições impostas para a composição do produto acabado, somadas à qualidade de matéria-prima cada vez mais baixa, têm refletido em mudanças na demanda de gasolina e combustíveis

reformulados, exigindo que as indústrias de petróleo desenvolvam soluções inovadoras e modernas para esses percalços (GARY; HANDWERK; KAISER, 2007).

Sendo um dos três principais segmentos da indústria petrolífera, ao lado dos setores de exploração e produção (upstream) e de transporte de petróleo e derivados (midstream) (WALLS, 2010), o setor de refino (downstream) apresenta uma gama complexa de operações unitárias com o objetivo principal de levar à formação de produtos de maior valor agregado a partir do petróleo bruto. Estes processos baseiam-se nas diferenças estruturais dos componentes do óleo cru, que implicam em diferentes propriedades físico-químicas, como ponto de ebulição e solubilidade (SPEIGHT, 2015). Os principais produtos do processamento do petróleo e seus respectivos limites de temperatura de ebulição estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 - Produtos do processamento do petróleo e suas respectivas faixas de composição e de temperaturas de ebulição.

Produto	Número de carbonos		Temperatura de Ebulição (°C)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Gás de refinaria	1	4	-161	-1
Gás Liquefeito de Petróleo	3	4	-42	-1
Nafta	5	17	36	302
Gasolina	4	12	-1	216
Querosene	8	18	126	258
Combustível de turbina de aviação	8	16	126	287
Óleo combustível	12	> 20	216	421
Óleo lubrificante	> 20	-	> 343	-
Cera	17	> 20	302	> 343
Asfalto	> 20	-	> 343	-
Coque	> 50	-	> 1000	-

Fonte: Adaptado de SPEIGHT, 2015.

Conforme Bueno (2003), os processos aos quais o petróleo é submetido podem ser divididos em três tipos: de separação, cujos exemplos são destilação e desasfaltação, baseados no fracionamento físico dos componentes do petróleo, mantendo suas respectivas estruturas inalteradas. De conversão, como o craqueamento, hidrocraqueamento, reforma, alcoilação e isomerização catalíticos, além do coqueamento retardado, que possuem natureza química, com transformação de moléculas em outras de maior valor agregado. E de tratamento e mistura (ou acabamento), como os tratamentos cáustico, Bender, di-etanol amina e hidrotratamento catalítico, cujos objetivos são remover impurezas e mesclar produtos intermediários para que a qualidade do produto final não seja comprometida.

Apesar do número significativo de produtos lucrativos derivados do petróleo, os mais rentáveis, comercializados em grandes volumes, são os combustíveis utilizados nos meios de

transporte, como a gasolina, diesel, combustível de turbina de aviação e óleos de aquecimento (estes de mesma composição do anterior, com exceção dos aditivos), todos com temperaturas de ebulição entre 0 e 345 °C (GARY; HANDWERK; KAISER, 2007).

A obtenção de alguns produtos a partir do processamento do petróleo pode ser dificultada devido a possíveis adversidades enfrentadas por refinarias, como variações na infraestrutura de transporte e preços de produtos e matéria-prima, rendimentos dos processos, além de problemas operacionais (KOO *et al.*, 2008). Estes últimos podem estar relacionados à composição do petróleo processado. Em se tratando, por exemplo, das petroporfirinas, principalmente as de oxovanádio e níquel, as mesmas estão relacionadas à incrustação em trocadores de calor e tubulações (BIN ROSTANI, 2013), bem como à alteração da seletividade e atividade de catalisadores dos processos de conversão e tratamento catalítico (ETIM *et al.*, 2016; ETIM *et al.*, 2018). Dificultando assim a obtenção de derivados do petróleo de maior valor agregado, como nafta de alta octanagem, GLP, óleo combustível, óleo diesel (principais produtos obtidos com o craqueamento catalítico fluidizado – FCC) e de combustíveis líquidos, como a gasolina (obtidos com o hidrocrackeamento catalítico – HCC); além dos prejuízos causados ao ajuste da composição e propriedades de correntes de subprodutos, função das etapas de hidrotreatamento (HDT) (KONDO, 2014).

3.2.3. Biomarcadores

Os óleos brutos apresentam composições variadas dependendo da sua fonte de origem, condições térmicas e geológicas de geração, migração e maturação, além do estado do seu reservatório, podendo manifestar-se em diferentes distribuições de hidrocarbonetos saturados acíclicos, cíclicos, aromáticos, heterogêneos, e seus isômeros (MOUSTAFA; MORSI, 2012). Muitos desses constituintes sofrem alterações químicas estruturais ao longo do tempo devido a fatores climáticos e biológicos; porém há outros grupos de compostos que sofrem poucas ou nenhuma alteração durante os processos de maturação do óleo (Quadro 3), os chamados biomarcadores (HE; MOLDOWAN; PETERS, 2018).

Quadro 3 - Processos de maturação do petróleo e suas características.

Processo	Faixa de temperatura	Características
Diagênese	Baixas temperaturas	Alteração biológica, química e física da matéria orgânica (formação de querogênio).
Catagênese	60 a 150 °C	Maturação e rearranjo estrutural de moléculas orgânicas (isomerização, craqueamento); Separação de materiais minerais e orgânicos; Alterações estruturais dos biomarcadores.
Metagênese	150 a 200 °C	Formação de gases e resíduos carbonosos; Redução da concentração de biomarcadores.

Fonte: Adaptado de WANG *et al.*, 2016.

Conhecidos como “fósseis moleculares” por manterem semelhanças estruturais com seus precursores orgânicos, os biomarcadores, presentes em sedimentos, rochas e extratos de solo, possuem diversas aplicações, sendo amplamente utilizados na exploração de recursos petrolíferos (PETERS *et al.*, 2005). Por fornecerem informações quanto ao passado geológico de sedimentos e óleos, sendo empregados como parâmetros de correlação entre óleos e/ou rochas-fonte de óleo (BARWISE, 1983), a análise qualitativa e quantitativa de biomarcadores é uma ferramenta não apenas de interesse científico, mas também de grande utilidade para aplicações na indústria do petróleo (SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2016). Principalmente no que diz respeito a assuntos de exploração, por auxiliar na identificação de regiões mais propensas a formação de óleos de qualidade (DAHL *et al.*, 1994). Mais especificamente, os compostos biomarcadores podem revelar dados como litologia, ambiente deposicional, idade geológica e maturidade térmica da rocha de origem do óleo, além de permitir o estabelecimento de relações genéticas entre amostras deste e suas fontes (HE; MOLDOWAN; PETERS, 2018). São também aplicáveis a estudos forenses que visam determinar fontes de óleo derramado, diferenciar e correlacionar óleos e monitorar processos de degradação e intemperismo (WANG *et al.*, 2016).

Muitos biomarcadores já foram identificados, postos em discussão e vinculados a precursores biológicos, destacando-se os terpanos, isoprenóides (pristano e fitano), esteranos e porfirinas (MOUSTAFA; MORSI, 2012). As suas distribuições, estudadas em conjunto com o emprego de técnicas analíticas como carbono orgânico total (COT) e a pirólise *Rock-eval*, fornecem elementos suficientes para uma caracterização adequada do petróleo (DAHL *et al.*, 1994). Alguns exemplos de indicadores são apresentados no Quadro 4, com as respectivas informações que podem fornecer sobre o óleo analisado.

Quadro 4 – Exemplos de parâmetros geoquímicos moleculares associados às respectivas informações reveladas a respeito do óleo caracterizado.

Parâmetro	Informações reveladas	Condições
Razão pristano/fitano	Condições de oxidação-redução do ambiente de sedimentação e diagênese da matéria orgânica.	Pri/Fit > 3: condições óxicas; Pri/Fit < 1: condições anóxicas.
Razão fitano/C ₁₈	Tipo de ambiente deposicional.	Fit/C ₁₈ > 0,3: ambiente carbonático; Fit/C ₁₈ < 0,3: ambiente argiloso.
Razão n-alcanos ímpares/pares (CPI)	Tipo de ambiente deposicional.	CPI > 1: ambiente lacustre; CPI < 1: ambiente marinho.
Razão esteranos/hopanos	Tipos de biomassa que formam a matéria orgânica sedimentada.	Est/Hop > 1: matéria orgânica marinha; Est/Hop < 1: matéria orgânica terrestre.
Correlação esteranos regulares C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉	Diferenciação de óleos de acordo com o ecossistema de origem.	[C ₂₇] alta: fitoplâncton marinho; [C ₂₈] alta: algas; [C ₂₉] alta: ecossistemas terrestres.
Razão diasteranos/esteranos	Tipos de rochas geradoras.	DIA/REG CoI alta: rochas siliciclásticas; DIA/REG CoI baixa: rochas carbonáticas.
Razão terpanos tricíclicos/17(H)α, 21β (H)-hopano	Condições deposicionais.	Tri/Hop alta: ambientes lacustres salinos e marinhos carbonáticos; Tri/Hop baixa: ambientes de água doce.
Razão homopanos H34/H35	Condições deposicionais.	H34/H35 > 1: ambientes lacustres; H34/H35 < 1: ambientes marinhos carbonáticos.
Razão gamacerano/17(H)α, 21β (H)-hopano	Tipo de ambiente deposicional (salinidade) e grau de estratificação da coluna de água.	Gam/H alta: ambientes marinhos evaporíticos; Gam/H baixa: ambientes lacustres carbonáticos.
Poliprenóides tetracíclicos	Tipo de ambiente deposicional (salinidade).	[TPP] alta: ambiente de água doce; [TPP] baixa: ambiente marinho ou lacustre salino.

Fonte: Adaptado de OREJÓN, 2017.

As análises qualitativa e quantitativa dos tetrapirróis, associada ao estudo de outros biomarcadores, levam a um maior entendimento das condições geológicas de formação das amostras de óleo (BARWISE, 1983). Parâmetros como relação entre quantidades de porfirinas de níquel e vanádio (Ni/V) e entre tipos de tetrapirróis (DPEP/ETIO) encontrados no petróleo podem auxiliar na caracterização do passado evolutivo do óleo e rocha de origem, além do seu ambiente deposicional de formação e determinação de suas propriedades (SILVA, 2017; CZERNUSZEWICZ, 2000).

3.3. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE PETROPORFIRINAS

Devido aos prejuízos causados pelos compostos metálicos, presentes predominantemente na forma porfirínica nos óleos maduros, aos processos catalíticos desenvolvidos nas refinarias, é altamente recomendada a sua remoção do petróleo antes das etapas de beneficiamento de craqueamento e hidroprocessamento catalítico (XU *et al.*, 2005).

Além disso, devido às dificuldades intrínsecas de sua síntese e suas inúmeras aplicações, o isolamento das porfirinas que ocorrem naturalmente no petróleo e rochas sedimentares (com a possibilidade de posteriores modificações estruturais) seria uma alternativa aos procedimentos sintéticos de baixo rendimento. O que facilitaria o processo de caracterização composicional e estrutural, visando obter informações quanto às condições geológicas de formação e maturação e propriedades do seu óleo de origem.

Como as petroporfirinas ocorrem em baixas concentrações, na forma de uma mistura complexa de diversas substâncias, o isolamento e purificação de seus componentes são requeridos anteriormente à análise de sua composição isotópica, demandando tempo e custos significativos (KASHIYAMA; KITAZATO; OHKOUCHI, 2007). Alguns métodos de purificação de compostos porfirínicos, encontrados na literatura, baseiam-se na diferença entre as propriedades físico-químicas destes, tais como tamanho, polaridade e aromaticidade (SAMA *et al.*, 2017), e podem ser classificados em três grupos: técnicas cromatográficas, extração com solventes e desmetalização ácida (XU; YU; QUE, 2005).

Dentre as tecnologias cromatográficas aplicadas para identificação e separação de porfirinas do petróleo em pequenas escalas, destacam-se as cromatografias líquida de alta eficiência (HPLC) de fase normal ou reversa, gasosa (CG), em fluido supercrítico (SFC), de permeação em gel (GPC) (CZERNUSZEWICZ, 2000), em coluna aberta (extrografia), em camada delgada (CCD) e por exclusão de tamanho (SEC) (MILWIDSKY *et al.*, 2000). Geralmente estão acopladas a métodos de caracterização e detecção para melhor elucidação das estruturas macrocíclicas. Na Figura 6 está representado o princípio de funcionamento genérico de uma técnica cromatográfica em coluna aberta.

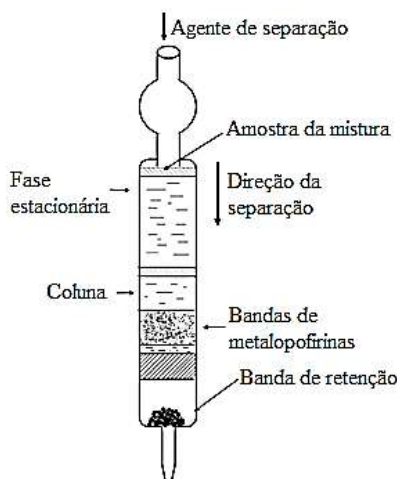


Figura 6 - Purificação de metaloporfirinas usando cromatografia em coluna aberta.

Fonte: Adaptado de ESPINOSA *et al.*, 2014.

No uso da técnica de HPLC, as condições empregadas são dependentes dos metais de complexação presentes em suas estruturas: para porfirinas de base livre, é recomendado o uso do método de HPLC de fase normal em uma coluna de sílica gel; para as complexadas com vanádio, são obtidas separações eficientes (65 a 85%) com a aplicação de HPLC de fase reversa em uma coluna de octadecilsílica com fase móvel formada pela mistura de acetonitrila, metanol e água em diferentes proporções; para as de níquel, atinge-se uma eficiência de cerca de 50 a 60%, com o uso do mesmo método, porém com fase móvel composta por metanol ou pela mistura metanol e acetonitrila, na presença ou ausência de piridina (KASHIYAMA; KITAZATO; OHKOUCHI, 2007).

As frações de porfirinas de níquel e oxovanádio podem apresentar-se na forma de uma mistura de 3 ou 4 isômeros com tempos de retenção próximos, sendo apropriado o emprego de uma técnica de cromatografia em camada delgada (CCD) para que as metaloporfirinas das séries ETIO e DPEP sejam isoladas (ESPINOSA *et al.*, 2014).

Apesar do alto peso molecular dos compostos petroporfirínicos, algumas porfirinas mais voláteis de níquel, ferro e vanádio podem ser separadas por meio de cromatografia gasosa (CG), cujo uso é preferível em relação à cromatografia líquida (CL) em razão de sua maior resolução e menores limites de detecção. Esses componentes mais voláteis podem ser encontrados nas últimas frações do petróleo, obtidas por GPC (CAUMETTE *et al.*, 2009). Já as distribuições de porfirinas menos voláteis presentes nos óleos crus podem ser obtidas com a aplicação de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) associada a técnicas de caracterização, como GFAA (espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite) e ICP-AES (MILWIDSKY *et al.*, 2000).

O fracionamento dos componentes do petróleo pode facilitar a posterior purificação de porfirinas, e ele pode ser realizado com o uso de métodos extrativos, como a extração de Soxhlet e a sequência de etapas que originam quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), cujas concentrações variam de acordo com a fonte do óleo cru (SAMA *et al.*, 2017), conforme é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição SARA e densidade, em °API, de óleos pesados de diferentes fontes.

Origem	Concentração mássica (%)				°API
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	
Alaska	23	22	35	18	10,4
Canadá	18	27	27	15	11,3
Venezuela	19	32	29	18	8,05

Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.*, 2014.

A extração Soxhlet é tipicamente associada a técnicas cromatográficas para isolar petroporfirinas a partir de amostras de rochas (GIRALDO-DÁVILA *et al.*, 2018), conforme é apresentado na Figura 7. Os solventes comumente utilizados para a remoção das metaloporfirinas de níquel e vanádio de amostras de óleo cru incluem acetonitrila, fenol, dimetilformamida, metanol, carbonatos de etileno e propileno, entre outros. Esse processo, geralmente, ocorre em uma temperatura de 27 a 93 °C e a regeneração do solvente pode ser feita com o uso de uma corrente de compostos aromáticos a uma temperatura abaixo da de extração (ALI; ABBAS, 2006), ou por meio da rotaevaporação, para solventes com baixas temperaturas de ebulição.

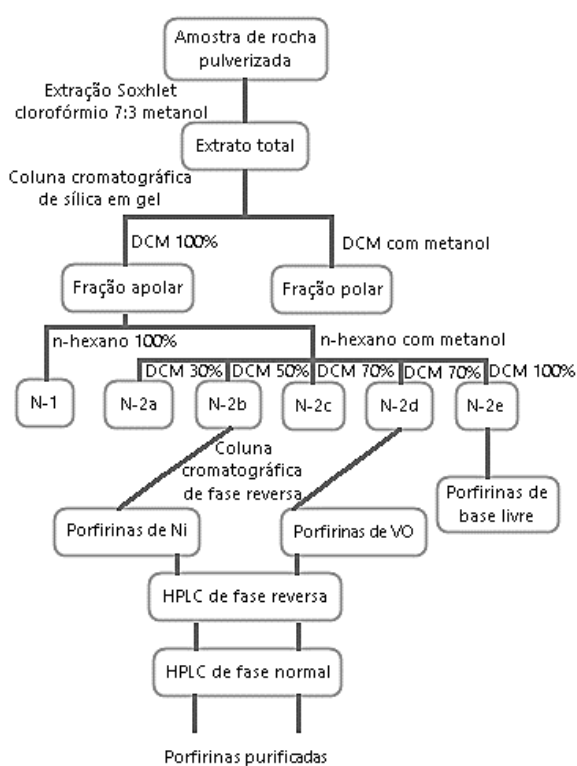


Figura 7 - Esquema da purificação de metaloporfirinas a partir de rochas sedimentares, em que DCM=diclorometano.

Fonte: Adaptado de KASHIYAMA; KITAZATO; OHKOUCHI, 2007.

Geralmente, o metanol é mais utilizado para a extração das porfirinas de oxovanádio do óleo cru, enquanto a acetonitrila é mais eficiente na extração dos complexos de níquel, por estes serem menos polares que os primeiros, dado que justifica a eluição das porfirinas de vanádio ser posterior às de níquel em uma coluna de sílica em gel (XU *et al.*, 2005), como observado na Figura 8.

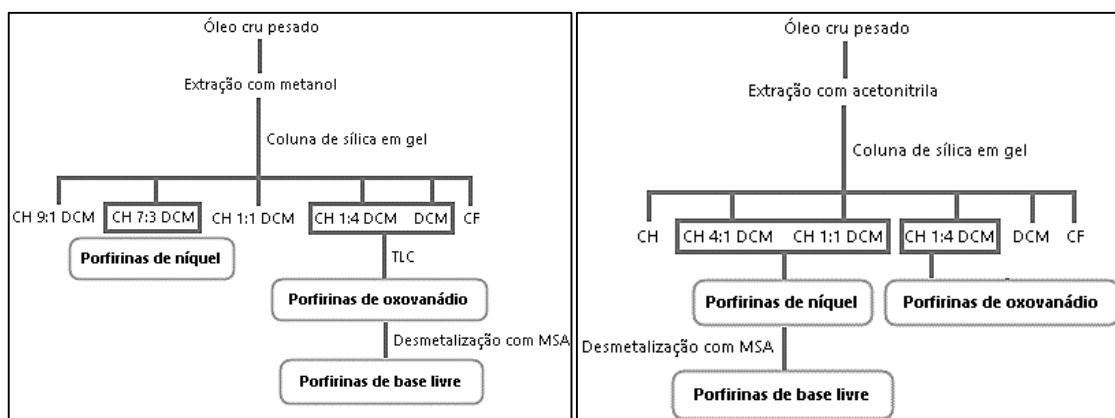


Figura 8 - Procedimentos para separação e purificação de porfirinas de oxovanádio (esquerda) e de níquel (direita) a partir de óleo cru, em que CH=ciclohexano, DCM=diclorometano, CF=clorofórmio e MSA=ácido metilsulfônico.

Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2005.

Dentre as tecnologias atualmente empregadas para a remoção de metais do petróleo e de suas frações, nas refinarias, são destacados os processos de desasfaltação com solvente, coquefação e hidrodesmetalização (HDM), uma das etapas do hidrotreatamento catalítico (PRADO; DE KLERK, 2015). Porém, para os dois primeiros métodos, junto com as espécies metálicas, são removidos compostos orgânicos passíveis de conversão durante o processamento do petróleo, resultando em um menor volume de produto final formado. Já a etapa do hidroprocessamento é mais seletiva para a remoção de metais, embora apresente maior custo operacional, em razão do alto consumo de catalisadores, hidrogênio e energia, e um limite prático de teor metálico para operação, uma vez que metais, como o níquel e o vanádio, podem envenenar o catalisador empregado (ALI; ABBAS, 2006).

Processos de desmetalização de petroporfirinas podem preceder a aplicação de técnicas cromatográficas para isolamento dos tetrapirróis, porém trata-se de um processo que demanda maior quantidade de tempo e possui algumas desvantagens em relação a outras tecnologias, como a baixa taxa de recuperação dos metais, perdas de certos componentes e de informações a respeito do metal complexado (CASTILLO; VARGAS, 2016).

Novas técnicas estão sendo alvos de pesquisa para a remoção de elementos metálicos de óleos residuais, que incluem a adsorção (CHEN *et al.*, 2013, 2017a e 2018), os tratamentos químicos e eletroquímicos, além da oxidação seletiva (ALI; ABBAS, 2006), sendo a halogenação um método eficiente para a redução do teor de metaloporfirinas (PRADO e DE KLERK, 2015), porém estes últimos envolvem a alteração da estrutura das moléculas tetrapirrólicas.

Apesar da existência de um grande número de trabalhos em que é apresentado o uso de técnicas extrativas e cromatográficas visando a separação e isolamento de frações de petroporfirinas a partir de amostras de petróleo ou derivados (ZHAO *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2015; WOLTERING *et al.*, 2016; MIRONOV *et al.*, 2017; YAKUBOV *et al.*, 2017; MIRONOV *et al.*, 2018; RYTTING *et al.*, 2018; KUMOLO *et al.*, 2019), o emprego de processos adsortivos para o mesmo fim ainda é pouco explorado.

Chen *et al.* (2013, 2017a, 2018) avaliaram processos de adsorção de porfirinas sintéticas (Ni-OEP e VO-OEP), com estruturas semelhantes às de petroporfirinas reais (Ni-ETIO e VO-ETIO, respectivamente), conforme é apresentado no Quadro 5, ressaltando a importância da remoção desses componentes do petróleo para o não prejuízo das etapas catalíticas do seu refino.

Quadro 5 - Estudos disponíveis acerca da adsorção de petroporfirinas.

Autor	Adsorvato	Adsorvente	Solvente	Resultados (q_{max} (Langmuir), mg.g ⁻¹)
Chen <i>et al.</i> (2013)	VO-OEP	Asfalteno	Pentano	17,858
Chen <i>et al.</i> (2017a)	Ni-OEP VO-OEP	Asfalteno	Pentano	20,000 (Ni-OEP); 16,667 (VO-OEP).
Chen <i>et al.</i> (2018)	Ni-OEP VO-OEP	Grafeno	Pentano	10,634 (Ni-OEP); 9,429 (VO-OEP).

Fonte: CHEN *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2017a; CHEN *et al.*, 2018.

Além dos trabalhos referidos acima, Shahat *et al.* (2018) e Xu *et al.* (2018) aplicaram procedimentos adsortivos na remoção de níquel, na forma porfirínica e não-porfirínica, de amostras de petróleo. Os pesquisadores empregaram sílica modificada e escovas de polímeros impregnados com grupos básicos respectivamente, com o intuito de minimizar os efeitos deletérios do metal às etapas catalíticas do refino.

3.4. ADSORÇÃO

A adsorção, segundo Ruthven (1984), é um processo baseado na transferência de massa de um soluto (adsorvato), presente em uma fase fluida, para a superfície de um material sólido (adsorvente) por meio de ligações químicas ou interações físicas. Esse processo de migração do adsorvato, cuja força motriz é a diferença entre a concentração deste na solução e na superfície do material adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993), pode ocasionar a formação de mono ou multicamadas de moléculas adsorvidas (YAZIDI *et al.*, 2019).

De acordo com a natureza das interações adsorvato-adsorvente formadas no decorrer do contato promovido, diferentes mecanismos podem ser propostos para elucidar o processo baseando-se em dois tipos principais: a fisissorção, ou adsorção física, e a quimissorção, ou adsorção química (RUTHVEN, 1984). As características básicas de cada uma são distintas no Quadro 6.

Quadro 6 – Comparação entre os aspectos dos mecanismos de fisissorção e quimissorção.

Aspecto/Tipo de adsorção	Adsorção Física	Adsorção Química
Tipo de interação	Fraca (van der Waals)	Forte (compartilhamento de elétrons)
Calor de adsorção	Baixo ($< 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$)	Alto
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Mono ou multicamada	Monocamada
Temperatura	Baixas temperaturas	Altas temperaturas
Velocidade	Rápida	Lenta ou rápida
Reversibilidade	Reversível	Pode ser irreversível

Fonte: RUTHVEN, 1984.

Por apresentar características como simplicidade e facilidade de operação (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011), alta eficiência, ampla aplicabilidade, possibilidade de regeneração do adsorvente e do adsorvato (BANERJEE; BASU; DAS, 2018), viabilidade econômica (CRINI *et al.*, 2018), permitir *scale-up* (AGUIAR, 2014), e ser ambientalmente correto (FAN *et al.*, 2013), fatores que dependem da natureza dos componentes do sistema adsorvativo; o processo de adsorção pode ser utilizado como alternativa a outras técnicas de separação e purificação, como a destilação e a extração (LIN *et al.*, 2017). Além disso, destaca-se o seu uso nos campos da química analítica (CHOJNACKA; MIKULEWICZ, 2019), da físico-química, dos processos de tratamento (MA; LIU; CHEN, 2020), de síntese e de transporte de componentes em meios porosos (YAN *et al.*, 2015).

No setor industrial, a adsorção é amplamente empregada como um processo de separação e geralmente é operada em leito fixo: são preparadas colunas empacotadas com o material adsorvente, que retém em sua superfície o (s) componente (s) de interesse presente (s) na mistura que o atravessa. Quando a saturação é atingida, é necessária a troca do adsorvente e, se possível, a sua regeneração, para que o processo possa ter continuidade com alto desempenho (LUZ, 2012).

3.4.1. Parâmetros que influenciam na adsorção

Em estudos recentes, tanto o mecanismo quanto o desempenho do processo adsorptivo apresentaram dependência das propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, tais como tamanho de partícula (VINCENT *et al.*, 2014), polaridade (RUWOLDT *et al.*, 2018) e tamanho e formato de poros (para o material adsorvente) (ZHANG; KANG; KANG, 2018; ZUKAL *et al.*, 2018). E também das condições de operação, como fase do processo (líquida ou vapor) (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019), pH da solução (CAI *et al.*, 2019), polaridade do solvente (ZHOU *et al.*, 2018), temperatura do sistema (RAHMAN; HASEEN, 2014; SONG *et al.*, 2018), fluxo (para adsorção em leito fixo) (AL-JANABI *et al.*, 2018), velocidade de agitação (YOUCEF; BELAROUÏ; LÓPEZ-GALINDO, 2019) e tempo de contato (DENG; QI; ZHANG, 2018), concentração inicial do adsorvato (CHEN *et al.*, 2017b) e dose de adsorvente (ABDI *et al.*, 2017).

3.4.2. Adsorvente

Os materiais que fornecem superfície para a adesão de partículas em locais específicos são denominados adsorventes (RUTHVEN, 1984). De acordo com Beyene (2014), eles devem possuir determinadas características a fim de que o processo de adsorção ocorra de maneira eficiente: grande volume de poro, excelente estabilidade térmica e baixa atividade catalítica.

Naturais ou sintéticos (ADEYEMO; ADEOYE; BELLO, 2012), os materiais adsorventes são caracterizados por suas propriedades de superfície, tais como área específica, distribuição, formato e volume de poros e polaridade (SUZUKI, 1989). Adsorventes com maiores áreas específicas permitem maior contato dos seus sítios ativos com as moléculas do adsorvato, implicando em mais altas capacidades de adsorção. Já o formato e a distribuição dos poros influenciam na acessibilidade do adsorvato a esses sítios (LUZ, 2012). Segundo a IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), os poros podem ser classificados em macro, meso e microporos, de acordo com o valor do seu diâmetro médio, classificação que pode também ser direcionada pelos seus valores de volume específico ou área específica, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Características dos poros de adsorventes de acordo com a sua classificação, segundo a IUPAC.

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume específico ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Microporos	Menor que 2	Entre 0,2 e 0,6	Entre 400 e 900
Mesoporos	Entre 2 e 50	Entre 0,02 e 0,1	Entre 20 e 70
Macroporos	Maior que 50	Entre 0,2 e 0,8	Entre 0,5 e 2

Fonte: THOMMES *et al.*, 2015; DUBININ, 1979.

Em cada tipo de poro há uma intensidade específica do campo de forças que atuam sobre as moléculas do adsorvato, implicando na ocorrência de diferentes tipos de adsorção em cada sítio: nos macroporos, que constituem vias de movimentação do adsorvato, ocorre o chamado macrotransporte; enquanto que, nos meso e microporos, ocorrem tanto a movimentação quanto a fixação das moléculas de adsorvato (mais intensa nos microporos), etapas conhecidas como microtransporte e adsorção, respectivamente (MURANAKA, 2010).

Devido à existência ou possibilidade de incrustação de grupos funcionais em sua superfície, como carbonilas, carboxilas, epóxi e hidroxilas, os materiais adsorventes podem possuir composições heterogêneas e ajustáveis conforme a necessidade, levando em conta a afinidade com as moléculas de adsorvato para um processo de adsorção mais eficiente (CHEN; WU, 1996).

Dessa forma, a escolha do adsorvente para um sistema é de crucial importância para a eficiência do processo. Entre as características desejáveis para o material, estão a seletividade, custo acessível, elevadas capacidade de adsorção e área específica, regenerabilidade e compatibilidade com o processo (OLIVEIRA, 2013).

Nos últimos anos, têm-se focado na exploração de novos adsorventes para separação, purificação e armazenamento de fluidos como alternativa aos materiais comerciais existentes (SHAFIEI *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2019), destacando-se a atenção dada aos materiais à base de carbono, como o grafeno, fulereno e afins (MA *et al.*, 2019); aos materiais naturais, como espiga de milho (ISMAIL *et al.*, 2018), fibra de coco (FRANGUELLI; TANNOUS; CIONE COPPI, 2019), casca de arroz (EL NADI; ABD ALLA, 2019) e bagaço de cana (MAHALAKSHMI; SARANAATHAN, 2019); às zeólitas (SOUZA *et al.*, 2020); e às estruturas metalorgânicas (MOFs) (ELSAYED *et al.*, 2020).

Nesse sentido, foram selecionados a grafite, o óxido de grafite e o carvão ativado de casca de dendê para serem testados como adsorventes da amostra sintética da porfirina Ni-OEP.

3.4.2.1. Grafite/Óxido de grafite

Os materiais à base de carbono, como os fulerenos, os nanotubos de carbono, a grafite e o grafeno são materiais adsorventes bastante atrativos em razão de possuírem ampla área superficial e serem facilmente modificados (BAIG *et al.*, 2019).

Com estrutura quimicamente inerte, a grafite, formada por camadas de grafeno unidas por meio de forças intermoleculares fracas (as interações de van der Waals), apresenta diversas aplicações, dentre elas o uso em materiais refratários, componentes de baterias, aditivos e lubrificantes (OLIVEIRA, 2016). Também é considerada um promissor adsorvente, quando submetida a processos de modificação estrutural físicos ou químicos, formando materiais com altas capacidades e rápidas taxas de adsorção (LI *et al.*, 2014).

Dentre os compostos funcionalizados derivados de tais estruturas carbônicas, destaca-se o óxido de grafite (OG), nanomaterial bidimensional com disposição dos anéis hexagonais de carbono semelhante à do grafeno, porém com superfície incrustada com grupos funcionais oxigenados (PENDOLINO; ARMATA, 2017), dentre eles o hidroxil (OH), o alcóxi (COC), carbonila (CO) e os periféricos carboxílico (COOH) e fenólico (C₆H₅OH), os quais conferem caráter ácido ao óxido (SEREDYCH; BANDOSZ, 2010). Sendo um composto não-estequiométrico de carbono, hidrogênio e oxigênio, sua fórmula estrutural ainda permanece em discussão, destacando-se as propostas apresentadas por Hofmann e Holst (1939), Ruess (1947), Scholz e Boehm (1969), Nakajima e Matsuo (1994), Lerf *et al.* (1998), Szabó *et al.* (2006), Rourke *et al.* (2011), Dimiev, Alemany e Tour (2012) e Liu *et al.* (2018). Algumas dessas estruturas são ilustradas na Figura 9.

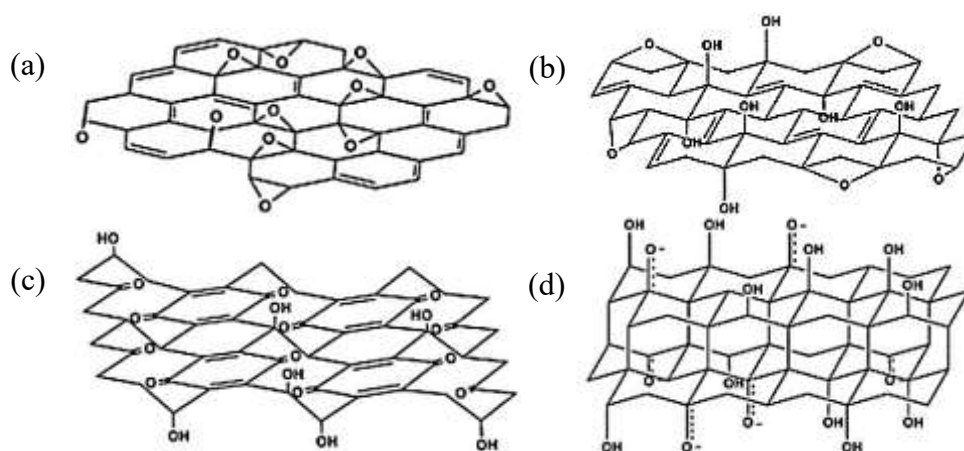


Figura 9 - Modelos estruturais propostos para a molécula de óxido de grafite por (a) Hofmann e Holst (1939), (b) Ruess (1947), (c) Scholz e Boehm (1969) e (d) Nakajima e Matsuo (1994).

Fonte: DREYER *et al.*, 2010.

A presença de uma enorme variedade de grupos funcionais em sua estrutura justifica a versatilidade do composto grafítico, validada por sua dispersibilidade em água e outros solventes, tanto polares (YANG *et al.*, 2016) quanto orgânicos (DREYER *et al.*, 2010); afinidade com diferentes moléculas, incluindo contaminantes da água (GONG *et al.*, 2015); e diversidade de aplicações, como formação de materiais compósitos (KYZAS *et al.*, 2014), podendo ser empregado em sensores, células de energia fotovoltaica e membranas (SUN; LI, 2018), além do uso como adsorvente (SONG *et al.*, 2014).

Em razão, principalmente, de sua excelente estabilidade térmica e química, materiais à base de óxido de grafite têm sido alvo de estudos recentes, cujos objetivos giram em torno de manter o seu alto desempenho em processos de separação (LIN *et al.*, 2020). Características como grande área específica, baixa densidade, alta capacidade de adsorção (GONG *et al.*, 2015), presença de defeitos de funcionalização (FEICHT; EIGLER, 2018) em sua estrutura o tornam um material adsorvente promissor. A presença de grupos funcionais oxigenados em sua superfície podem proporcionar a formação de interações eletrostáticas ou ácido-base, enquanto a sua estrutura aromática pode promover interações do tipo π - π , dependendo do adsorvato com o qual está em contato (LAVIN-LOPEZ *et al.*, 2019). O caráter ácido do óxido favorece a adsorção de compostos catiônicos, dentre eles corantes (NAEEM *et al.*, 2018), nitrogenados (SEREDYCH; BANDOSZ, 2010) e metais (OLANIPEKUN *et al.*, 2014; GHASEMABADI *et al.*, 2018). Além da superfície funcionalizada, o OG apresenta outras vantagens em relação aos materiais à base de grafeno, tais como facilidade de síntese (SMITH *et al.*, 2019) e menor custo de produção (BAIG *et al.*, 2019), tornando-o um material mais atrativo como adsorvente, em relação àqueles.

As proporções dos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio presentes em sua estrutura variam de acordo com a metodologia de síntese utilizada para o seu preparo (BRODIE, 1859; HUMMERS; OFFEMAN, 1958), sendo as principais listadas no Quadro 7. A formação do óxido de grafite, a partir da grafite, pode ser comprovada por análise de difração de raios-X (DRX), por meio do qual observa-se o aparecimento de um pico em 2θ próximo de 12 a 15° e desaparecimento do pico grafítico presente em $2\theta \sim 26^\circ$ (POERSCH, 2017); podendo ser usadas outras técnicas, como espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), para confirmação (MUNIYALAKSHMI; SETHURAMAN; SILAMBARASAN, 2019). Enquanto a distribuição dos heteroátomos pode ser estudada por meio de técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), além da já citadas, Raman e FTIR (LIU *et al.*, 2018).

Quadro 7 - Principais métodos de síntese do óxido de grafite e suas características.

Método	Fonte de carbono	Agente oxidante	Tempo de reação	Temperatura (°C)	Características
Brodie, 1859	Grafite	KClO ₃ , HNO ₃	3 a 4 dias	60	Método mais antigo
Staudenmaier, 1898	Grafite	KClO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	96 h	Temperatura ambiente	Maior eficiência
Hummers, 1958	Grafite, ~ 44 µm	KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	< 2 h	< 20 – 35 – 98	Processo com tempo inferior a 2 h e livre de água
Fu, 2005	Grafite	KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	< 2 h	35	Validação que o NaNO ₃ é desnecessário
Shen, 2009	Grafite coloidal, ~ 10 µm	Peróxido de benzoílo	10 min	110	Rápido e não é ácido
Su, 2009	Grafite sonicado, < 3000 µm	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	4 h	Temperatura ambiente	Partículas de GO de tamanhos maiores
Marcano, 2010&2018	Grafite, ~ 150 µm	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ , KMnO ₄	12 h	50	Uso de dois compostos ácidos, alto rendimento
Sun, 2013	Grafite expandido	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	1,5 h	Temperatura ambiente - 90	Alto rendimento a GO de tamanho específico, segurança
Chen, 2015	Grafite, 3-20 µm	KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	< 1 h	< 20 – 40 – 95	Alto rendimento
Peng, 2015	Grafite > 10 µm	K ₂ FeO ₄ , H ₂ SO ₄	1 h	Temperatura ambiente	Alto rendimento, menor grau de poluição
Yu, 2016	Grafite ~ 10 µm	K ₂ FeO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₃ BO ₃	5 h	< 5 – 35 – 95	Menos impurezas de permanganato, alto rendimento
Pei, 2018	Folha de grafite	H ₂ SO ₄	< 5 min	Temperatura ambiente	Suporte eletroquímico e alto rendimento

Fonte: Adaptado de SUN; LI, 2018.

3.4.2.2. Carvão ativado

O termo carvão ativado (CA) é utilizado para designar materiais carbonáceos formados por uma estrutura microcristalina desorganizada (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018), constituída por folhas de grafeno e fragmentos grafiticos substituídos por heteroátomos (comumente, oxigênio e nitrogênio) em posições aleatórias de sua superfície (OLANIPEKUN *et al.*, 2014), e altamente porosa. A presença de grupos funcionais nas camadas grafênicas determinam a carga, polaridade, solubilidade e densidade eletrônica do material (LUZ, 2012). Os grupos mais comuns são ilustrados na Figura 10.

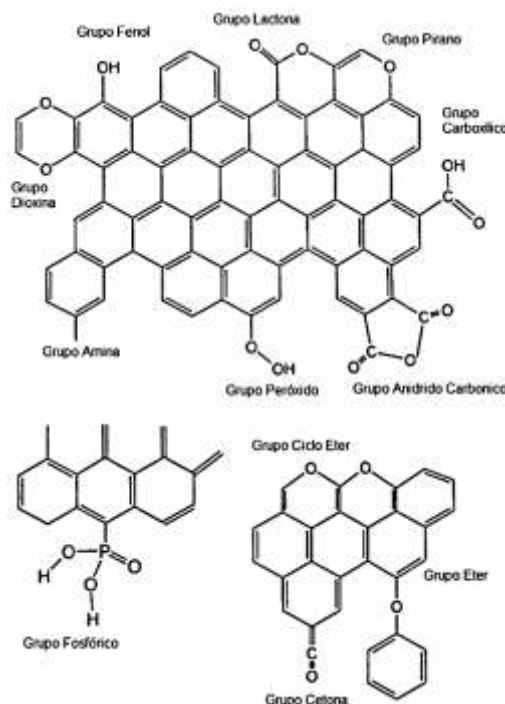


Figura 10 - Principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.

Fonte: BRENNAN *et al.*, 2001.

A superfície heterogênea dos CA's, somada aos seus elevados valores de área específica, entre 500 e 1500 m².g⁻¹ (MURANAKA, 2010), estrutura porosa bem desenvolvida e ajustável, excelente estabilidade térmica, baixo custo (em relação a outros materiais adsorventes, como zeólitas) (LI *et al.*, 2017) e alta disponibilidade de fontes de carbono (GHASEMABADI *et al.*, 2018), tornam-no um material versátil capaz de adsorver uma enorme variedade de compostos (PALLARÉS; GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018). Por consequência, eles apresentam inúmeras aplicações na área da adsorção, como a remoção de contaminantes do ar e da água (incluindo cor, sabor e odor), recuperação de solventes e metais, catálise, processamento de alimentos e desintoxicação do organismo humano (DANISH; AHMAD, 2018).

O desempenho dos carvões ativados como adsorventes dependem essencialmente de suas características físico-químicas (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018), determinadas basicamente pela distribuição, tamanho e formato dos sítios ativos e pelos tipos e quantidades de grupos funcionais presentes em sua superfície. Essas propriedades, por sua vez, dependem da natureza dos materiais precursores e das técnicas de ativação empregadas em seu processo de preparação (AO *et al.*, 2018).

Tradicionalmente, os CA's são produzidos a partir de recursos limitados, caros e não-renováveis, como carvão, resíduos de petróleo e betumes, linhita e polímeros (PALLARÉS;

GONZÁLEZ-CENCERRADO; ARAUZO, 2018); porém outros materiais carbonáceos estão sendo alvos de investimento para sua produção, como os resíduos agrícolas, em função principalmente de sua renovabilidade, baixo custo, alta disponibilidade (SHAHRAKI; SHARIFIFARD; LASHANIZADEGAN, 2018), ampla diversidade e redução de impactos negativos para o ambiente (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Sendo assim, muitos estudos atuais concentram-se no desenvolvimento e uso de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas e florestais como madeiras, bagaço, cascas, sementes, frutas e folhas (SANGON *et al.*, 2018).

Para a adsorção de compostos de nitrogênio, há relatos do emprego de diversos tipos de carvões ativados: materiais derivados do petróleo e de biomassa, com ou sem tratamento (LI *et al.*, 2011). Kim *et al.* (2006), avaliando a eficiência de diferentes tipos de sólidos adsorventes, apresentaram resultados de maior seletividade e capacidade de adsorção para o uso dos carvões ativados na desnitração de combustível diesel. Almarri, Ma e Song (2009) propuseram e comprovaram que a presença das funções oxigenadas na superfície dos CA's era fator mais relevante para o processo adsorptivo de nitrogenados do que suas propriedades estruturais, tais como porosidade e área específica. Li *et al.* (2011) demonstraram que os grupos funcionais de maior responsabilidade na retenção de compostos de nitrogênio são os carboxílicos. Feng *et al.* (2015) e Ferreira *et al.* (2019) constataram a importância do tratamento químico do carvão ativado, com solução ácida, para a adsorção de compostos nitrogenados, sendo estimadas capacidades máximas para a adsorção de quinolina próximas de 35,7 e 56,63 mg.g⁻¹ para os materiais tratados dos respectivos trabalhos.

3.4.3. Avaliação da adsorção

O estudo e o conhecimento das características cinéticas e de equilíbrio de adsorção são essenciais para o levantamento de informações importantes para a seleção das condições operacionais e projeto dos equipamentos do processo (LIN *et al.*, 2017). Nesse contexto, a estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos e isotérmicos é um dos primeiros passos para a análise do processo de adsorção e avaliação do desempenho de diferentes adsorventes e adsorvatos (BAHAMON *et al.*, 2018); além de permitirem, quando acompanhados de suas respectivas incertezas, o projeto, controle e otimização adequados do processo adsorptivo (PINTO, 2001; KHAJURIA; PISTIKOPOULOS, 2012). Outros fatores relevantes envolvem características do adsorvente, tais como capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade e vida útil; além do custo de operação do sistema (PRADO; RAO; DE KLERK, 2016).

Em decorrência da complexidade teórica dos mecanismos de adsorção, a compreensão da cinética e equilíbrio do processo torna-se um desafio, o que atrai a atenção de muitos pesquisadores (TAN; HAMEED, 2017). No campo da adsorção, muitos trabalhos concentram-se no desenvolvimento de novos materiais adsorventes e regeneração destes (LU *et al.*, 2019), na otimização das condições experimentais (ZHANG *et al.*, 2019) e na elucidação dos mecanismos envolvidos no processo (JIANG *et al.*, 2019). Sendo assim, ampla variedade de comportamentos cinéticos e de equilíbrio é observada, justificando o alto número de modelos teóricos e empíricos que são propostos atualmente para o ajuste dos dados obtidos experimentalmente (HU *et al.*, 2018).

3.4.3.1. Cinética de adsorção

A modelagem cinética de adsorção ilustra a velocidade com que as moléculas de adsorvato são retidas na superfície do adsorvente (OLIVEIRA, 2013; CHEN *et al.*, 2017a), taxa que depende das propriedades físico-químicas dos componentes do sistema (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019) e das condições do processo (ALVES, 2007; LUZ, 2012). São variáveis influentes na cinética de adsorção: polaridade, tamanho de partícula e concentração inicial do adsorvato; área superficial específica e porosidade do adsorvente; além do pH e temperatura do sistema (MASEL, 1996).

O estudo da cinética permite, além do conhecimento da taxa e do tempo de equilíbrio de adsorção, a avaliação da etapa controladora da velocidade e do possível mecanismo adsorptivo (AN *et al.*, 2020), e informações relevantes para o projeto de sistemas contínuos de tratamento por adsorção (ALVES, 2007). Dentre as etapas envolvidas no mecanismo de adsorção, ilustradas na Figura 12, destacam-se: o transporte do adsorvato no seio da solução; a sua difusão através da camada limite formada entre o seio da solução e a superfície externa do adsorvente, influenciada pela concentração do adsorvato e agitação do meio; a possível adsorção do adsorvato na superfície externa do material adsorvente, resultado do surgimento de interações moleculares entre os componentes, sendo afetada pela natureza do adsorvato e do adsorvente; a difusão efetiva do adsorvato da superfície externa para a área interna do adsorvente, dependente da porosidade do material; e a adsorção nos locais disponíveis na superfície interna do adsorvente (WEBER; SMITH, 1987; LUZ, 2012; OLIVEIRA, 2013).

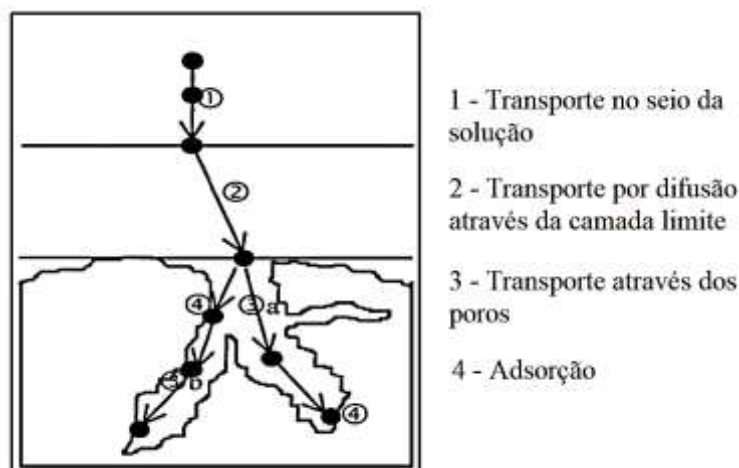


Figura 11 - Principais etapas do processo de adsorção.

Fonte: Adaptado de WEBER; SMITH, 1987.

O desenvolvimento de conclusões a respeito das características do processo adsorptivo é decorrente da determinação do melhor ajuste dos dados experimentais, obtidos por meio de ensaios em batelada de sistemas nos quais é feito o controle da variação da concentração da solução em função do tempo (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019), aos modelos cinéticos teóricos (CHEN *et al.*, 2017a). Segundo Largitte e Pasquier (2016), estes podem ser divididos em quatro grupos de acordo com a natureza da etapa limitante do mecanismo: modelo de transferência de massa externa (Lei de Fick), modelos de difusão interna (intrapartícula), modelos de difusão complexa e modelos de adsorção. Comumente empregados, são representantes do deste conjunto as equações de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) e Elovich (AHARONI; UNGARISH, 1976); e do segundo grupo, fazem parte as equações dos modelos de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), Boyd (BOYD; ADAMSON; MYERS JR, 1947) e Bangham (AHARONI; UNGARISH, 1977).

Dentre os citados, os mais empregados na modelagem cinética do processo de adsorção são o de pseudo-primeira ordem, o de pseudo-segunda ordem, a equação de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris), descritos adiante.

Para a avaliação da cinética de adsorção, faz-se necessário o conhecimento das quantidades de adsorvato retidas por unidade de massa de adsorvente em um dado tempo t (q ou q_t) e no equilíbrio (q_e), cujas unidades geralmente são dadas em mg.g^{-1} , e que podem ser calculadas pelas Equações 1 e 2:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (\text{Equação 1})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (\text{Equação 2})$$

em que C_0 é a concentração inicial da solução que contém o adsorvato ($\mu\text{g.mL}^{-1}$), C_t é a concentração dessa solução no tempo t ($\mu\text{g.mL}^{-1}$), C_e é a concentração no equilíbrio ($\mu\text{g.mL}^{-1}$), V é o volume de solução (mL) e M , a massa de adsorvente utilizada (mg).

3.4.3.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem (PPO)

O modelo de pseudo-primeira ordem é comumente empregado na simulação do comportamento cinético de sistemas de adsorção do tipo sólido-líquido (LAGERGREN, 1898). A equação de ajuste pode ser apresentada no formato de equação diferencial:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 3})$$

em que k_1 é a constante da equação referente à taxa de adsorção (min^{-1}).

Integrando a Equação 3 e aplicando as condições de contorno, $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, a equação de pseudo-primeira ordem assume o formato:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 4})$$

3.4.3.1.2. Modelo de pseudo-segunda ordem (PSO)

O comportamento cinético de sistemas sólido-líquido também pode ser descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), cuja equação pode ser apresentada na forma diferencial, como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Em que k_2 é a constante da equação referente à taxa de adsorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Após integração da Equação 3 e aplicação das mesmas condições de contorno consideradas na Equação 4, a equação de pseudo-segunda ordem assume o formato apresentado na Equação 6:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (\text{Equação 6})$$

3.4.3.1.3. Equação de Elovich

A equação de Elovich é empregada para descrever o mecanismo cinético da quimissorção em um material sólido (AHARONI; UNGARISH, 1976). Na forma diferencial, ela é apresentada conforme Equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = A e^{-Bq_t} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que A e B são constantes da equação, sendo que a primeira representa a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e a segunda, a taxa de dessorção (g.mg^{-1}).

Após integração da Equação 7 e aplicação das condições de contorno anteriormente mencionadas, assumindo que o produto $ABt \gg 1$, a equação de Elovich adquire o formato simplificado apresentado na Equação 8:

$$q_t = \frac{\ln(AB)}{B} + \frac{\ln(t)}{B} \quad (\text{Equação 8})$$

3.4.3.1.4. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, também conhecido como modelo de Weber e Morris, é empregado na descrição de mecanismos cinéticos em que a taxa de adsorção é limitada pela etapa de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963). A equação do modelo pode ser dada por:

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 9})$$

Em que k_p é uma constante da equação ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$), que representa a taxa de difusão intrapartícula, e C um parâmetro do modelo relacionado com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

3.4.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato retido na fase sólida no equilíbrio e a quantidade restante presente em solução, em condição de temperatura constante (RUTHVEN, 1984). O equilíbrio do processo é estabelecido quando, mantido o contato entre adsorvato (fase fluida) e adsorvente, as concentrações da solução e da interface sólido-líquido entram em equilíbrio, estado caracterizado pela igualdade entre taxas de adsorção e dessorção (FOO; HAMED, 2010).

Representadas por modelos matemáticos que, graficamente, configuram curvas que expressam o comportamento da quantidade adsorvida (q_e) em função da concentração residual na fase fluida (C_e), as isotermas de equilíbrio de adsorção desempenham importante papel na modelagem, simulação, projeto, otimização e aplicação dos processos adsorptivos (NCIBI, 2008; YAN *et al.*, 2015). Considerando as condições impostas para cada modelo, a determinação dos seus parâmetros físico-químicos, utilizando a modelagem apropriada, pode contribuir para a avaliação das propriedades de superfície do adsorvente, do mecanismo de adsorção, grau de afinidade entre os componentes do sistema e a proporção de sítios ocupados (BULUT; ÖZACAR; ŞENGİL, 2008). Sendo assim, por meio do estudo de equilíbrio de adsorção, pode-se desenvolver análises de viabilidade econômica para o emprego de adsorventes adequados para a remoção dos compostos de interesse, pois, além de suas informações estruturais, a sua capacidade máxima de adsorção pode ser estimada (LUZ, 2012).

Para a obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção, geralmente são feitos ensaios em batelada, a temperatura constante, nos quais são adicionadas quantidades conhecidas de adsorvente (M) a determinados volumes de soluções (V) de diferentes concentrações iniciais (C_0); após o estabelecimento do equilíbrio, pode-se relacionar as variáveis q_e e C_e : a primeira, calculada por meio da Equação 2, e a segunda, determinada com o uso de técnicas analíticas dependentes do tipo de material utilizado (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O comportamento das isotermas graficadas pode revelar informações importantes a respeito do processo adsorptivo e auxiliar na interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção. McCabe, Smith e Harriott (1993) propuseram uma classificação para as isotermas de acordo

com o formato da curva de equilíbrio obtida, ilustrada na Figura 13: isoterma irreversível, que indica que a quantidade de adsorvato retido por massa de adsorvente independe da concentração de equilíbrio da solução; favorável (e extremamente favorável), que ressalta que, mesmo em baixas concentrações de equilíbrio da fase fluida, altas quantidades do adsorvato por massa de adsorvente são retidas; linear, que expressa a proporcionalidade entre as duas variáveis; e desfavorável, indicando que baixas quantidades de adsorvato por massa de adsorvente são obtidas, mesmo em altas concentrações de equilíbrio da solução.

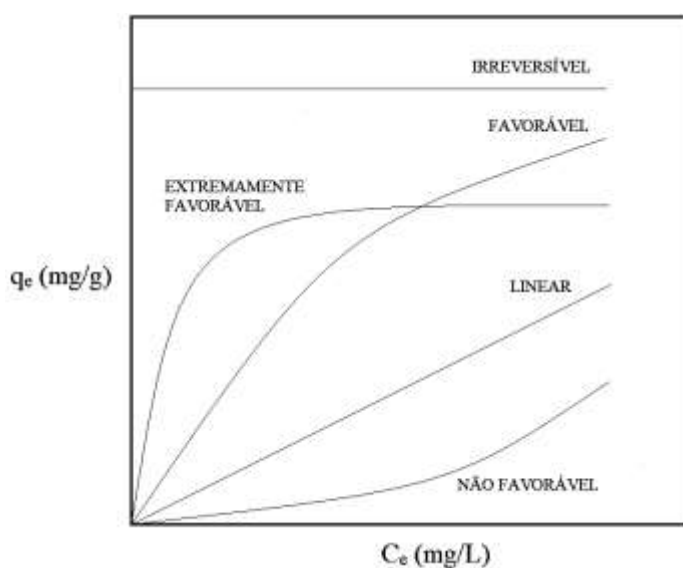


Figura 12 - Tipos de isoterma, segundo McCabe, Smith e Harriott (1993).

Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOTT (1993).

Na literatura, são encontrados vários modelos que foram propostos para descrever o comportamento de equilíbrio de adsorção, devido à variedade de possíveis mecanismos que governam os processos adsorptivos (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019). Para a adsorção de vapor (ou gás) em material sólido, processo comumente empregado para caracterizar a superfície de materiais adsorventes (determinação de área específica e distribuição de poros), Brunauer *et al.* (1940) apresentaram um tipo de classificação, baseado em cinco grupos de isoterma. No decorrer dos anos, outros tipos de isoterma foram identificados e relacionados a estruturas porosas específicas, sendo a proposta de classificação mais atualizada apresentada na Figura 13 (THOMMES *et al.*, 2015).

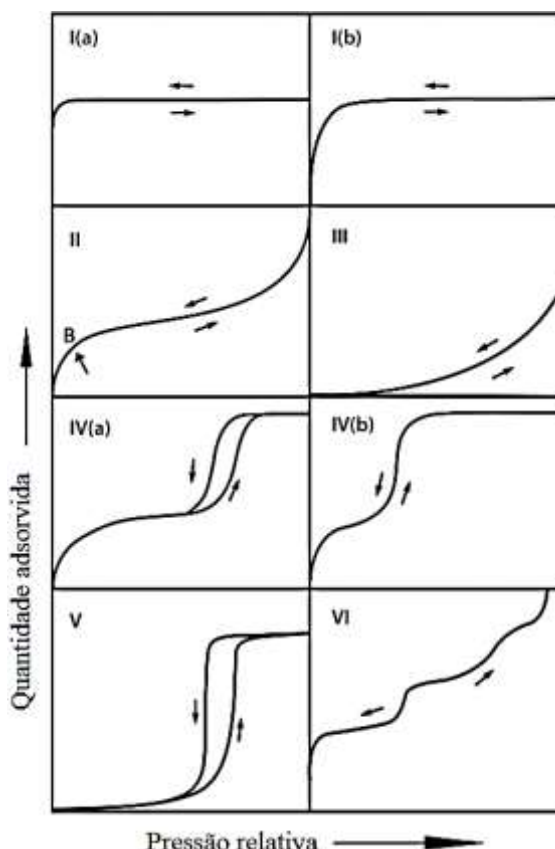


Figura 13 – Classificação das isotermas de fisissorção, segundo a IUPAC.

Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

As isotermas reversíveis do tipo I são características de materiais microporosos com pequenas superfícies externas, sendo o processo adsorptivo limitado pelo volume dos microporos acessíveis, podendo estes serem mais estreitos (a) ou mais largos, incluindo mesoporos estreitos (b). Já as do tipo II estão associadas à adsorção em sólidos macroporosos ou não porosos, podendo ser diferenciados os estágios de cobertura da monocamada e adsorção multicamadas pela região intermediária quase linear. Nas isotermas do tipo III, também características de adsorventes não porosos ou macroporosos, não há a identificação da cobertura de monocamada, sendo as interações adsorvato-adsorvente relativamente fracas e concentradas nos sítios de adsorção mais favoráveis. As isotermas do tipo IV, associadas a materiais mesoporosos (mais largos – a, e menos largos – b), têm comportamento semelhante ao das isotermas do tipo II, sendo a formação da multicamada seguida pela condensação de poros, diferenciando-se pela presença de um ponto de inflexão que indica um limite finito para a saturação do adsorvente. As do tipo V, em pressões relativas baixas, são semelhantes às do tipo III e, em pressões relativas mais altas, o comportamento da isoterma é característico de processos em que o agrupamento de moléculas de adsorvato precede o preenchimento dos poros (micro e mesoporos). Características de adsorventes não porosos com superfície altamente uniforme, as

isotermas do tipo VI apresentam degraus correspondentes à formação de camada por camada de adsorvato, sendo a altura do degrau referente à capacidade da camada e a nitidez dependente do sistema e da temperatura de adsorção (THOMMES *et al.*, 2015).

Além disso, Thommes *et al.* (2015) propuseram uma divisão dos formatos de histereses (Figura 14), cujo surgimento é condicionado aos diferentes comportamentos entre adsorção e dessorção, em cinco tipos, que revelam informações acerca da porosidade dos materiais: H1, característica de sólidos que apresentam uma faixa estreita de mesoporos uniformes, com mínimos efeitos de rede, sendo a alça íngreme e estreita decorrente de condensação atrasada que ocorre na adsorção; H2, indicando a presença de uma distribuição indefinida e complexa de formato e tamanho de poros, sendo importantes os efeitos de rede e a íngremidade das alças decorrente do bloqueio de poros em uma faixa estreita (a) e em uma faixa mais larga (b) da superfície do adsorvente; H3, associada a agregados partículas semelhantes a placas e/ou materiais formados por uma estrutura macroporosa cujos sítios não são completamente preenchidos durante a condensação; e H4, semelhante à H3, cujo comportamento a baixas pressões relativas está associado ao preenchimento de microporos; H5, característica de certas estruturas porosas formadas por mesoporos tanto abertos quanto parcialmente bloqueados.

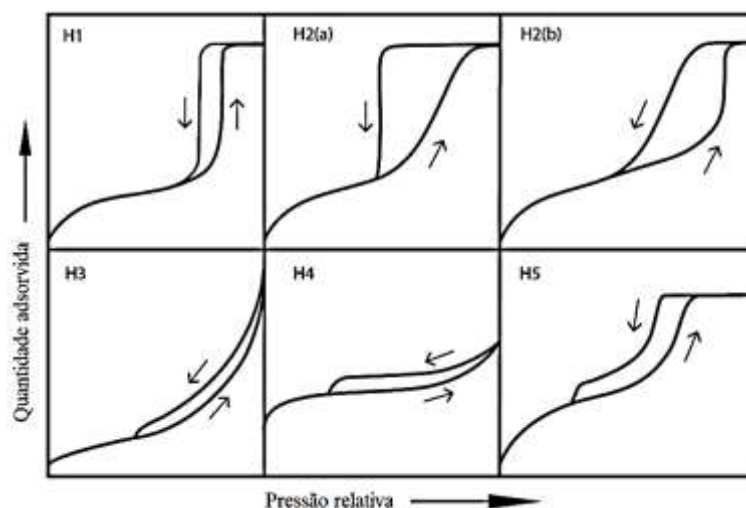


Figura 14 - Classificação das histereses, segundo a IUPAC.

Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

Para a adsorção de compostos sólidos, presentes em solução, em materiais adsorventes, Giles, Smith e Huitson (1974) apresentaram uma forma de classificação das isotermas, baseada no comportamento inicial dos dados de equilíbrio e sua evolução com o aumento da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, como apresentado na Figura 15.

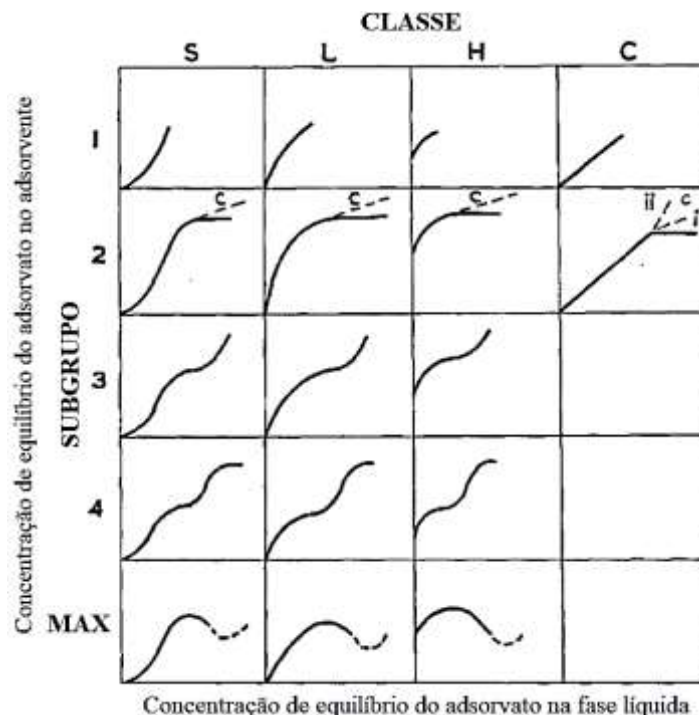


Figura 15 - Sistema de classificação de isotermas de adsorção do tipo sólido-sólido, segundo Giles, Smith e Huitson (1974).

Fonte: GILES; SMITH; HUITSON, 1974.

As classes (S, L, H e C) indicam características do sistema adsorvativo: S (“sigmoide”), com curvatura inicial voltada para cima, dando indícios que as interações entre adsorvente e adsorvato são mais fracas do que as estabelecidas entre moléculas deste ou daqueles com o solvente; L, (“Langmuir”), com curvatura inicial voltada para baixo, indicando afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente, reduzindo a disponibilidade de locais ativos; H (“*high affinity*”, alta afinidade), revelando grande afinidade das moléculas de adsorvato pelo adsorvente, fazendo com que inicialmente a quantidade adsorvida já seja alta, com rápido alcance do equilíbrio; C (“*constant partition*”, partição constante), de formato inicial linear, indicando a presença de número constante de locais ativos; e os subgrupos (1, 2, 3, 4, max), a evolução do processo de adsorção: 1, início da adsorção; 2, saturação do adsorvente; 3, continuação do processo, com o aumento da quantidade retida de adsorvato por massa de adsorvente à medida que a concentração de equilíbrio da solução aumenta; 4, formação de multicamadas; max, caso em que as isotermas apresentam um ponto máximo, em que as interações adsorvato-adsorvato são mais intensas que as adsorvato-adsorvente, em altas concentrações de equilíbrio da fase fluida (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

Com o decorrer dos anos, novos modelos de isotermas de adsorção foram desenvolvidos, sendo os mais utilizados os de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Sips (1948) e Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959), para

descrever o comportamento dos dados de equilíbrio para adsorção monocomponente do tipo líquido-sólido (TOLAZZI *et al.*, 2018). Dentre estas, o uso dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich se sobressaem em razão de possuírem apenas dois parâmetros para serem estimados, sendo um deles a capacidade máxima de adsorção (para Langmuir), não requerendo o emprego de métodos de linearização, minimizando a propagação de erros associados (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para processos adsorptivos multicomponentes, também foram propostos alguns modelos de isotermas, como Langmuir com inibição, Jain e Snowyink e Langmuir-Freundlich. Neste caso, o emprego dos modelos para sistemas monocomponentes são inadequados (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019), devido a possíveis desvios causados por: diferentes interações entre os componentes na superfície do adsorvente, interações entre as moléculas de adsorvato, diversos efeitos difusivos de cada composto, influência do tamanho e formato dos poros na adsorção de diferentes moléculas e possível alteração do equilíbrio em razão da adsorção irreversível de algum dos componentes (YONGE; KEINATH, 1986).

Neste trabalho, foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, descritos a seguir, para avaliação dos dados de equilíbrio de adsorção.

3.4.3.2.1. *Langmuir*

A isoterma de adsorção de Langmuir, originalmente desenvolvida para descrever o comportamento de equilíbrio de um processo adsorptivo em fase gás-sólido em carvão ativado, é um modelo teórico, cuja formulação assume que a adsorção ocorre em monocamada, estando as moléculas adsorvidas em um número finito de sítios bem definidos, idênticos e energeticamente equivalentes (LANGMUIR, 1916). Considera, ainda, que cada um dos locais ativos pode ser ocupado por apenas uma molécula adsorvida, todas elas com entalpia e energia de adsorção constantes (KUNDU; GUPTA, 2006), não havendo interações ou impedimento estereoquímicos entre elas, mesmo que retidas em sítios vizinhos (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006), nem migrações a longo da superfície do adsorvente (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007).

A equação do modelo de isoterma de Langmuir apresenta a forma geral exposta pela Equação 10:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que $q_{\max}$ é a quantidade máxima de adsorvato retido por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), relacionada à cobertura da monocamada; e K_L é a constante de Langmuir ou de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}), relacionada à intensidade das forças de interação que ocorrem entre adsorvato e adsorvente.

Linearizando e reorganizando a Equação 10, obtém-se a Equação 11:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{Equação 11})$$

Devido à minimização de erros, alguns autores têm preferência pelo uso do modelo não-linear em vez do linear, porém é necessária uma reparametrização adequada para linearizar o método de regressão não-linear, já que o método de obtenção dos parâmetros dos modelos comumente utilizado é o de regressão linear (HO; OFOMAJA, 2006). Gráficamente, o modelo não-linear é caracterizado pela presença de um ponto de saturação de equilíbrio que, quando atingido, com todos os sítios disponíveis ocupados por uma molécula, nenhum processo de adsorção adicional pode ocorrer (FOO; HAMED, 2010).

A constante de Langmuir também pode ser expressa na forma de um fator de separação (R_L), adimensional, que pode ser definido por meio da Equação 12:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{Equação 12})$$

Exibindo valores sempre positivos (ou nulos), esse adimensional pode revelar características a respeito do tipo de isoterma obtido, conforme apresentado no Quadro 8.

Quadro 8 - Tipos de isoterma de acordo com o valor obtido do fator de separação (R_L).

Fator de separação (R_L)	Tipo de isoterma
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável

Fonte: LUZ, 2012.

3.4.3.2.2. *Freundlich*

O modelo empírico de isoterma de Freundlich, desenvolvido inicialmente para relacionar a quantidade adsorvida de material em carvão ativado de origem animal com a concentração do adsorvato na solução, considera o processo como não ideal e reversível, ocorrendo em sólidos de superfícies heterogêneas, com sítios apresentando afinidades e energias de adsorção variados, extendendo-se à formação de multicamadas (FREUNDLICH *et al.*, 1906). Nesse sentido, os sítios que exibem maior afinidade com as moléculas do adsorvato serão ocupados primeiramente, fazendo com que a energia de ligação diminua exponencialmente à medida que o sítio vai sendo ocupado, até a conclusão do processo de adsorção (ZELDOWITSCH, 1934). Sendo assim, a quantidade total adsorvida é resultado da soma das diferentes quantidades retidas por cada sítio ativo (FOO; HAMED, 2010).

Geralmente o modelo não descreve adequadamente o comportamento de equilíbrio do processo de adsorção com o uso de soluções de concentrações elevadas (COONEY, 1999). A equação do modelo da isoterma de Freundlich possui a forma apresentada na Equação 13, podendo ser linearizada, conforme Equação 14:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 13})$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_e) \quad (\text{Equação 14})$$

Em que K_F e n são parâmetros de Freundlich, relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade de adsorção, respectivamente.

Exibindo valores entre 0 e 1, com $n < 10$, a razão $1/n$ revela informações a respeito da intensidade do processo de adsorção ou da heterogeneidade da superfície: quanto mais próxima de 0, há indícios de que mais heterogênea é a superfície do adsorvente; quando $1/n < 1$, é um indicativo de quimiossorção (isoterma de Langmuir), ou seja, adsorção favorável; quando $1/n = 1$, a adsorção é linear, os sítios apresentam a mesma energia de adsorção; e quando $1/n > 1$, é um indicativo de adsorção cooperativa, na qual o adsorvente tem forte afinidade pelo solvente (HAGHSERESHT; LU, 1998).

3.4.3.3. Termodinâmica de adsorção

A avaliação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, como constantes de equilíbrio (K) e alterações na entropia (ΔS^0), entalpia (ΔH^0) e energia livre de Gibbs (ΔG^0), contribui para o desenvolvimento de conclusões plausíveis a respeito dos possíveis mecanismos envolvidos na adsorção, sendo um dos requisitos fundamentais para o projeto de plantas de adsorção (SALVESTRINI et al., 2014).

Estimados por meio de medidas calorimétricas diretas (OLIVEIRA; MELO JR; AIROLDI, 2013) ou pelo ajuste dos dados experimentais obtidos com o estudo de isotermas em diferentes temperaturas, tais parâmetros são referentes à adesão de uma quantidade específica de adsorvato na superfície do adsorvente, estando todos os componentes em seu estado padrão (ATKINS; DE PAULA, 2011).

As mudanças observadas na entropia do sistema revelam informações importantes sobre a desordem do processo na interface formada entre a superfície sólida do adsorvente e a solução; já as variações de entalpia evidenciam as alterações de energia de interação que ocorreram no decorrer da adsorção; enquanto que as modificações na energia livre de Gibbs dão indícios sobre a espontaneidade do processo (HARRACHE et al., 2019). Além disso, a análise termodinâmica permite ainda a comparação de valores de capacidades de adsorção para diferentes temperaturas (TONG; MAYER; MCNAMARA, 2019).

Os parâmetros termodinâmicos citados podem ser relacionados por meio das Equações 15 e 16, sendo a primeira, resultado da combinação das três Leis da Termodinâmica, e a segunda, conhecida como a equação de Van't Hoff:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Equação 15})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (\text{Equação 16})$$

Combinando-se as Equações 15 e 16, tem-se a Equação 17:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Equação 17})$$

em que T é a temperatura do sistema e R é a constante dos gases ideais.

3.5. DESSORÇÃO

A fim de tornar a adsorção um processo cíclico, é necessária, além da etapa adsorvativa, a dessorção dos componentes retidos na superfície do adsorvente (PEREIRA, 2015). Tendo como objetivos principais o reestabelecimento da capacidade adsorvativa do material adsorvente e a recuperação dos compostos adsorvidos. Assim, a etapa de regeneração tem importância crucial na avaliação da viabilidade do processo adsorvativo, na qual são fatores relevantes o custo e a eficiência da regeneração (SUZUKI, 1989). Além dos fins de reutilização dos materiais, a etapa de dessorção pode ser aplicada quando adsorvatos tóxicos são empregados, fazendo com que a fase adsorvida seja classificada como resíduo perigoso, este que requer tratamento especial para ser descartado adequadamente (SHEINTUCH; MATATOV-MEYTAL, 1999).

No decorrer dos anos, devido aos objetivos específicos de cada processo de adsorção, diversos métodos de dessorção foram desenvolvidos. Anisuzzaman *et al.* (2014) apresentaram uma classificação das metodologias utilizadas de acordo com as condições às quais o sistema adsorvido é submetido, sendo elas divididas em regenerações térmica, extrativa e reativa. A regeneração térmica é baseada no fornecimento de calor à fase adsorvida, estimulando a separação entre adsorvato e adsorvente, seja pelo enfraquecimento das interações existentes entre eles, seja pela decomposição do material adsorvido; no entanto, as altas temperaturas utilizadas podem reduzir a área específica e capacidade de adsorção do sólido adsorvente (HARRIOTT; CHENG, 1988). A regeneração extrativa envolve o uso de um fluido (solvente para fase líquida e gás de arraste para fase gasosa) que apresente afinidade com o adsorvato, a fim de removê-lo da superfície do adsorvente, englobando os princípios da transferência de massa. Apesar dos danos causados aos componentes do sistema serem de menor grau, essa técnica pode se tornar de alto custo e acarretar em prejuízos ambientais em razão da possibilidade de o sistema requerer tratamentos adicionais para recuperar o solvente empregado. Já a regeneração reativa baseia-se na utilização de processos químicos, microbianos ou eletroquímicos para alterar a estrutura do adsorvato, convertendo-o em compostos com menor afinidade pelo adsorvente, favorecendo a dessorção (SHEINTUCH; MATATOV-MEYTAL, 1999).

A seleção do método de regeneração apropriado depende dos objetivos específicos de cada estudo e das características do mecanismo de adsorção, tais como tipo, natureza e força das interações estabelecidas entre adsorvente e adsorvato (PRADO; RAO; DE KLERK, 2016); além da porosidade dos materiais e da quantidade (razão fluido/sólido) e natureza do fluido de

recuperação empregado (LOPES, 2014). A escolha da técnica dessortiva adequada influencia tanto no tempo quanto no custo de regeneração.

Para a dessorção de componentes nitrogenados retidos na superfície de adsorventes utilizados nos processos de desnitrogenação de óleos combustíveis, a regeneração extrativa, com o uso de solventes, é o método mais aplicado por apresentar os resultados mais satisfatórios (PEREIRA, 2015). Sano *et al.* (2004) estudaram a recuperação do carvão ativado, utilizado na remoção de compostos de nitrogênio e enxofre de gasóleo leve, em leito fixo, empregando o tolueno como solvente a 80 °C. Os autores obtiveram até o terceiro ciclo de regeneração, curvas de ruptura com características próximas da apresentada pelo carvão virgem. Almarri, Ma e Song (2009) avaliaram a regeneração do carvão ativado empregado na dessulfurização e desnitrogenação de uma amostra de óleo diesel sintético, em leito fixo, por meio da extração com tolueno na proporção 15:1 (m/m, em relação ao carvão), com reestabelecimento do desempenho inicial do adsorvente. Koriakin, Ponvel e Lee (2010) propuseram a recuperação da capacidade adsortiva de materiais à base de sílica, utilizados na retenção de compostos nitrogenados e sulfurados de um modelo de produto da hidrodessulfurização, empregando dois tipos de solventes, um apolar (tolueno) e outro polar (metilisobutilcetona), em duas temperaturas diferentes, 15 e 45 °C, obtendo alta eficiência de regeneração para ambos os solventes, sendo a influência da temperatura dependente do tipo de solvente empregado. Han, Lin e Zheng (2014) compararam o uso de três técnicas para a recuperação de carvão ativado empregado na adsorção de compostos de nitrogênio e enxofre de uma amostra de óleo diesel: regeneração térmica, banho de ultrassom em dimetilformamida (DMF) e regeneração extrativa com o uso de DMF e tolueno. O processo de extração foi o mais efetivo na dessorção dos componentes retidos no adsorvente.

Porém, quando se trata de mecanismos que envolvem a quimiossorção de nitrogenados, geralmente é requerido um método de regeneração reativa para a recuperação do desempenho dos materiais adsorventes: comumente são usados ácidos fortes para a reação com compostos de nitrogênio básicos ou a oxidação completa dos componentes adsorvidos com ar a altas temperaturas (PRADO; RAO; DE KLERK, 2016).

A avaliação dos resultados obtidos com os processos dessortivos pode ser feita por meio do cálculo de variáveis quantitativas, como eficiência de dessorção ($\%_{\text{dessorção}}$), expressa em termos de porcentagem, definida pela Equação 18 (DANESHVAR *et al.*, 2017):

$$\%_{\text{dessorção}} = \frac{q_{e, des}}{q_e} \times 100\% \quad (\text{Equação 18})$$

Sendo que, a quantidade de adsorvato desorvida do material adsorvente saturado, no equilíbrio ($q_{e, des}$), pode ser calculada por meio da Equação 19:

$$q_{e, des} = \frac{C_d V_{dil}}{M_s} \quad (\text{Equação 19})$$

em que C_d é a concentração da solução ao final da dessorção ($\mu\text{g.mL}^{-1}$); V_{dil} , o volume de diluente utilizado (mL); M_s , a massa de adsorvente saturado empregado (mg).

Vale ressaltar que a técnica de dessorção pode ser promissora na recuperação de petroporfirinas, já que possuem alto valor agregado. No entanto, ainda é pouco explorada na literatura.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

4.1.1. Adsorvatos

Inicialmente, foram realizados os estudos de adsorção e dessorção empregando como adsorvato a 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirina de níquel II (Ni-OEP) sintética, adquirida da Sigma Aldrich, com estrutura semelhante à da etioporfirina de níquel (Ni-ETIO), conforme pode ser observado na Figura 16.

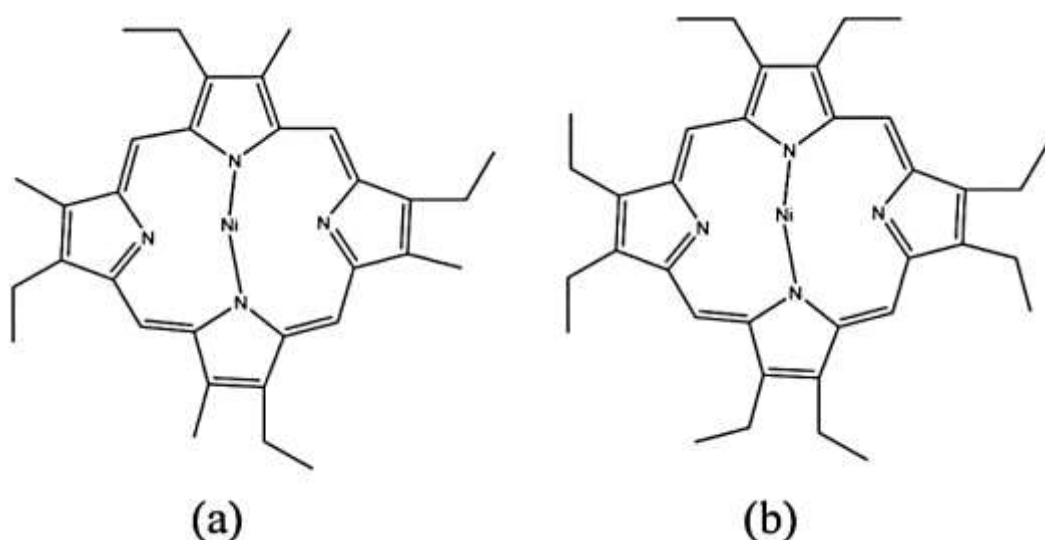


Figura 16 - Fórmulas estruturais das porfirinas Ni-ETIO (a) e Ni-OEP (b).

Fonte: CHEN *et al.*, 2017a.

Visando comparar os desempenhos de amostras sintéticas e reais nos processos, foram também empregadas como adsorvato, frações de óleo extraído de amostras de folhelhos betuminosos pretos. As mesmas foram coletadas na região de domínio da empresa Calcário Rio Verde LTDA, localizada sobre a Formação Irati, sendo o local de amostragem apresentado na Figura 17.



Figura 17 - Vista lateral da cava da Formação Irati, à esquerda, e detalhe do afloramento dos folhelhos preto, cinza e verde (no topo), à direita.

Fonte: Fotografias disponibilizadas pela Prof^a. Dr^a. Fernanda Maciel Canile, vice-coordenadora do curso de Geologia - UFG.

As concentrações das soluções residuais de porfírina após os processos de adsorção e dessorção foram determinadas usando um espectrofotômetro ultravioleta-visível (BEL Photonics 1105).

4.1.2. Adsorventes

Devido às propriedades adsorventes já mencionadas, foram avaliados os empregos de quatro tipos de adsorventes: grafite (Sigma Aldrich), grafite parcialmente oxidado e carvão ativado de casca de dendê (*Elaies guineenses*) (fornecido pela Bahiacarbon Agroindustrial LTDA); na forma de partículas de diâmetro inferior a 150 μm .

Os adsorventes foram previamente caracterizados por difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) e espectroscopia de infravermelho (IV). A análise de DRX foi realizada em um difratômetro Shimadzu DRX-6000 com uma fonte de cobre, a 40 kV e 20 mA. As medições foram realizadas em uma faixa de 2θ de 5 a 80 graus, com passo de 0,02 graus. As áreas específicas e a porosidade dos adsorventes foram analisadas por meio da adsorção e dessorção de N_2 , a 77 K, utilizando o equipamento ASAP 2020 Plus 1.03 (Micromeristic), na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 10^{-3} a 1. Os valores de área específica foram determinados por meio da técnica multiponto Brunauer - Emmett - Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938); os volumes totais de poro por meio dos valores de volume totais de um único ponto, em $P/P_0 = 0,98$, enquanto os volumes de microporos foram determinados pelo método t-plot (LIPPENS E DE BOER, 1965); os diâmetros médios dos poros

foram obtidos por meio do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes foram analisados por meio da análise IV, realizada em espectrofotômetro PerkinElmer (modelo Spectrum 400), na faixa de comprimento de onda de 4000 a 450 cm^{-1} .

4.1.3. Solventes

Para a solução inicial, na qual o adsorvato está presente, foram empregados como solventes, o tolueno (Bio-Grade, 99,9% HPLC) e o clorofórmio (Isofar, 99,8% P.A.). Como diluentes, utilizados nos processos dessortivos, foram avaliados os desempenhos de dois solventes: o clorofórmio e o diclorometano (TEDIA High Purity Solvents, 99,9% P.A.).

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Síntese do óxido de grafite

O procedimento de oxidação da grafite, esquematizado na Figura 18, foi baseado no método de Hummers modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; MARCANO *et al.*, 2010). Um volume de 100 mL de H_2SO_4 (Cinética Reagentes e Soluções, 97% P.A.) foi transferido para um bquer de 1 L e mantido em banho de gelo até que a sua temperatura fosse próxima de 0 °C. Após esse período de tempo em repouso, foram adicionados 4 g de grafite na forma de flocos (Sigma Aldrich), 2 g de NaNO_3 e 12 g de KMnO_4 (adição lenta, devido ao caráter exotérmico dessa reação) ao sistema, que foi submetido a agitação mecânica constante. A mistura foi aquecida a 308 K em uma chapa aquecedora (modelo SP-160, SP-Labor Equipamentos para Laboratórios), temperatura na qual foi mantida por 1 h. Em seguida, foi adicionado lentamente um volume de 116 mL de água deionizada ao sistema, produzindo uma reação extremamente exotérmica (temperatura próxima de 371 K), que permaneceu sob agitação por mais um período de 15 min. Posteriormente, 560 mL de água deionizada e 20 mL de H_2O_2 (Isofar, 30%) foram adicionados ao sistema, que foi submetido a sucessivas lavagens com água deionizada, com o uso da centrifugação (centrífuga modelo 3-30KS, Sigma), até que o pH do meio atingisse valor próximo do pH do solvente de lavagem (~ 5,5). O material foi filtrado sob vácuo e seco em estufa a 80 °C, durante um intervalo de tempo de 24 h, depois do qual foi moído e peneirado (peneira Bertel com abertura de 100 mesh). As partículas com diâmetro inferior a esse valor (150 μm) foram submetidas às análises de difração de raios-X e,

posteriormente, foram testadas como material adsorvente para a remoção de moléculas de Ni-OEP presentes em solução.

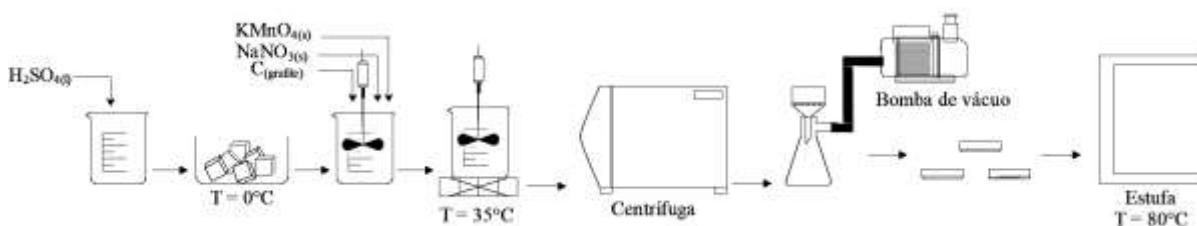


Figura 18 - Esquema do processo de síntese do óxido de grafite.

4.2.2. Curva de calibração

Primeiramente, foram preparadas soluções padrões de Ni-OEP, de concentração $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$, utilizando os solventes tolueno, clorofórmio e diclorometano. A seleção da concentração foi baseada em um estudo de solubilidade anterior, em que foram utilizados valores próximos ao escolhido para soluções de Ni-OEP nos solventes selecionados (FREEMAN; SWAHN; HAMBRIGHT, 1990). A partir das soluções padrões, foram preparadas soluções de concentrações de 1 a $6 \mu\text{g.mL}^{-1}$, em balões volumétricos de 10 mL, para a obtenção da curva de calibração utilizando o espectrofotômetro UV-Vis.

As soluções de $2 \mu\text{g.mL}^{-1}$, para os três solventes, foram utilizadas para a varredura espectral. Após o reconhecimento dos comprimentos de onda correspondentes às bandas de Soret e Q (α e β), as soluções de concentrações conhecidas (1 a $6 \mu\text{g.mL}^{-1}$) foram submetidas à análise no espectrofotômetro, cujos resultados de absorbância foram utilizados na construção das curvas de calibração da absorbância em função da concentração da solução. As curvas foram obtidas para as três bandas de absorção e para todos os valores de temperaturas estabelecidos no planejamento experimental, a fim de verificar se a mudança de temperatura provoca alterações estruturais na molécula de Ni-OEP.

4.2.3. Seleção do adsorvente

Foram realizados testes iniciais de adsorção e dessorção de diferentes adsorventes empregando como solvente o tolueno e diluente o clorofórmio, a fim de avaliar o desempenho e comportamento de materiais com superfícies características em ambos os processos.

4.2.3.1. Adsorção

Os primeiros testes de adsorção foram realizados em três sistemas: em cada um deles foi utilizado um volume de 10 mL de solução de Ni-OEP em tolueno, de concentração inicial (C_0) de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$, em contato com 5 mg de um dos adsorventes: grafite (G), grafite parcialmente oxidada (OG) e carvão ativado de casca de dendê (CAD); conforme esquematizado na Figura 19. Os três sistemas foram mantidos em uma incubadora (modelo TE-4200, TECNAL), sob velocidade de agitação de 120 rpm, a uma temperatura de 25°C , durante 24 h. Os tubos foram adaptados sobre frascos do tipo erlenmeyer, mantendo certa angulação de modo que a agitação fosse mais efetiva e o contato entre adsorvato e adsorvente maior. Todos os parâmetros foram escolhidos com base nos dados presentes no estudo desenvolvido por Chen *et al.* (2018).

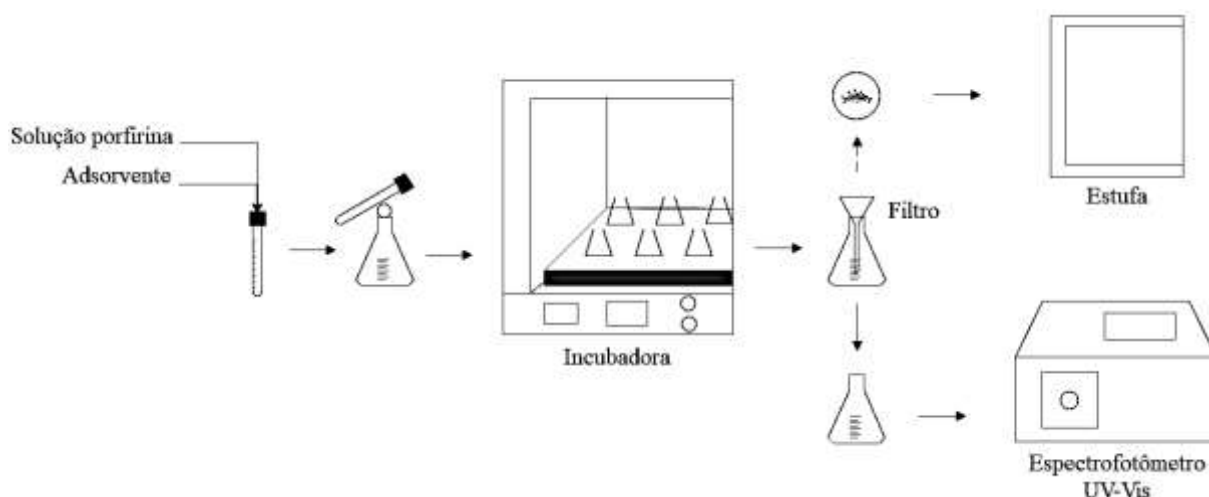


Figura 19 - Esquema dos processos de adsorção desenvolvidos inicialmente.

Após o tempo determinado, os sistemas foram filtrados e o material sólido (adsorvente impregnado com adsorvato) foi seco em estufa a 80°C , durante 24 h. A solução filtrada foi submetida a análise de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível, para a determinação de sua concentração, por meio da equação obtida com a curva de calibração. A quantidade retida de adsorvato por massa de adsorvente (q_e), foi calculada por meio da Equação 2.

4.2.3.2. Dessorção

Inicialmente, os processos de dessorção foram testados com os adsorventes saturados obtidos nos testes de adsorção. A massa de cada um deles, previamente secos, foi medida em balança analítica e colocada em contato com um volume de 5 mL de clorofórmio (volume de solvente menor que o da solução inicial). Estes foram mantidos em incubadora, sob velocidade de agitação de 120 rpm, a uma temperatura de 25 °C, durante 24 h, conforme esquematizado na Figura 20.

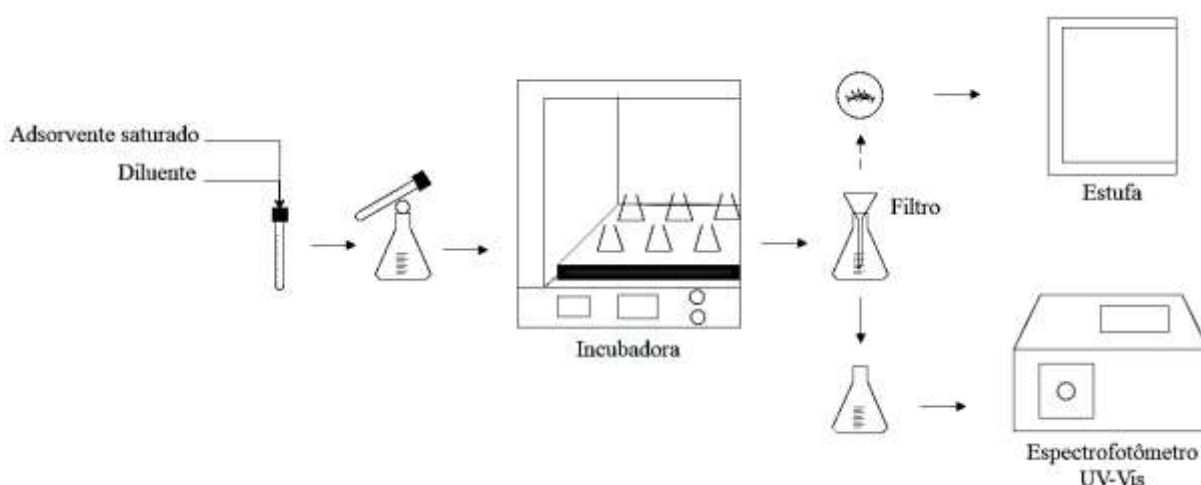


Figura 20 - Esquema dos testes de dessorção desenvolvidos inicialmente.

Após o tempo estabelecido, os sistemas foram filtrados: o material sólido foi seco em estufa a 80 °C, durante 24 h; enquanto a solução filtrada foi analisada em um espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível, para determinação de sua concentração, por meio da equação obtida com a curva de calibração, e posterior cálculo da porcentagem de dessorção, por meio da Equação 18.

4.2.4. Planejamento Experimental

Com o objetivo de avaliar e, posteriormente, maximizar o desempenho dos processos de adsorção e dessorção, foram elaborados dois tipos de planejamentos experimentais, um composto por variáveis qualitativas e o segundo, por quantitativas; permitindo a seleção dos parâmetros de processo que tornem os procedimentos mais eficientes, dadas as condições disponíveis. Em ambos os planejamentos, foram consideradas como variáveis dependentes a

quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e) e porcentagem de dessorção ($\%_{dessorção}$).

4.2.4.1. Planejamento Qualitativo

As variáveis qualitativas, consideradas no planejamento experimental, que podem influenciar tanto nos resultados do processo adsorativo quanto nos do dessortivo, foram: solvente e diluente. Os solventes considerados foram o tolueno e o clorofórmio; enquanto os diluentes avaliados foram o clorofórmio e o diclorometano, com níveis apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Níveis das variáveis qualitativas independentes.

Nível	Adsorvente	Diluente
1	Tolueno	Clorofórmio
2	Clorofórmio	Diclorometano

As condições experimentais fixas empregadas foram semelhantes às utilizadas no teste inicial de adsorção: volumes de 10 mL de solução Ni-OEP + solvente, de concentração inicial de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$, em contato com doses de 5 mg de CAD, foram submetidos a processos adsorativos com duração de 24 h, sob agitação constante de 120 rpm, a uma temperatura de 25 °C. Enquanto nos processos de dessorção, foram empregados volumes de 6 mL de diluente e massas iguais (1 mg), previamente medidas, de adsorvente saturado (seco em estufa a 80 °C durante 24 h), sistemas mantidos sob as mesmas condições da operação de adsorção.

Após o término de cada um dos procedimentos, as amostras foram analisadas e a quantidade de adsorvato retido por massa de adsorvente no equilíbrio (q_e), bem como a porcentagem de dessorção ($\%_{dessorção}$) foram obtidas.

4.2.4.2. Planejamento Quantitativo

Considerando as duas variáveis de avaliação dos desempenhos dos processos adsorativos e dessortivos, q_e e $\%_{dessorção}$, foram realizados dois delineamentos experimentais quantitativos: o primeiro considerando como variável dependente a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio e o segundo considerando a porcentagem de adsorvato dessorvido do adsorvente saturado.

As variáveis quantitativas independentes, relevantes para os processos de adsorção e dessorção, consideradas nos planejamentos experimentais, foram temperatura e razão sólido/líquido (S/L – relação entre a massa de adsorvente e volume de solução ou diluente empregados).

Na forma codificada, as variáveis $T_{adsorção}$, $(S/L)_{adsorção}$, $T_{dessorção}$ e $(S/L)_{dessorção}$ assumiram as denominações x_1 , x_2 , x_3 e x_4 , respectivamente.

4.2.4.2.1. Planejamento Quantitativo 2.1.10

Dado que a adsorção é um processo completamente independente da dessorção, ela foi avaliada de forma isolada por meio do cálculo das capacidades de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e), utilizando a Equação 2, para diferentes condições estabelecidas para a temperatura ($T_{adsorção}$) e para a razão sólido/líquido de adsorção ($(S/L)_{adsorção}$), em um primeiro planejamento experimental quantitativo.

Como trata-se de duas variáveis independentes relevantes para o processo, foi realizado um delineamento do tipo composto central, com quatro pontos axiais (considerando o α de ortogonalidade - $\pm 1,078$) e dois pontos centrais, totalizando 10 experimentos.

Os limites de condições escolhidas para cada uma dessas variáveis, apresentadas na Tabela 7, foram selecionados conforme os critérios: $T_{adsorção}$, entre 20 (temperatura média utilizada no estudo de Chen *et al.*, 2018)) e 60 °C (temperatura limite do equipamento); $(S/L)_{adsorção}$, entre 0,5 e 2 mg.mL⁻¹ (limite superior empregado por Chen *et al.* (2018)).

Tabela 7 - Níveis das variáveis quantitativas independentes do planejamento 2.1.10.

Nível	$T_{adsorção}$ (°C)	$(S/L)_{adsorção}$ (mg.mL ⁻¹)
-1,078	20,6	0,50
-1	22,0	0,55
0	40,0	1,25
1	58,0	1,95
+1,078	59,4	2,00

Como condições experimentais fixas, foram utilizados volumes de 5 mL de solução de Ni-OEP, de concentração inicial de 8 µg.mL⁻¹, submetidos a processos adsorptivos com duração de 24 h, sob agitação constante de 120 rpm. Os valores de massa de adsorvente e temperatura de adsorção foram variados conforme o experimento.

Os resultados dos experimentos foram analisados por meio do software STATISTICA (considerando os efeitos lineares, quadráticos e cruzados entre as variáveis). Foram obtidas informações quanto aos efeitos significativos para os processos adsorptivos, bem como as superfícies respostas, que representam o comportamento da variável dependente com a variação das independentes, permitindo a obtenção da equação de ajuste capaz de descrever adequadamente esse comportamento da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) em função das variáveis significativas, para as condições estabelecidas.

4.2.4.2.2. Planejamento Quantitativo 4.1.26

Como a dessorção é um processo dependente da adsorção, visto que esta é condição para a ocorrência daquela, a variável de avaliação do processo dessortivo depende tanto dos parâmetros empregados na dessorção quanto no processo que a antecede, a adsorção. Sendo assim, um segundo planejamento experimental quantitativo foi realizado, para a avaliação do processo dessortivo, por meio do cálculo das porcentagens de remoção do adsorvato da superfície do adsorvente ($\%_{dessorção}$), utilizando a Equação 18, para as diferentes condições selecionadas para as temperaturas de adsorção ($T_{adsorção}$) e dessorção ($T_{dessorção}$) e para as razões sólido/líquido de adsorção ($(S/L)_{adsorção}$) e dessorção ($(S/L)_{dessorção}$).

Como trata-se de quatro variáveis independentes relevantes para o processo, foi realizado um delineamento do tipo composto central, com oito pontos axiais (considerando o α de ortogonalidade $\pm 1,483$) e dois pontos centrais, totalizando 26 experimentos.

As faixas de condições escolhidas para cada uma das variáveis, apresentadas na Tabela 8, foram selecionadas de acordo com os critérios: mesmos limites para os parâmetros de adsorção empregados no planejamento quantitativo 2.1.10; $T_{dessorção}$, entre 20 (mesmo critério da $T_{adsorção}$) e 50 °C (valor próximo à temperatura de ebulição do clorofórmio – 61,2 °C); $(S/L)_{dessorção}$, entre 0,2 e 0,5 mg.mL⁻¹ (limites empregados no estudo de Daneshvar *et al.*, 2017).

Tabela 8 - Níveis das variáveis quantitativas independentes do planejamento 4.1.26.

Nível	$T_{adsorção}$ (°C)	$(S/L)_{adsorção}$ (mg.mL ⁻¹)	$T_{dessorção}$ (°C)	$(S/L)_{dessorção}$ (mg.mL ⁻¹)
-1,483	20,7	0,51	20,2	0,20
-1	27	0,75	25,0	0,25
0	40	1,25	35,0	0,35
1	53	1,75	45,0	0,45
+1,483	59,3	1,99	49,8	0,50

Como condições experimentais fixas, foram utilizados volumes de 10 mL de solução de Ni-OEP, de concentração inicial de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$, submetidos a processos adsorptivos com duração de 24 h, sob agitação constante de 120 rpm. Enquanto nos processos de dessorção, foram empregados volumes de 6 mL de diluente em sistemas mantidos sob agitação de 120 rpm, por 24 h. Os valores de massa de adsorvente, massa de adsorvente saturado, temperatura de adsorção e temperatura de dessorção foram variados conforme o experimento.

Os resultados do planejamento 4.1.26 também foram analisados por meio do software STATISTICA (considerando os efeitos lineares, quadráticos e cruzados entre as variáveis). Novamente foram obtidas informações quanto aos efeitos significativos para os processos dessorptivos, bem como as superfícies respostas, que representam o comportamento da variável dependente com a variação das independentes, e a equação de ajuste capaz de descrever de forma adequada como a porcentagem de dessorção ($\%_{\text{dessorção}}$) se comporta em função das variáveis significativas, para as condições selecionadas.

4.2.4.2.3. Otimização

As equações de ajuste obtidas com as análises estatísticas dos dados experimentais de ambos os planejamentos quantitativos foram utilizadas de forma combinada com o algoritmo de Evolução Diferencial (PRICE; STORN, 1995) para determinar as condições de temperatura e razão sólido/líquido de adsorção e dessorção que maximizam concomitantemente a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e) e a porcentagem de dessorção ($\%_{\text{dessorção}}$). Foi utilizado um código de otimização disponível no programa de simulação MATLAB 2020, baseado na metodologia empregada por Silva *et al.* (2015) em seu estudo, com alterações para adequação às condições e aos objetivos deste trabalho.

Para atender a essas especificidades de ambos os processos adsorção e dessorção e otimiza-los de modo simultâneo, foi empregado o método da soma ponderada, por meio do qual é possível a obtenção de um único ponto de solução. Nesse processo a otimização multiobjetivo é realizada por meio da aplicação de pesos as equações que modelam o processo, tais pesos são escolhidos, de acordo com as preferências do autor, a depender da relevância assumida para cada um dos processos (MARLER; ARORA, 2010). Neste trabalho, foi considerado que as variáveis resposta q_e e $\%_{\text{dessorção}}$ apresentam a mesma relevância no processo de otimização, ou seja, os pesos foram equivalentes, correspondentes a 50% para cada uma das variáveis.

Após a determinação das condições ótimas para os processos adsortivos e dessortivos, dentro das faixas selecionadas, elas foram aplicadas em novos procedimentos, para fins de validação do modelo: foi considerado um limite de tolerância de 10% para os resultados das variáveis dependentes.

4.2.5. Adsorção

Com a seleção, e posterior emprego, das condições de temperatura e razão sólido/líquido que maximizam os índices de eficiência dos processos adsortivos e dessortivos, foram obtidos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção, para estudo da influência do tempo e concentração da solução no desempenho do processo. A avaliação foi realizada por meio de parâmetros associados às equações de ajuste, que permitem, ainda, apontar possíveis características dos mecanismos de adsorção.

5.2.5.1. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção em batelada foi realizado por meio da análise das concentrações dos sistemas de adsorção, cujas condições foram selecionadas de acordo com os valores ótimos obtidos por meio do planejamento experimental, dentro dos limites definidos, em períodos de tempo preestabelecidos. Foram preparados sistemas adsortivos idênticos, cada um interrompido em um intervalo de tempo correspondente, estes definidos dentro de um período de 5 min a 1440 min (ou 24 h).

Como condições experimentais fixas, foram utilizados, em cada sistema de adsorção, volumes de 5 mL de solução de Ni-OEP, de concentração inicial de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$, mantidos sob agitação constante de 120 rpm. As demais variáveis, como temperatura de adsorção e dose de adsorvente, foram selecionadas de acordo com os resultados da otimização das equações de regressão obtidas a partir dos planejamentos experimentais quantitativos: foram empregadas aquelas que, dentro dos limites estabelecidos, maximizaram as medidas de desempenho dos processos adsortivos e dessortivos.

Ao final da coleta dos dados cinéticos, foi determinado o tempo de equilíbrio de adsorção, ou seja, o período necessário para que mudanças significativas na concentração das soluções não fossem mais observadas (foi considerado um limite de tolerância de 10%, em

relação à obtida no final das 24 horas – concentração de equilíbrio). As concentrações de cada amostra foram utilizadas no cálculo das quantidades de adsorvato retidas por unidade de massa de adsorvente em cada intervalo de tempo (q_t), por meio da Equação 1. Os valores de q_t foram graficados em função do tempo t , permitindo a avaliação dos ajustes aos modelos cinéticos de adsorção (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, equação de Elovich e modelo de difusão homogênea) e, conforme a adequabilidade, os parâmetros relacionados foram discutidos.

5.2.5.2. Isotermas de adsorção

A obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção foi baseada na análise de sistemas em diferentes concentrações iniciais (de 1 a 20 $\mu\text{g.mL}^{-1}$), durante tempo suficiente para atingir a saturação do adsorvente, ou seja, próximo ao tempo de equilíbrio, determinado após os ensaios de cinética. Foram utilizados volume de 5 mL de solução de Ni-OEP, mantidos sob agitação constante de 120 rpm. Enquanto as demais condições experimentais, temperatura de adsorção e dose de adsorvente, foram selecionadas de acordo com os resultados otimizados dos planejamentos experimentais quantitativos.

Após o cálculo das concentrações dos sistemas em equilíbrio (C_e), foram determinadas as quantidades de adsorvato retidas por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e), utilizando a Equação 2. Os valores resultantes de q_e (mg.g^{-1}) foram graficados em função da concentração C_e (mg.L^{-1}), permitindo a avaliação do comportamento dos dados, por meio de ajustes aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich e, conforme a adequabilidade dos ajustes, posterior cálculo dos parâmetros relacionados, que revelam informações importantes acerca das características do processo de adsorção em estudo.

5.2.5.3. Termodinâmica de adsorção

Para a estimativa dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, foram coletados dados de equilíbrio para os ensaios isotérmicos em batelada, nas temperaturas de 15 a 35 °C. As constantes de equilíbrio (K) correspondentes a cada uma das condições de temperatura foram determinadas por meio do ajuste linear dos pares de dados (q_e , $\ln(q_e/C_e)$). Os coeficientes lineares resultantes correspondem aos valores de K . Este, dentre outros métodos empregados

para a estimativa da constante de equilíbrio K , estão disponíveis na literatura (LIMA *et al.*, 2019).

Determinados os valores de constantes de equilíbrio, foram estimados os valores dos parâmetros ΔH^0_{ads} e ΔS^0_{ads} , por meio da comparação da equação de regressão obtida a partir do ajuste linear dos pares de dados (T^{-1} , $\ln(K)$) e a equação de Van't Hoff (Equação 17). Obtidos os valores de entalpia e entropia de adsorção, foram estimados os valores de ΔG^0_{ads} , correspondentes a cada temperatura empregada, por meio da equação de Gibbs-Helmholtz (Equação 15).

5.2.6. Regeneração do adsorvente

A capacidade de regeneração do adsorvente selecionado foi avaliada por meio da realização de processos consecutivos de adsorção e dessorção em batelada. As condições experimentais empregadas de temperatura e razão sólido/líquido, para ambos os processos, foram correspondentes às obtidas pelo processo de otimização.

As variáveis avaliadas a cada ciclo adsorção-dessorção foram $q_{e/des}$ e $\%remoção/dessorção$, a fim de ser analisado o desempenho do material adsorvente tanto na remoção da Ni-OEP presente em solução quanto na dessorção da metaloporfirina, mesmo após sucessivos empregos e tratamentos.

5.2.7. Adsorção e dessorção em mistura real de óleo

A mistura real de óleo foi obtida a partir de um procedimento de extração ultrassônica das amostras de folhelhos betuminosos pretos, coletadas da Formação Irati, segundo a metodologia de Van Berkel, Quirke e Filby (1989) modificada. Inicialmente, uma massa de 50 g de folhelhos foi lavada com água destilada (4 x 100 mL) e filtrada sob condições de vácuo. Após a lavagem, a amostra foi seca a temperatura ambiente e submetida à extração com 100 mL de tolueno em banho ultrassônico, a temperatura de 40 °C, durante 45 min. A mistura resultante foi filtrada a fim de obter um extrato líquido separado do betume, este que é insolúvel em tolueno.

A um volume de 50 mL do extrato obtido, foi adicionada uma massa de 0,4 mg de Ni-OEP, a fim de que, se em uma condição hipotética a concentração da petroporfirina nos extratos betuminosos fosse desprezível, teria-se concentração semelhante àquela empregada com a solução sintética de porfirina de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ou superior. Os processos de adsorção foram conduzidos de acordo com as condições experimentais obtidas no processo de otimização, com a solução formada após a adição do adsorvato (Ni-OEP) ao extrato. Os processos dessortivos também foram conduzidos de acordo com as condições otimizadas, tanto das variáveis quantitativas quanto das qualitativas.

As composições das amostras do extrato, do extrato com adição de Ni-OEP, do extrato pós-adsorção e da solução pós-dessorção foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas. Enquanto a varredura em espectrofotômetro UV-Vis foi realizada apenas para o extrato, a fim de verificar a possível interferência do espectro dos componentes extraídos do óleo no espectro da solução após os procedimentos de adsorção e dessorção.

As análises de espectrometria de massas foram realizadas no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LaCEM), da UFG, utilizando um equipamento FT-ICR MS 7T SolariX 2xR (Bruker Daltonics - Bremen, Alemanha) acoplado a uma fonte de ionização do tipo APPI. As amostras foram injetadas utilizando uma bomba seringa com um fluxo de $600 \mu\text{L.h}^{-1}$. 8 MW data sets foram adquiridos através do modo de magnitude, detecção 2ω , com uma faixa de detecção abrangendo m/z de 150-2000. Tipicamente, para cada amostra, adquiriu-se um total de 300 scans para obter espectros com excelentes valores de sinal/ruído. As condições gerais de análises por APPI estão dispostas na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9 - Parâmetros da análise FT-ICR MS das amostras, com fonte de ionização APPI.

Amostra	
Concentração (mg.mL ⁻¹)	0,50
Fonte	
Taxa de fluxo (μL.h ⁻¹)	500
Voltagem do capilar (kV)	4,0
End Plate Offset (V)	-500
Fonte de gás nebulizador (bar)	2,0
Temperatura do gás da fonte de íons (°C)	400
Taxa de fluxo do gás de secagem (L.min ⁻¹)	4,0
Temperatura do gás de secagem (°C)	200
Saída do capilar (V)	200
Placa defletora (V)	220
Funnel 1 (V)	150
Skimmer (V)	45
Funnel RF Amplitude (Vpp)	140
Tempo de acumulação de íons (s)	0,010
Colisão	
Amplitude RF de colisão (Vpp)	1600
Ótica de transferência APPI(+)	
Tempo de vôo (ms)	0,800
Frequência (MHz)	4

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X obtidos para os materiais adsorventes são mostrados na Figura 21. A formação do óxido de grafite (OG), a partir da grafite (G), é confirmada pela presença do pico largo em 2θ próximo de $10,34^\circ$, correspondendo ao plano (001) (ASGAR *et al.*, 2018). Os picos característicos da grafite em 2θ próximo de $26,55^\circ$ (FARIA *et al.*, 2017), correspondentes ao plano (002), são evidenciados nos espectros dos três materiais, sugerindo a presença de uma estrutura carbônica basal semelhante à estrutura gráfitica, com carbonos de hibridização sp^2 comum a todos eles, além de material gráfitico residual no OG (PRADO, RAO e DE KLERK, 2016). A ocorrência do outro pico no padrão de DRX do material sintetizado (OG) em menor ângulo de difração, sugere a presença de camadas com maiores distâncias interplanares na estrutura do óxido de grafite, em relação à grafite ($d_{002} = 0,335$ nm), de acordo com a Lei de Bragg (KHAN *et al.*, 2020). O aumento da distância interplanar pode ser decorrente da inserção de grupos funcionais na estrutura gráfitica pós-síntese (SWAIN; BAHADUR, 2014), sugerindo a tendência de formação de monocamadas.

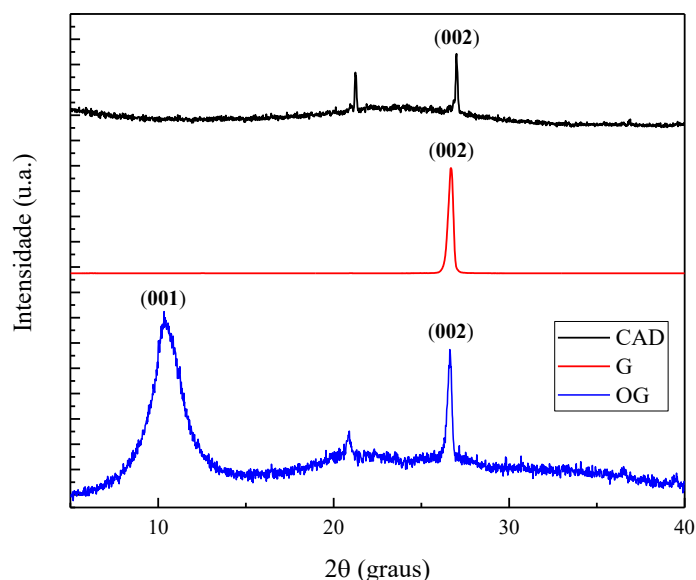


Figura 21 – Difratograma obtido a partir da análise de DRX para os materiais CAD, G e OG.

5.1.2. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes foram identificados por meio dos espectros de infravermelho, apresentados na Figura 22, avaliados de acordo com a correspondência das bandas apontada no trabalho de ZHAO *et al.* (2019).

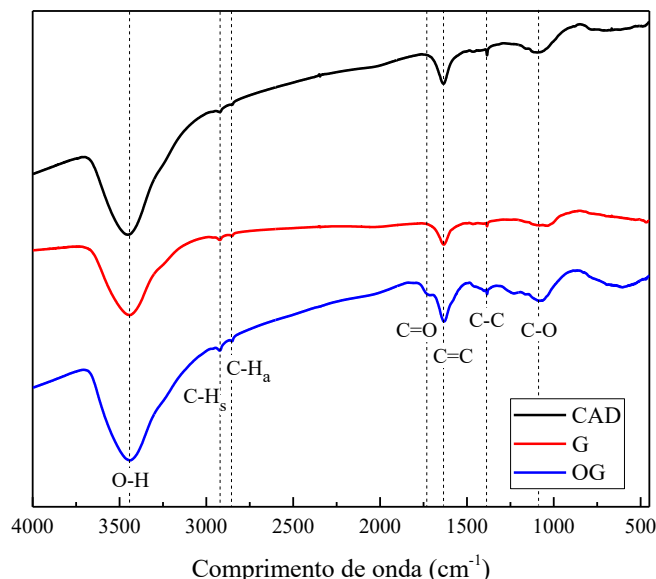


Figura 22 – Espectro de infravermelho para os materiais CAD, G e OG.

A constituição da estrutura básica dos materiais é revelada pela presença de bandas comuns aos três espectros em comprimentos de onda próximos a 1632 cm^{-1} , características de estiramentos $\text{C}=\text{C}$. Ligações simples entre carbonos, $\text{C}-\text{C}$, identificadas por bandas em 1384 cm^{-1} , podem estar associadas à presença de ramificações no esqueleto carbônico, principalmente nos materiais CAD e OG. Nestes materiais funcionalizados, bandas próximas a 1090 cm^{-1} , características das ligações $\text{C}-\text{O}$, também são evidentes, sugerindo a presença de grupos epóxi em suas superfícies. Grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$), identificados por bandas próximas a 1725 cm^{-1} , podem indicar a presença de grupos funcionais carboxílicos ou aldeídicos na estrutura OG sintetizada. As bandas em 3445 cm^{-1} , comuns aos três espectros, são características de grupos do tipo hidroxila ($\text{O}-\text{H}$), indicando a possível presença de umidade nos materiais ou álcoois nas estruturas funcionalizadas (CAD e OG).

5.1.3. Adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2)

A caracterização das superfícies dos materiais adsorventes, quanto à extensão da área específica e tamanho e volume de poros, foi obtida por meio da adsorção e dessorção de N_2 . Os

valores obtidos para área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros são mostrados na Tabela 10, enquanto as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ são ilustradas na Figura 23. Maiores valores de área específica, volume total de poros e microporos foram obtidos para o carvão ativado, em relação a materiais grafiticos. Considerando os parâmetros estabelecidos pela IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), quanto ao diâmetro dos poros e formato das isotermas e histereses, o CAD pode ser caracterizado como um adsorvente predominantemente microporoso, enquanto G e OG apresentam maior distribuição de mesoporos em sua superfície. A contribuição do volume de microporos do CAD, em relação ao seu volume total de poros, aproxima-se de 70%.

Tabela 10 - Valores de área específica, volume específico de poros e microporos e diâmetro médio de poros obtidos para os materiais adsorventes.

Adsorvente	Área Total de Poros (m².g⁻¹)	Volume Total de Poros (cm³.g⁻¹)	Volume de Microporos (cm³.g⁻¹)	Diâmetro médio de Poros (nm)
CAD	545,45	0,326	0,224	2,39
G	2,04	0,015	3,44x10 ⁻⁴	28,75
OG	3,68	0,025	4,97x10 ⁻⁴	27,51

De forma geral, os microporos são sítios de adsorção mais favoráveis à formação de interações adsorvato-adsorvente, quando os tamanhos de moléculas de adsorvato e de poros do adsorvente são compatíveis (LIU *et al.*, 2012 e 2020). Considerando que as moléculas de Ni-OEP, de área superficial estimada de 26,7 Å (PUBCHEM, 2019), tenham as medidas de duas de suas dimensões de valores aproximados (~ 5,17 Å), é possível supor que ocorra a difusão das moléculas de adsorvato nos microporos dos materiais adsorventes.

Em razão da predominância de microporos na superfície porosa do CAD, pode-se pressupor que o emprego do carvão ativado está associado aos maiores resultados de capacidade de adsorção, em relação ao uso dos demais adsorventes.

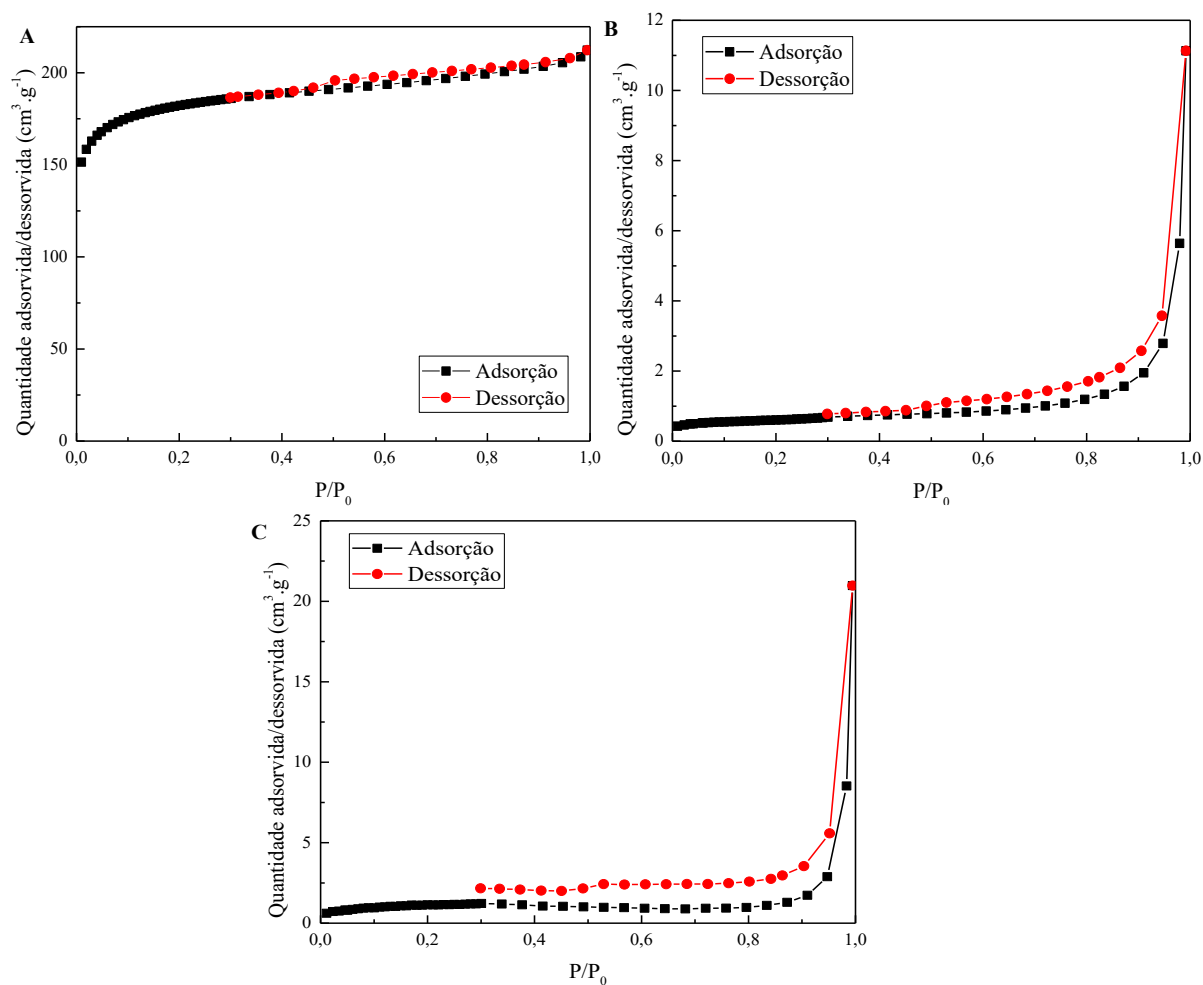


Figura 23 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , obtidas a 77 K, para CAD (A), G (B) e OG (C).

5.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na Figura 24, são apresentados os espectros de varredura obtidos para as soluções de Ni-OEP, de concentração $2 \mu g \cdot mL^{-1}$, para os diferentes solventes e para as diferentes temperaturas empregadas no planejamento experimental.

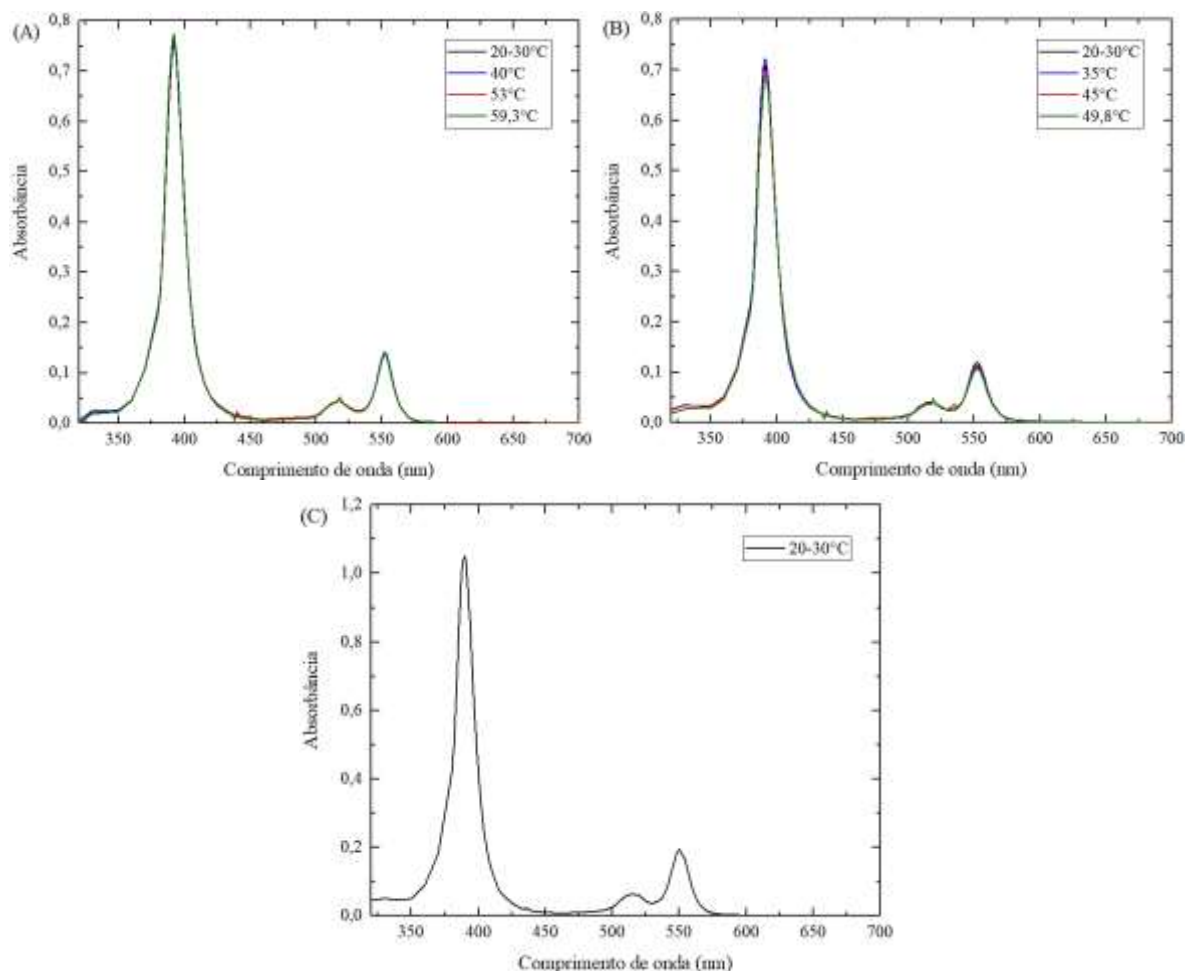


Figura 24 - Espectro de varredura para a solução de Ni-OEP em (A) tolueno, (B) clorofórmio e (C) diclorometano, em diferentes temperaturas.

Por meio dos espectros, foram identificados os comprimentos de onda λ_{Soret} , λ_{β} e λ_{α} , correspondentes às bandas de Soret, β e α , respectivamente, características de uma porfirina metálica, diferenciando-se de porfirinas de base livre pelo número reduzido de bandas Q (PEREIRA, 2004). Para o tolueno (Figura 24A), elas foram identificadas nos comprimentos 392 nm, 518 nm e 552 nm; para o clorofórmio (Figura 24B), em 391 nm, 519 nm e 552 nm; e para o diclorometano (Figura 24C), em 390 nm, 516 nm e 550 nm, nessa ordem. Estes resultados evidenciam que, para uma mesma espécie tetrapirrólica metalada, as bandas de absorção podem estar situadas em comprimentos de onda diferentes, mesmo que próximos, quando solubilizada em solventes distintos, devido à possibilidade de o átomo metálico central sofrer coordenação com as moléculas de solvente, diferentemente das porfirinas de base livre, estruturalmente mais estáveis (OLIVEIRA, 2011). Esses desvios, pouco significativos, podem ser causados devido às interações soluto/solvente, sendo conhecidos por efeito solvatocrômico ou solvatocromismo, e tendo intensidade proporcional à polaridade do solvente. Nesse caso, a polaridade é crescente na ordem dos solventes: tolueno, clorofórmio e diclorometano

(REICHARDT, 1994). Dessa forma, os maiores efeitos estão associados ao emprego do diclorometano: um $\Delta\lambda_{Soret}$ de 4 nm foi observado entre a solução com a octaetilporfirina metalada ($\lambda_{Soret} = 390$ nm), material de estudo deste trabalho, e a solução com a octaetilporfirina de base livre ($\lambda_{Soret} = 394$ nm), material de estudo de Perng e Bocian (1992).

Como as diferenças observadas quanto à posição das bandas são mínimas, pode-se considerar que a molécula porfirínica não sofreu modificações significativas quanto à conformação estrutural e transição eletrônica na presença desses solventes orgânicos. Foi mantido o comportamento de absorção/emissão característico de sua coloração púrpura: absorção (banda de Soret) na faixa de 380 a 440 nm e emissão (bandas Q) na faixa de 500 a 560 nm (OLIVEIRA, 2011).

Quanto à intensidade, a banda de Soret destaca-se sobre as demais, aspecto inerente a todos os compostos porfirínicos que apresentam um núcleo completamente conjugado. Tal fato deve-se aos seus maiores valores de coeficiente de absorvidade molar nessa região, caracterizando-as como mais energéticas e menos sensíveis a alterações quando comparadas às bandas Q (GOUTERMAN, 1961).

Pouco dependente do solvente empregado, em questão de desvios nas bandas de absorção e emissão (ZHU *et al.*, 2009), possivelmente em razão do baixo momento dipolar característico das porfirinas (PEREIRA, 2004), a porfirina de níquel também apresentou espectros semelhantes para as diferentes temperaturas às quais foi submetida. Esse comportamento evidencia pouca influência dessa variável nas propriedades eletrônicas da molécula, que sofrem alterações mais significativas em maiores temperaturas. Cruzeiro (2014) relatou modificações significativas em variações de temperatura próximas de 300 °C, sendo as bandas Q as mais sensíveis a essas mudanças. Apesar disso, as diferenças observadas para os diversos valores de temperatura empregados não foram negligenciadas para fins de cálculo, podendo ser verificadas pelas diferentes curvas de calibração obtidas para as três bandas características identificadas no espectro de varredura da porfirina para cada um dos solventes, dispostas nas Figuras 25 a 27.

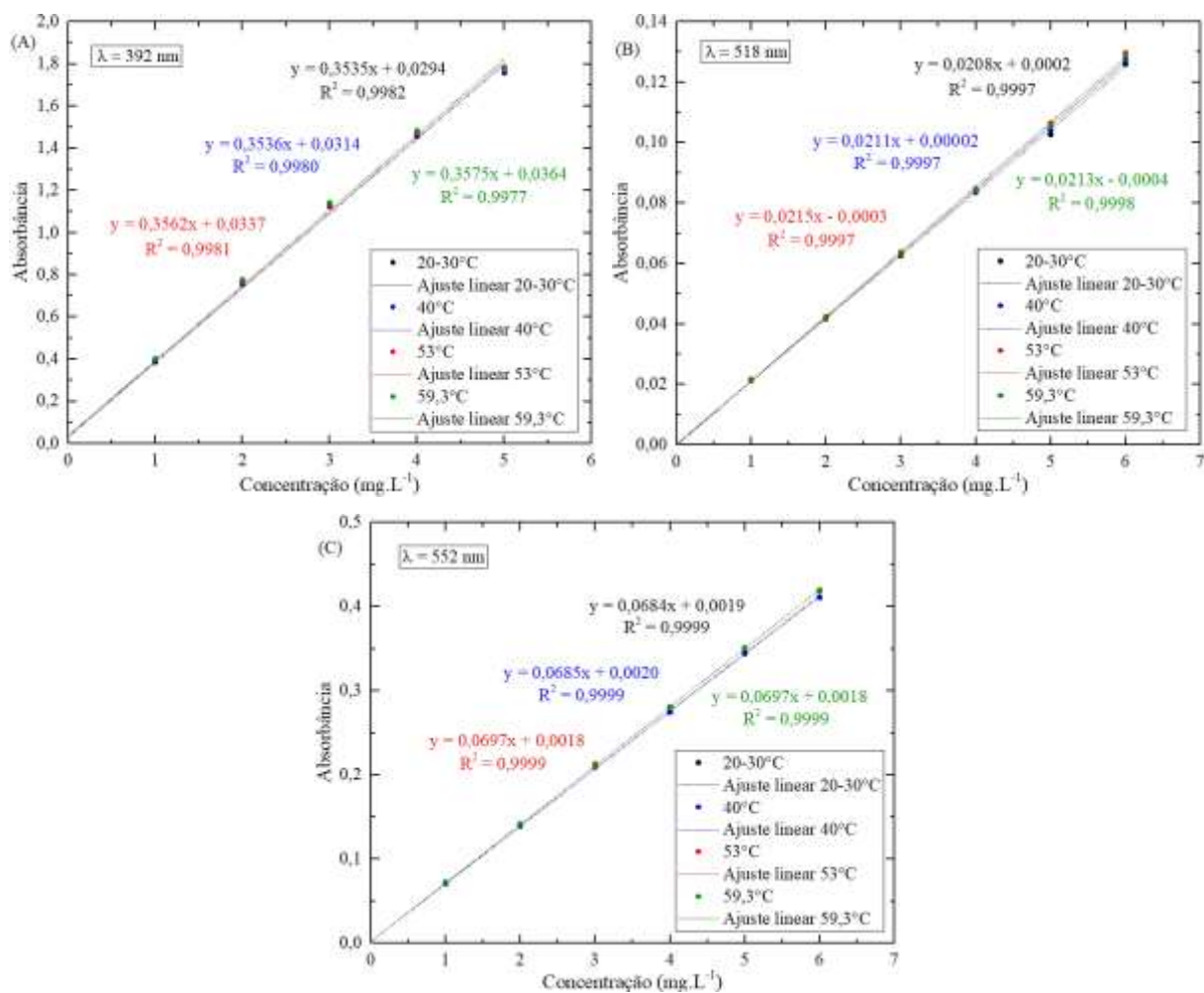
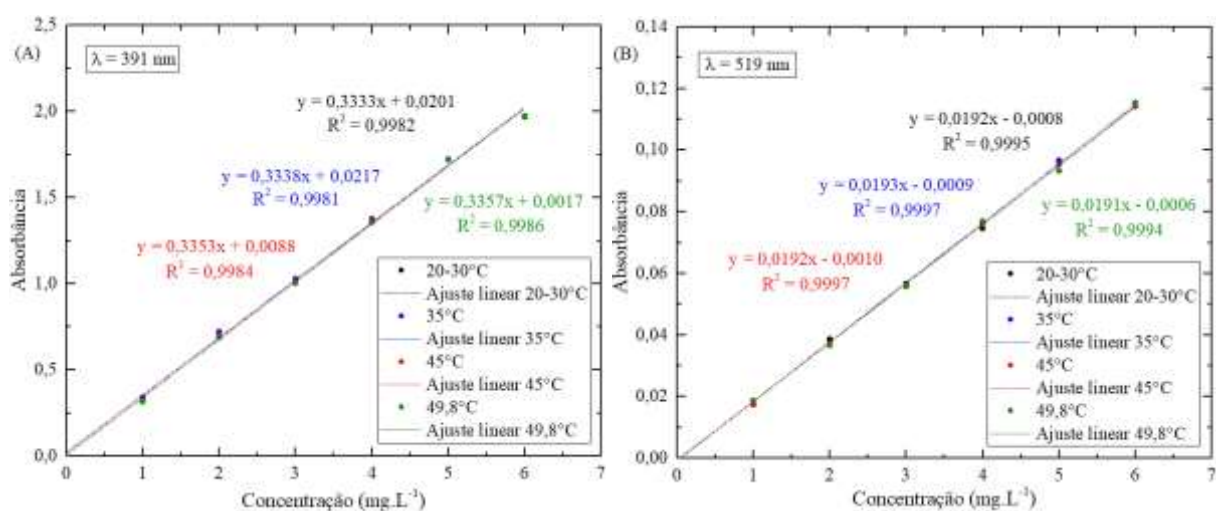


Figura 25 - Curva de calibração para a solução de Ni-OEP em tolueno em (A) $\lambda_{\text{Soret}} = 392 \text{ nm}$, (B) $\lambda_{\beta} = 518 \text{ nm}$ e (C) $\lambda_{\alpha} = 552 \text{ nm}$.



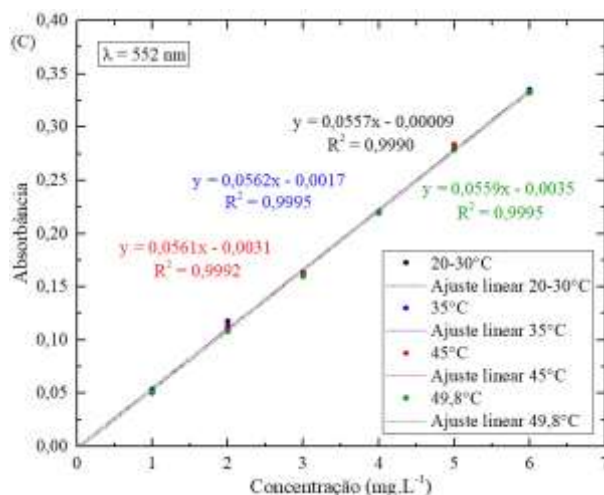


Figura 26 - Curva de calibração para a solução de Ni-OEP em clorofórmio em (A) $\lambda_{\text{Soret}} = 391 \text{ nm}$, (B) $\lambda_{\beta} = 519 \text{ nm}$ e (C) $\lambda_{\alpha} = 552 \text{ nm}$.

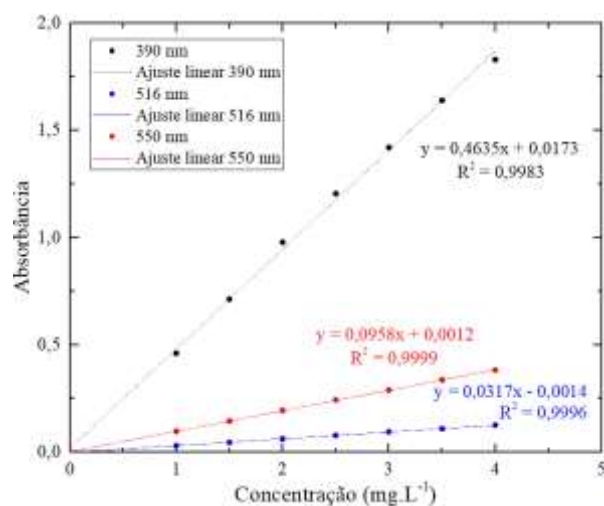


Figura 27 - Curva de calibração para a solução de Ni-OEP em diclorometano em $\lambda_{\text{Soret}} = 390 \text{ nm}$ (preto), $\lambda_{\beta} = 516 \text{ nm}$ (preto) e $\lambda_{\alpha} = 550 \text{ nm}$ (preto), correspondente à faixa de 20 a 30 °C.

5.3. SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Os testes iniciais, tanto de adsorção quanto de dessorção, realizados com os diferentes materiais adsorventes, empregando o tolueno e o clorofórmio como solvente e diluente, nessa respectiva ordem, foram avaliados de acordo com os valores calculados para a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e porcentagem de dessorção ($\%_{\text{dessorção}}$) para cada processo, dispostos na Tabela 11. O cálculo dos desvios-padrões foi baseado nos diferentes resultados de concentração calculados pelas equações das curvas de calibração obtidas para os comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção/emissão da solução de Ni-OEP em tolueno, para q_e , e em clorofórmio, para $\%_{\text{dessorção}}$.

Tabela 11 - Quantidades retidas, no equilíbrio (q_e), de Ni-OEP e porcentagem de dessorção (% $_{dessorção}$) calculadas para cada adsorvente utilizado nos testes iniciais, empregando o clorofórmio como diluente.

Adsorvente	q_e (mg.g ⁻¹)	% $_{dessorção}$ (%)
G	1,45 ± 0,04	50,53 ± 0,82
OG	1,91 ± 0,12	0
CAD	5,73 ± 0,10	30,86 ± 0,68

Os valores de q_e revelam a maior capacidade de adsorção do CAD (5,73 mg.g⁻¹), seguido pelo OG (1,91 mg.g⁻¹) e pelo G (1,45 mg.g⁻¹), para a adsorção da Ni-OEP presente inicialmente em tolueno. Esse resultado pode estar associado à química de superfície mais favorável desses materiais em relação à grafite (G), devido à presença de funcionalizações em suas estruturas e maiores valores de área específica, distribuição de microporos e distâncias interplanares. A funcionalização desses materiais é decorrente dos processos de ativação (MUSSATTO; ROBERTO, 2004; NOURI; HAGHSERESHT, 2004), para o CAD, e síntese (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), para o OG. Superfícies mais funcionalizadas (Figura 22) podem causar a formação de interações adsorvente-adsorvente mais específicas e intensas durante o processo de adsorção. O maior teor de grupos funcionais oxigenados na superfície do OG (BAIG *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2010; LERF *et al.*, 1998) pode ter sido um fator facilitador e limitante no processo de adsorção, justificando a proximidade dos valores da capacidade de adsorção em equilíbrio com a grafite. As interações ácido-base podem ter se formado entre as regiões funcionalizadas de caráter ácido do OG e as regiões nitrogenadas de caráter básico da porfirina de níquel. No entanto, esses grupos funcionais podem ter limitado o acesso das moléculas de Ni-OEP ao espaço intercamada do material oxidado (FENG *et al.*, 2015), prejudicando o estabelecimento de interações adsorvato-adsorvente.

Apesar do menor resultado da capacidade de adsorção, o uso de grafite (G) está associado a uma maior taxa de recuperação do Ni-OEP, atingindo valores de % $_{dessorção}$ próximos a 50%. Esse desempenho pode estar relacionado à presença de interações menos energéticas (GRUDEN-PAVLOVIĆ *et al.*, 2007), do tipo van der Waals, entre a superfície grafítica não-funcionalizada e a metaloporfirina, facilitando o processo de dessorção. Devido à presença de grupos funcionais ácidos (carboxílicos, epóxi e hidróxidos) na superfície do OG, interações intensas com as regiões básicas de nitrogênio do Ni-OEP, com características de quimissorção ou adsorção reativa, conforme já relatado para outros compostos aromáticos (BARROSO-BUJANS *et al.*, 2010), podem ter dificultado o processo de dessorção. A tendência das moléculas porfirínicas em formar agregados, por meio de empilhamentos do tipo π - π (RYTTING *et al.*, 2019; KUMOLO *et al.*, 2019), associada aos altos valores da área específica

do CAD, pode estar relacionada ao percentual significativo de dessorção obtido para o material, próximo a 31%. Esse valor é semelhante à contribuição do volume de meso e macroporos para a estrutura porosa do CAD, de aproximadamente 30%. É possível que as moléculas de Ni-OEP que foram dessorvidas sejam as anteriormente adsorvidas nesses sítios ativos, enquanto aquelas adsorvidas nos microporos tenham apresentado maior resistência à dessorção devido ao mecanismo de preenchimento de microporos (LIU *et al.*, 2020), causando maiores dificuldades de acesso das moléculas de diluente a esses locais de adsorção.

5.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.4.1. Planejamento Qualitativo

A matriz do planejamento experimental qualitativo, fatorial 2^2 , com os respectivos resultados obtidos para as variáveis dependentes dos 4 experimentos de adsorção e dessorção, é apresentada na Tabela 12, sendo que os respectivos desvios-padrões associados foram calculados conforme o método empregado na seção 6.3.

Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial qualitativo 2^2 .

Solvente	Diluente	q_e (mg.g ⁻¹)	%dessorção (%)
-1 (Tolueno)	-1 (Clorofórmio)	$5,36 \pm 0,06$	$31,55 \pm 0,81$
+1 (Clorofórmio)	-1 (Clorofórmio)	$5,07 \pm 0,06$	$15,37 \pm 0,72$
-1 (Tolueno)	+1 (Diclorometano)	$5,38 \pm 0,05$	$9,89 \pm 0,13$
+1 (Clorofórmio)	+1 (Diclorometano)	$5,11 \pm 0,05$	$8,55 \pm 0,36$

Pela análise dos resultados obtidos, constatou-se que a alteração do solvente utilizado na solução inicial de Ni-OEP ocasionou alterações em q_e , que variou de 5,38 mg.g⁻¹, obtido com o uso do tolueno, a 5,07 mg.g⁻¹, obtido com o clorofórmio. A mudança no solvente (-1 para +1) causou uma diminuição em q_e de 0,28 mg.g⁻¹. As diferenças observadas em q_e experimental podem ser consequência da maior solubilidade da porfirina em clorofórmio (FREEMAN *et al.*, 1990), proporcionando um meio competitivo para as moléculas de adsorvato, que possuem afinidade tanto com os sítios ativos do material adsorvente quanto com o solvente moléculas. Esta relação inversa entre a solubilidade e a extensão da capacidade de adsorção foi relatada anteriormente para a adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado (VILLACANAS *et al.*, 2006).

Em relação aos resultados dos processos de dessorção, apesar da maior solubilidade da porfirina em diclorometano em relação ao clorofórmio (Freeman et al. 1990), os maiores valores de %*dessorção* foram obtidos para o uso do clorofórmio como diluente, atingindo valores próximos a 31 %. A mudança do diluente (-1 para +1) levou a uma diminuição de 14,2% em %*dessorção*, indicando que o uso do clorofórmio, em relação ao diclorometano, é mais eficiente na recuperação da porfirina por dessorção. A mudança no solvente (-1 para +1) levou a uma diminuição de 8,7% na variável %*dessorção*, indicando que o uso de tolueno no processo de adsorção favorece maiores desempenhos do processo de dessorção. A interação linear entre solvente e diluente levou a um aumento de 7,4% em %*dessorção*.

Considerando os resultados experimentais obtidos, o tolueno e o clorofórmio foram selecionados como o solvente e diluente mais adequados para dar continuidade aos procedimentos subsequentes. Uma alternativa para o estudo do desempenho do diclorometano na dessorção de Ni-OEP da superfície do CAD seria o emprego de maiores temperaturas durante o processo, a fim de elevar o estado energético da porfirina a níveis mais altos do que os referentes aos seus estados adsorvido e solvatado, favorecendo a dessorção (TEN HULSCHER; CORNELISSEN, 1996); porém a temperatura de ebulição desse solvente (40 °C) é um fator limitante.

5.4.2. Planejamento Quantitativo

5.4.2.1. Planejamento Quantitativo 2.1.10

As influências das condições preestabelecidas de temperatura e razão sólido/líquido no desempenho da adsorção da octaetilporfirina de níquel sintética (na forma de solução em tolueno) em CAD, foram avaliadas por meio do delineamento do tipo composto central quantitativo, com quatro pontos axiais e dois pontos centrais, cuja matriz é exposta na Tabela 13.

Tabela 13 - Matriz do planejamento composto central quantitativo, com quatro pontos axiais ($\alpha=1,078$) e dois pontos centrais.

Experimento	x_1^a	x_2^b	q_e (mg.g ⁻¹)
1	-1	-1	6,99 ± 0,07
2	+1	-1	6,34 ± 0,06
3	-1	+1	3,60 ± 0,01
4	+1	+1	3,47 ± 0,02
5	-1,078	0	4,68 ± 0,05
6	+1,078	0	4,67 ± 0,03
7	0	-1,078	6,31 ± 0,06
8	0	+1,078	3,56 ± 0,01
9	0	0	4,99 ± 0,03
10	0	0	4,88 ± 0,02

^a $T_{adsorção}$; ^b $(S/L)_{adsorção}$.

As capacidades de adsorção no equilíbrio, em mg.g⁻¹, foram calculadas por meio das curvas de calibração obtidas para as respectivas temperaturas empregadas, para os três comprimentos de onda correspondentes às três bandas de absorção/emissão da solução de Ni-OEP em tolueno.

Analisando-se os dados da Tabela 12, constata-se a influência da razão $(S/L)_{adsorção}$ (x_2) sobre o resultado da capacidade de adsorção no equilíbrio: quanto menor a razão, maior o valor de q_e . Enquanto que, para a temperatura, essa análise requer um pouco mais de cautela, sendo necessário recorrer a recursos estatísticos para avaliar os efeitos da temperatura sobre o desempenho da adsorção. É possível verificar por exemplo, que as diferenças na capacidade de adsorção chegam próximo de 94% (entre os valores de q_e obtidos para os experimentos 1 e 3) para diferentes razões $(S/L)_{adsorção}$ (x_2), mantendo-se $T_{adsorção}$ (x_1) constante; enquanto que a máxima diferença em q_e observada, para a mudança em $T_{adsorção}$ (mantendo-se $(S/L)_{adsorção}$ constante), foi de aproximadamente 10% (entre os valores de q_e obtidos para os experimentos 1 e 2). Dessa forma, é perceptível que os efeitos da alteração das razões sólido/líquido de adsorção são mais significativos nos resultados de capacidade de adsorção do sistema, do que as mudanças na temperatura.

A fim de verificar a significância de ambas as influências dessas variáveis independentes sobre a variável de avaliação q_e , os dados da matriz foram analisados, por meio do programa STATISTICA, considerando nível de significância de 90% e levando em conta os efeitos lineares, quadráticos e cruzados entre as variáveis independentes, sendo obtidos os parâmetros dispostos na Tabela 14 e o diagrama apresentado na Figura 28.

Tabela 14 – Coeficientes da equação de regressão obtida para o cálculo da variável dependente q_e , em mg.g^{-1} , e parâmetros estatísticos associados, obtidos com o uso do programa STATISTICA, ao nível de significância de 90%.

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(4)	p-valor	Estimativa por intervalo (90%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média/Intersecção	4,82	0,17	28,06	0,00*	4,45	5,19
(1) x_1 (L)	-0,12	0,11	-1,15	0,32	-0,36	0,11
x_1 (Q)	-0,01	0,17	-0,08	0,94	-0,37	0,34
(2) x_2 (L)	-1,46	0,11	-13,44	0,00*	-1,69	-1,23
x_2 (Q)	0,21	0,17	1,28	0,27	-0,14	0,57
x_1 (L) com x_2 (L)	0,13	0,14	0,95	0,39	-0,16	0,42

*As variáveis com p-valor < 0,10 foram consideradas significativas no cálculo de q_e .

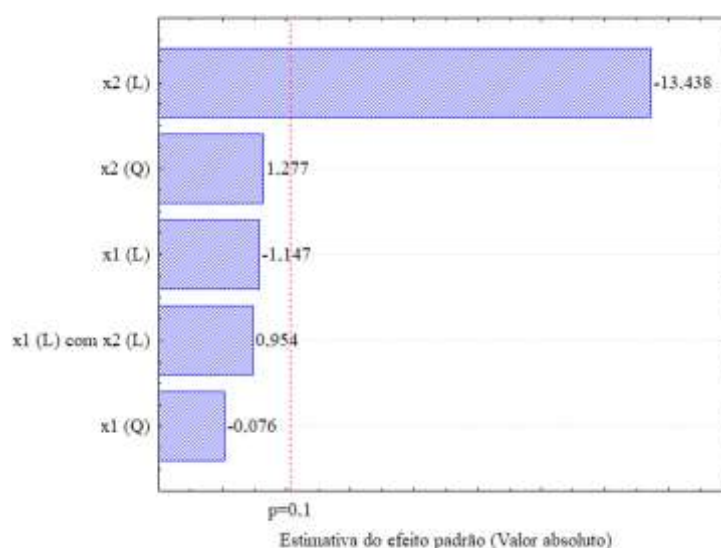


Figura 28 - Diagrama de Pareto, ao nível de significância de 90%, para as variáveis codificadas.

Ao nível de significância de 90%, dentro dos limites de condições preestabelecidos, apenas a razão $(S/L)_{\text{adsorção}}$ (x_2), na forma linear, apresentou efeito significativo sobre a capacidade de adsorção no equilíbrio, conforme constatado pelo *p-valor* obtido abaixo de 0,10 (Tabela 13) e pela posição do seu efeito no diagrama de Pareto (Figura 28). De acordo com o coeficiente de regressão, -1,46 (Tabela 13), e com o efeito padrão obtido para essa variável, -13,44 (Figura 28) conclui-se que, para os menores valores de $(S/L)_{\text{adsorção}}$ (x_2), foram obtidos os maiores valores de q_e , conforme inicialmente observado por meio dos resultados contidos na Tabela 12. Já a temperatura não teve efeito significativo sobre a variável resposta, provavelmente em razão da faixa de temperatura escolhida: é possível que o processo de adsorção tenha diferentes comportamentos em diferentes subfaixas. Pesquisadores verificaram que o aumento de $T_{\text{adsorção}}$ (x_1) causou diminuição em q_e de Ni-OEP em asfalto (CHEN *et al.*, 2017a) e em grafeno (CHEN *et al.*, 2018), na faixa de 15 a 25 °C. Porém, também já foi obtido resultado semelhante no estudo da adsorção de compostos de nitrogênio heterocíclico em

carvão ativado, que não mostrou diferenças significativas em seu desempenho com a mudança da temperatura (WEN *et al.*, 2010).

A avaliação do efeito da temperatura na adsorção é um processo mais complexo, já que o seu aumento pode melhorar o desempenho do processo adsorptivo (quanto aos resultados de capacidade de adsorção), devido à diminuição da viscosidade da solução, facilitando a difusão das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente e aumentando a taxa de adsorção (YAO *et al.*, 2010). Ou pode prejudicá-lo, devido ao caráter, em geral, exotérmico do fenômeno de adsorção (RUTHVEN, 1984), influenciando em outros parâmetros importantes, como aumento da solubilidade do adsorvato no solvente, tornando competitivas as afinidades do adsorvato pelo solvente e pela superfície do adsorvente. Porém, o comportamento dessa variável pode ser bem descrito pela equação de Van't Hoff (Equação 16), fazendo-se necessário o estudo da termodinâmica de adsorção para a análise de parâmetros de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, que auxiliam na determinação de características e condições favoráveis ao processo (LAMICHHANE; KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

Os parâmetros estatísticos obtidos, e dispostos na Tabela 13, foram utilizados na construção da equação de ajuste que descreve o comportamento da capacidade de adsorção no equilíbrio em função das variáveis significativas codificadas, representada pela Equação 20, com coeficiente de determinação igual a 0,953:

$$q_e = 4,95 - 1,46x_2 \quad (\text{Equação 20})$$

O valor de R^2 próximo de 1 indica a boa qualidade da equação de ajuste em retratar o comportamento dos dados obtidos experimentalmente, dentro das condições estabelecidas, sendo verificados baixos resíduos quando estes são comparados aos valores preditos pelo modelo de ajuste, conforme visualizado na Figura 29.

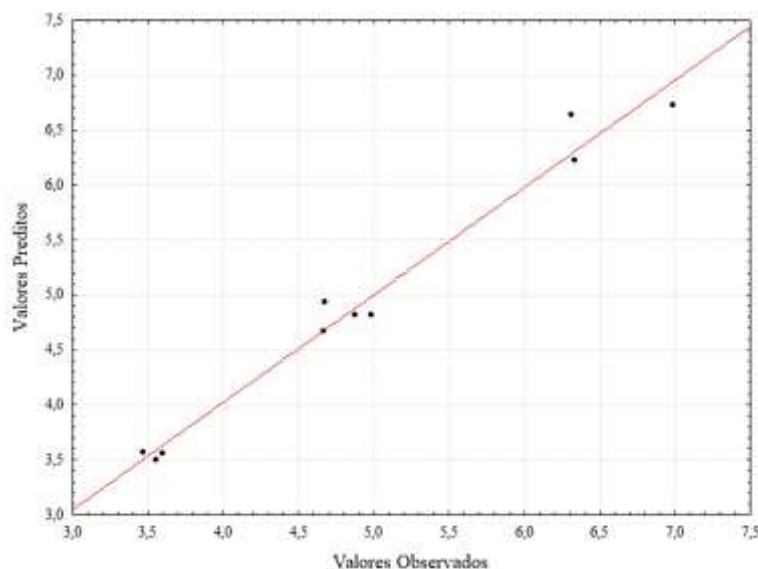


Figura 29 - Comparação entre os valores de q_e (em mg.g^{-1}) preditos pelo modelo de ajuste e os observados experimentalmente.

Os maiores resíduos observados foram: -0,264 (5,34%) para o experimento 5, -0,327 (4,92%) para o experimento 7 e 0,252 (3,75%) para o experimento 1; enquanto os menores resíduos observados chegaram a atingir 0,03% (experimento 6), indicando a alta compatibilidade dos dados experimentais com o modelo de regressão proposto, em função da variável independente $(S/L)_{\text{adsorção}}$ (x_2).

Esse efeito da variável já era esperado, dado que, para um mesmo volume de solução, menores quantidades de adsorvente estão disponíveis para a adsorção, ou seja, o número de colisões das moléculas de adsorvato com a sua superfície sólida é maior, quando comparado ao uso de maiores quantidades de adsorvente, aumentando a probabilidade de ocorrência de interações. Enquanto que, maiores doses aumentam a porcentagem de adsorção, porém não é um aumento proporcional à quantidade de adsorvente empregada: é possível que nem todo local ativo do material seja acessado por moléculas de adsorvato, devido ao aumento das interações entre elas, resultando em processos de agregação, em razão da alta concentração de adsorvente, levando a uma diminuição na área total de sua superfície (RAO *et al.*, 2008). Sendo assim, dentro dos limites de condições estabelecidas para os processos adsorptivos, com o uso das menores razões (S/L), são obtidos os maiores valores para as quantidades de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente; apesar de que, quanto mais adsorvente utilizado no processo, maior a porcentagem de remoção do adsorvato da solução original, devido ao aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis. Esse mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de Chen *et al.*, (2017a e 2018), em que, com menores doses de adsorvente foram

obtidos maiores valores de q_e da Ni-OEP, quando avaliados os desempenhos de adsorção desta em asfalto e em grafeno, respectivamente.

Tal conclusão mostra-se de relevante importância, dado que pequenas quantidades de adsorvente podem ser utilizadas para o tratamento de soluções contendo as porfirinas, sem o prejuízo do desempenho do processo, em termos de concentração de adsorvato retido na superfície do adsorvente; o que representa redução de custos com material e menor quantidade de resíduo gerado com a adsorção.

5.4.2.2. Planejamento Quantitativo 4.1.26

Os efeitos das condições de temperatura e razão sólido/líquido de adsorção e dessorção no desempenho do processo dessortivo foram avaliados por meio da execução do delineamento do tipo composto central, com oito pontos axiais e dois pontos centrais, cujos resultados estão dispostos na Tabela 15.

Os valores de $\%_{dessorção}$ foram calculados por meio da Equação 18, sendo os desvios-padrões associados referentes às diferenças observadas entre as concentrações de solução fornecidas pelas equações das curvas de calibração obtidas para os comprimentos de onda correspondentes às bandas de absorção/emissão da solução de Ni-OEP em clorofórmio. Foram observados resultados próximos de 36% de dessorção (experimento 8), sendo mais constantes valores entre 20 e 30% para as condições estabelecidas das variáveis independentes; enquanto o máximo desvio-padrão calculado foi ~11% (para o experimento 21).

Tabela 15 - Matriz do planejamento composto central quantitativo, com oito pontos axiais ($\alpha=1,483$) e dois pontos centrais.

Experimento	x_1^a	x_2^b	x_3^c	x_4^d	% <i>dessorção</i> (%)
1	-1	-1	-1	-1	20,60 ± 0,52
2	+1	-1	-1	-1	22,21 ± 1,60
3	-1	+1	-1	-1	17,43 ± 1,38
4	+1	+1	-1	-1	22,97 ± 1,36
5	-1	-1	+1	-1	27,50 ± 0,55
6	+1	-1	+1	-1	26,80 ± 0,45
7	-1	+1	+1	-1	30,30 ± 0,92
8	+1	+1	+1	-1	36,26 ± 2,46
9	-1	-1	-1	+1	15,30 ± 0,66
10	+1	-1	-1	+1	15,73 ± 0,52
11	-1	+1	-1	+1	14,76 ± 1,46
12	+1	+1	-1	+1	14,89 ± 0,66
13	-1	-1	+1	+1	23,95 ± 0,29
14	+1	-1	+1	+1	24,08 ± 0,27
15	-1	+1	+1	+1	27,69 ± 0,53
16	+1	+1	+1	+1	29,65 ± 0,47
17	-1,483	0	0	0	22,17 ± 0,52
18	+1,483	0	0	0	22,49 ± 1,74
19	0	-1,483	0	0	25,33 ± 0,68
20	0	+1,483	0	0	22,15 ± 0,83
21	0	0	-1,483	0	10,45 ± 1,14
22	0	0	+1,483	0	28,51 ± 1,01
23	0	0	0	-1,483	28,22 ± 1,43
24	0	0	0	+1,483	15,15 ± 0,71
25	0	0	0	0	16,15 ± 0,57
26	0	0	0	0	17,30 ± 0,20

^a $T_{adsorção}$; ^b $(S/L)_{adsorção}$; ^c $T_{dessorção}$; ^d $(S/L)_{dessorção}$.

Verificando os dados da Tabela 15, observa-se os padrões de diferenças entre os resultados obtidos para as diferentes condições de temperatura e razão sólido/líquido de *dessorção*: maiores $T_{dessorção}$ (x_3) e menores $(S/L)_{dessorção}$ (x_4) estão associadas a maiores %*dessorção*. Essas diferenças são maiores para as mudanças na temperatura de *dessorção*, chegando a quase 173% (entre os valores de %*dessorção* obtidos para os experimentos 21 e 22), mantendo-se as demais variáveis constantes, nos seus respectivos pontos centrais. Enquanto a diferença máxima observada na porcentagem de *dessorção* com a variação da razão sólido/líquido de *dessorção* foi de aproximadamente 86% (entre os valores de %*dessorção* obtidos para os experimentos 23 e 24), mantendo-se também as demais variáveis constantes, em seus respectivos pontos centrais. Sendo assim, é pressuposto que os efeitos da $T_{dessorção}$ (x_3) sejam mais significativos na variável de avaliação, %*dessorção*, do que os da razão $(S/L)_{dessorção}$ (x_4).

Já as conclusões para as influências das condições de temperatura e razão sólido/líquido de adsorção não são evidentes, sendo necessário recorrer a métodos estatísticos para a verificação dos seus efeitos sobre o desempenho da dessorção. Dessa forma, os dados foram analisados por meio do programa STATISTICA, ao nível de significância de 90%, sendo obtidos os parâmetros dispostos na Tabela 15 e o diagrama ilustrado na Figura 30, que revelam informações acerca da significância das variáveis independentes, levando em conta os efeitos lineares, quadráticos e cruzados entre variáveis, sobre o resultado da variável resposta.

Tabela 16 – Coeficientes da equação de regressão obtida para o cálculo da variável resposta %_{dessorção} e parâmetros estatísticos associados, obtidos com o uso do programa STATISTICA, ao nível de significância de 90%.

Fatores	Coeficientes de regressão	Erro padrão	t(11)	p-valor	Estimativa por intervalo (90%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média/Intersecção	18,16	1,21	14,97	0,00*	15,98	20,34
(1) x_1 (L)	0,76	0,50	1,53	0,15	-0,13	1,65
x_1 (Q)	1,53	0,72	2,13	0,06*	0,24	2,83
(2) x_2 (L)	0,64	0,50	1,29	0,22	-0,25	1,53
x_2 (Q)	2,18	0,72	3,02	0,01*	0,88	3,47
(3) x_3 (L)	5,35	0,50	10,78	0,00*	4,46	6,24
x_3 (Q)	0,24	0,72	0,33	0,75	-1,06	1,53
(4) x_4 (L)	-2,81	0,50	-5,67	0,00*	-3,70	-1,92
x_4 (Q)	1,24	0,72	1,72	0,11	-0,05	2,54
x_1 (L) com x_2 (L)	0,76	0,56	1,35	0,20	-0,25	1,76
x_1 (L) com x_3 (L)	-0,02	0,56	-0,04	0,97	-1,03	0,98
x_1 (L) com x_4 (L)	-0,61	0,56	-1,09	0,30	-1,61	0,39
x_2 (L) com x_3 (L)	1,58	0,56	2,83	0,02*	0,58	2,59
x_2 (L) com x_4 (L)	-0,12	0,56	-0,22	0,83	-1,13	0,89
x_3 (L) com x_4 (L)	0,44	0,56	0,79	0,45	-0,57	1,45

*As variáveis com p-valor < 0,10 foram consideradas significativas no cálculo da %_{dessorção}.

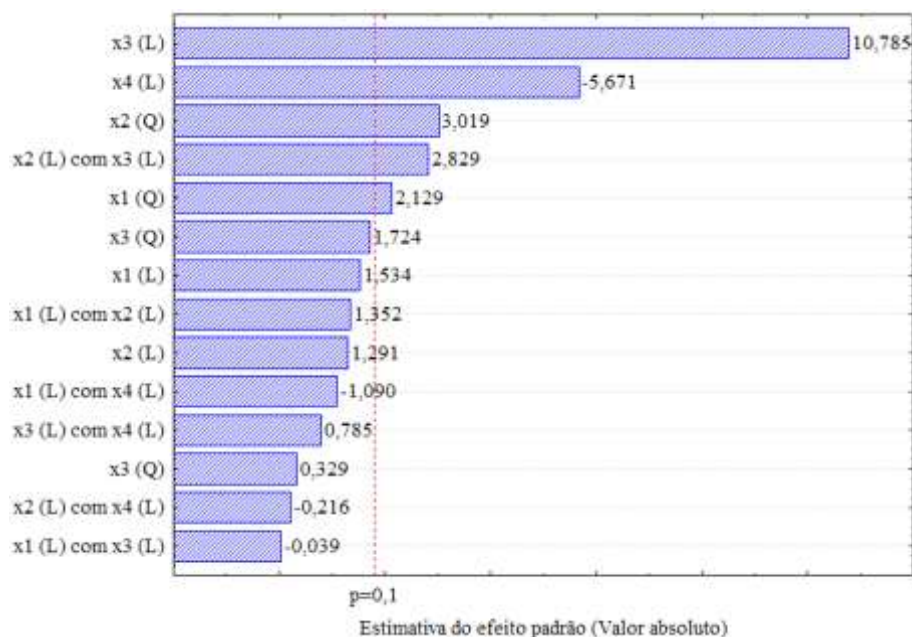


Figura 30 - Diagrama de Pareto, ao nível de significância de 90%, para as variáveis codificadas.

Ao nível de 90% de significância, as variáveis temperatura e razão sólido/líquido, tanto para a adsorção quanto para a dessorção, têm efeitos significativos sobre o resultado dos processos dessortivos, em termos de porcentagem (%*dessorção*), dentro das condições preestabelecidas, conforme os resultados de *p-valor* obtidos para os fatores considerados, apresentados na Tabela 16. Os maiores efeitos observados foram para as variáveis $T_{dessorção}$ (x_3) e $(S/L)_{dessorção}$ (x_4), nas formas lineares, $(S/L)_{adsorção}$ (x_2), na forma quadrática, interação entre $(S/L)_{adsorção}$ (x_2) e $T_{dessorção}$ (x_3) e $T_{adsorção}$, (x_1) nessa ordem, de acordo com os valores exibidos para os coeficientes de regressão na Tabela 15 e ordenamento dos fatores no diagrama de Pareto, na Figura 30.

Sendo assim, é possível estabelecer relações diretas entre a influência das condições de $T_{dessorção}$ (x_3) e $(S/L)_{dessorção}$ (x_4) e o desempenho da dessorção: maiores temperaturas e menores doses de adsorvente são responsáveis por maiores porcentagens de dessorção, conforme anteriormente observado por meio da comparação dos dados dispostos na Tabela 15. Provavelmente o fornecimento de energia térmica influenciou no aumento do grau de agitação das moléculas tanto do solvente, além da possível redução da sua viscosidade, facilitando a colisão com a superfície do adsorvente (NASUHA; HAMEED; DIN, 2010) e entrada nos poros para a captura das moléculas de adsorvato; quanto do adsorvato, elevando o seu nível de energia, em relação aos estados adsorvido e solvatados, condição apontada como essencial para a dessorção de moléculas orgânicas (TEN HULSCHER; CORNELISSEN, 1996). E ainda, no aumento da solubilidade das moléculas porfirínicas no diluente, já que a solubilidade é um fator

limitante para a taxa de dessorção (ENELL *et al.*, 2005). O emprego das menores quantidades de adsorvente em relação a de solvente propicia o aumento da interação entre as moléculas de solvente e a superfície do material sólido, devido a maior disponibilidade daquelas, favorecendo a difusão das moléculas de solvente na superfície do adsorvente, facilitando o processo de recuperação do adsorvato (DANESHVAR *et al.*, 2017). Enquanto que, para as variáveis de adsorção ($T_{\text{adsorção}}$, x_3 , e $(S/L)_{\text{adsorção}}$, x_4), não é possível estabelecer as mesmas relações, sendo necessária a construção de superfícies resposta para melhor análise. Essas superfícies foram discutidas na seção de Otimização, que segue esta.

Com a obtenção dos coeficientes de regressão correspondentes a cada fator influente sobre o desempenho da dessorção, foi possível a construção da equação de ajuste, que define a $\%_{\text{dessorção}}$ em função dos fatores significativos codificados, representada pela Equação 21, com coeficiente de determinação de 0,871.

$$\%_{\text{dessorção}} = 18,35 + 1,53x_1^2 + 2,18x_2^2 + 5,36x_3 - 2,81x_4 + 1,58x_2x_3 \text{ (Equação 21)}$$

A proximidade do valor do coeficiente de determinação com a unidade sugere a boa qualidade do ajuste do modelo de regressão aos dados obtidos experimentalmente, sendo verificados baixos resíduos, proporcionais às pequenas distâncias dos pontos experimentais à linha correspondente aos resultados previstos pela equação de ajuste, visualizadas na Figura 31.

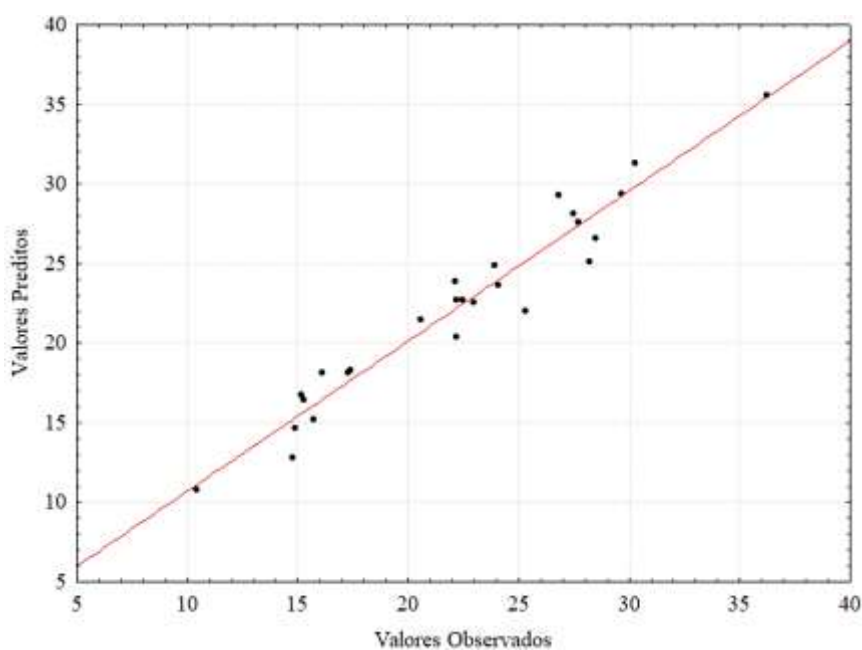


Figura 31 - Comparação entre os valores de $\%_{\text{dessorção}}$ (em %) preditos pelo modelo de ajuste e os observados experimentalmente.

Os maiores resíduos calculados foram próximos de 16%, em relação aos resultados esperados para $\%_{\text{dessorção}}$: 15,76% para o experimento 11 e 15,18% para o experimento 19; sendo que os menores resíduos chegaram a 0,5% (experimento 15), confirmando a eficiência do modelo de regressão proposto na representação do comportamento dos dados experimentais, dentro dos limites de condições selecionados.

Diferentemente da maior praticidade associada às condições necessárias para maximizar os resultados obtidos para a variável q_e , analisada durante o primeiro planejamento quantitativo, as condições que melhoram a eficiência da dessorção, dentro das condições preestabelecidas, não são vantajosas: as maiores temperaturas e as menores razões sólido/líquido de dessorção resultam em maiores valores para $\%_{\text{dessorção}}$, dentro dos limites preestabelecidos. Os consumos de energia elétrica e de solvente representam aumento de gastos de processo, apesar da possibilidade da posterior regeneração do solvente empregado. No entanto, ainda são vantagens do emprego dos processos de adsorção: a possibilidade de ampliação de escala e o emprego de condições menos severas de temperatura e pressão, em relação ao uso de técnicas cromatográficas e extrativas, respectivamente; que também dispõem altos gastos com o processo, referentes ao consumo de materiais e insumos.

5.4.2.3. OTIMIZAÇÃO

Obtidas as equações de ajuste que descrevem adequadamente o comportamento das variáveis resposta q_e e $\%_{\text{dessorção}}$ em função das condições de $T_{\text{adsorção/dessorção}}$ e $(S/L)_{\text{adsorção/dessorção}}$, foi possível determinar aquelas que maximizam ambas as variáveis de forma simultânea. Para tal, foi empregado o método da soma ponderada (MARLER; ARORA, 2010) em um código de otimização disponível no programa de simulação MATLAB 2020, no qual foram especificados as equações de regressão e os respectivos limites das variáveis independentes.

Para as condições preestabelecidas para as variáveis de adsorção, as menores razões sólido/líquido resultaram em maiores valores para q_e , em mg.g^{-1} , para qualquer valor de $T_{\text{adsorção}}$, sendo representadas pelas regiões mais avermelhadas da superfície resposta ilustrada na Figura 32; apesar da temperatura não ter apresentado efeito significativo sobre essa variável, independente do valor assumido para $(S/L)_{\text{adsorção}}$. Os valores de capacidade de adsorção no equilíbrio chegaram a próximo de 7 mg.g^{-1} , quando são utilizadas menores doses de adsorvente, enquanto os seus valores mínimos (regiões esverdeadas) aproximam-se de 4 mg.g^{-1} para as maiores razões sólido/líquido.

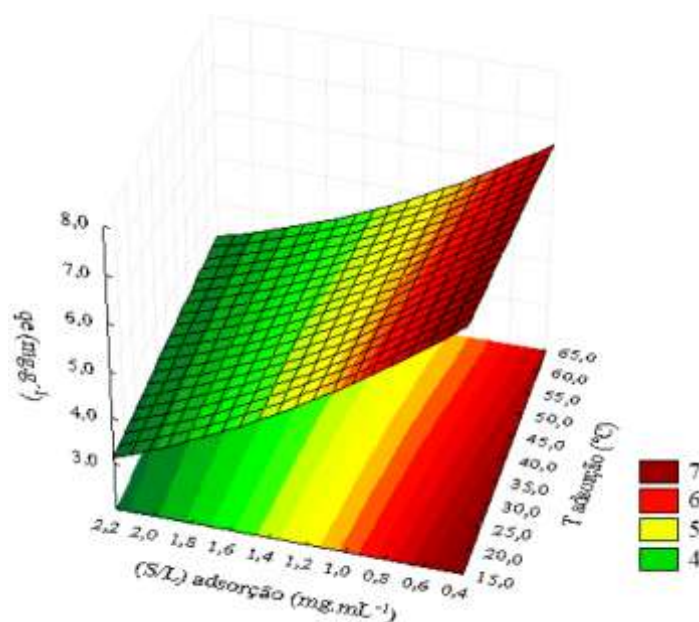


Figura 32 - Superfícies respostas para a q_e , em mg.g^{-1} , em função da $T_{\text{adsorção}}$, em $^{\circ}\text{C}$, e $(S/L)_{\text{adsorção}}$, em mg.mL^{-1} .

Já para a avaliação dos resultados de $\%_{\text{dessorção}}$, tanto as condições selecionadas para os processos adsorptivos quanto para os dessorptivos são significativas. De acordo com a Figura 33, o emprego dos limites (inferiores e superiores) tanto da $T_{\text{adsorção}}$ quanto da $(S/L)_{\text{adsorção}}$, fornecem os maiores valores para a porcentagem de dessorção, sendo que, quando é necessário o emprego de menores razões $(S/L)_{\text{adsorção}}$ (para maximizar q_e), o uso das menores temperaturas de adsorção aumentam a eficiência do processo dessorptivo. Enquanto que o emprego das maiores $T_{\text{dessorção}}$ e menores $(S/L)_{\text{dessorção}}$ têm o mesmo efeito de causar um aumento nos resultados de $\%_{\text{dessorção}}$. Considerando o emprego das condições favoráveis à maior eficiência do processo dessorptivo, levando em conta a necessidade de se maximizar também a do adsorptivo, as porcentagens de dessorção podem chegar a próximo de 35%; enquanto condições não favoráveis podem resultar em $\%_{\text{dessorção}}$ próximo de 10%, conforme observado nas regiões avermelhadas e esverdeadas (respectivamente) de ambas as superfícies respostas apresentadas na Figura 33.

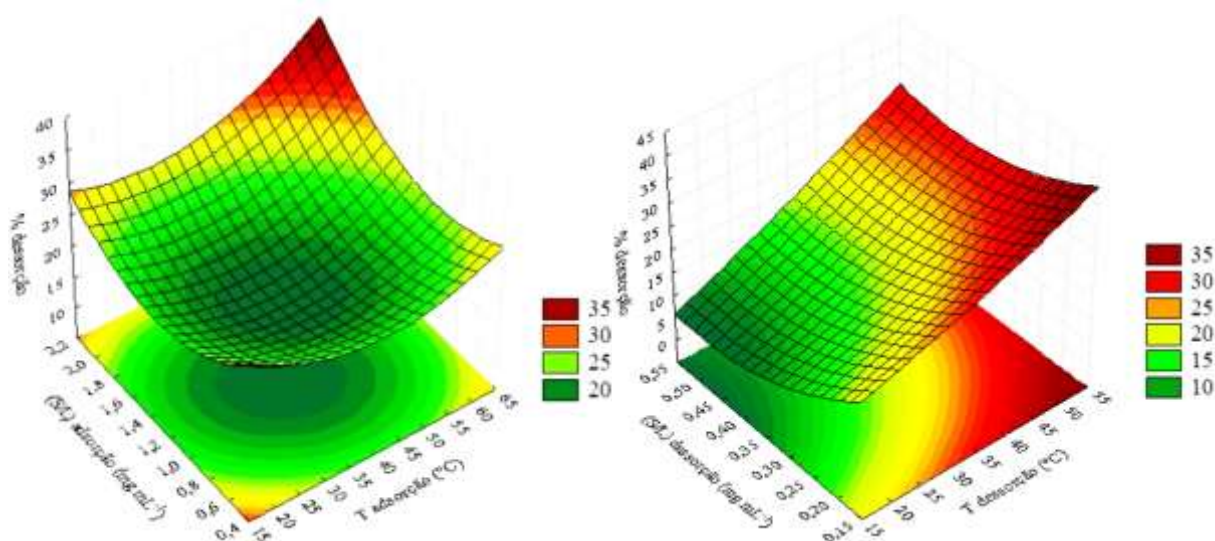


Figura 33 - Superfícies respostas para a $\%_{\text{desorção}}$ em função da $T_{\text{adsorção}}$, em $^{\circ}\text{C}$, e $(S/L)_{\text{adsorção}}$, em mg.mL^{-1} , à direita, e em função da $T_{\text{desorção}}$, em $^{\circ}\text{C}$, e $(S/L)_{\text{desorção}}$, em mg.mL^{-1} , à esquerda.

Fonte: Elaborado pela autora, com o uso do programa STATISTICA.

Dessa forma, foram confirmadas as condições ótimas calculadas via algoritmo de Evolução Diferencial: menor $T_{\text{adsorção}}$ ($20,7^{\circ}\text{C}$), menor $(S/L)_{\text{adsorção}}$ ($0,50$), maior $T_{\text{desorção}}$ ($49,8^{\circ}\text{C}$), menor $(S/L)_{\text{desorção}}$ ($0,20$), que são condições que resultam nos valores máximos de q_e e $\%_{\text{desorção}}$, $6,91 \text{ mg.g}^{-1}$ e $35,25\%$, respectivamente; apresentando concordância com o comportamento das superfícies respostas apresentadas. Vantagens e desvantagens podem ser elencadas sobre esse resultado: a realização do experimento de adsorção em uma temperatura próxima da T_{ambiente} , descartando a necessidade de aquecimento/resfriamento intensos para melhorar o desempenho do processo, e com menor consumo de adsorvente; porém, há a necessidade do fornecimento de energia térmica para o aumento da eficiência da dessorção, com o maior consumo de solvente para a recuperação dos materiais (adsorvato e adsorvente).

Com a determinação das condições que maximizam as variáveis de avaliação dos desempenhos dos processos adsorptivos e dessorptivos de forma simultânea, dentro dos limites preestabelecidos, elas foram validadas por meio da execução dos experimentos empregando essas condições específicas. Os resultados obtidos foram comparados às respostas ótimas esperadas, por meio do cálculo do erro relativo, sendo o maior erro associado à variável $\%_{\text{desorção}}$ e o menor associado a q_e , ambas inferiores a 10% , conforme disposto na Tabela 17.

Tabela 17 - Comparação entre os valores das variáveis respostas, q_e (em mg.g^{-1}) e $\%_{\text{desorção}}$ (em $\%$), ótimos e obtidos experimentalmente.

Variável	Predito (Otimização)	Experimental	Erro relativo (%)
q_e (mg.g^{-1})	6,91	$7,12 \pm 0,07$	3,09
$\%_{\text{desorção}}$ (%)	35,25	$37,68 \pm 1,41$	6,89

Como os resultados experimentais apresentam boa concordância com os preditos pelas condições fornecidas pelo processo de otimização, conclui-se a adequabilidade das equações de regressão na descrição do comportamento dos processos em estudo e na otimização de suas variáveis de avaliação.

6.5. ADSORÇÃO

6.5.1. Cinética de adsorção

A avaliação da influência do tempo de processo na capacidade de adsorção do adsorvente, em mg.g^{-1} , foi realizado por meio do estudo da cinética de adsorção. Os resultados obtidos para a quantidade de adsorvato retida, por unidade de massa de adsorvente, para cada período de tempo, foram graficados em função dos intervalos preestabelecidos, para serem analisadas as qualidades dos ajustes aos diferentes modelos cinéticos de adsorção, conforme apresentado na Figura 34.

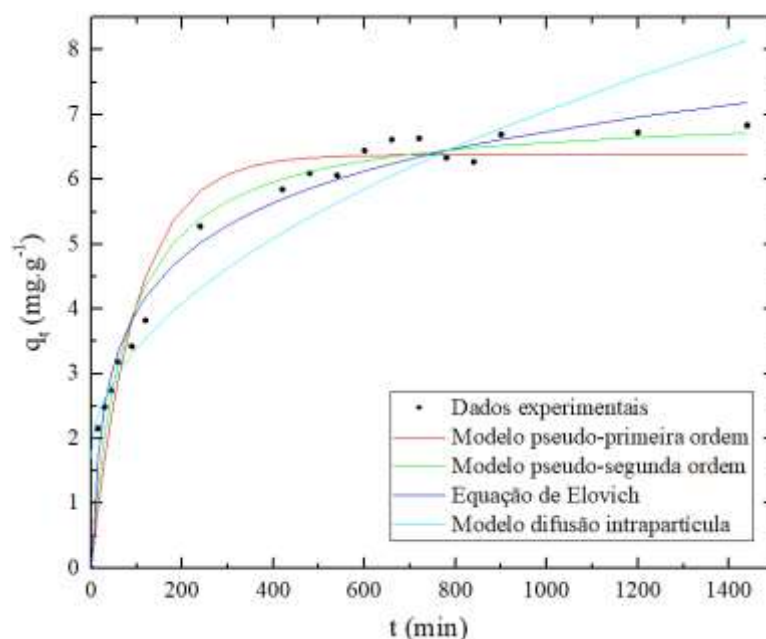


Figura 34 - Ajuste dos dados experimentais da adsorção de Ni-OEP em CAD aos modelos cinéticos teóricos.

Como já era esperado, foi observado um aumento na quantidade de adsorvato retido, por unidade de massa de adsorvente, com o passar do tempo de processo, sendo esse aumento mais intenso nos primeiros minutos ($0 < t < 200$ min), devido à maior disponibilidade de sítios ativos para o processo adsorptivo, caracterizando uma região de maiores taxas de adsorção. À medida que os sítios foram sendo ocupados pelas moléculas de adsorvato presentes em solução, a cinética foi tornando-se mais lenta ($200 < t < 600$ min) e os acréscimos em q_t menos

significativos, até o estabelecimento do equilíbrio ($t > 600$ min), não sendo constatadas diferenças significativas na variável resposta a partir desse momento. A concentração de equilíbrio obtida foi de $6,83 \pm 0,05$ mg.g⁻¹.

Visualmente, por meio dos dados e ajustes graficados na Figura 34, pressupõe-se a maior adequabilidade dos modelos cinéticos de Elovich e pseudo-segunda ordem em representar o comportamento dos valores de capacidade de adsorção, obtidos experimentalmente, em relação ao tempo de processo decorrido. A qualidade dos ajustes pode ser conferida por meio da análise dos coeficientes de determinação (R^2), cujos resultados estão dispostos na Tabela 18, assim como os parâmetros associados aos respectivos modelos em estudo, esclarecidos nas Equações 4, 6, 8 e 9.

Tabela 18 - Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais de adsorção da Ni-OEP em CAD aos modelos cinéticos teóricos.

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
$q_{e,modelo}$ (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e,modelo}$ (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
$6,38 \pm 0,15$	$(1,02 \pm 0,12).10^{-2}$	0,939	$7,05 \pm 0,15$	$(1,93 \pm 0,25).10^{-3}$	0,972
Equação de Elovich			Modelo de difusão intrapartícula		
A (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	B (g.mg ⁻¹)	R^2	C (mg.g ⁻¹)	k_p (mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	R^2
$0,33 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,03$	0,981	$1,69 \pm 0,32$	$0,17 \pm 0,02$	0,881

Como inicialmente avaliado, os modelos que melhor se adequaram ao comportamento dos dados experimentais de cinética de adsorção foram o de Elovich e o de pseudo-segunda ordem, nessa disposição, devido aos maiores valores de coeficiente de determinação obtidos, 0,981 e 0,972, respectivamente. A maior adequabilidade do modelo de pseudo-segunda ordem, em relação ao de pseudo-primeira ordem pode ser verificada, além da avaliação do coeficiente de determinação, por meio do menor desvio do valor de capacidade de adsorção de equilíbrio predito pela equação de ajuste, em relação ao valor de capacidade de adsorção obtido experimentalmente: $\Delta q_{e, pseudo-segunda\ ordem} = 3,23\%$ e $\Delta q_{e, pseudo-primeira\ ordem} = 6,63\%$.

Consequência da qualidade satisfatória do ajuste, é admissível a descrição da cinética de adsorção da Ni-OEP, presente em solução com tolueno, em CAD baseada em características e propriedades dos mecanismos que fundamentam o emprego da equação de Elovich e discussão dos parâmetros associados.

Esse modelo descreve a cinética de adsorção em superfícies heterogêneas, geralmente pós finamente divididos e filmes metálicos, dotadas de sítios ativos com propriedades e energias de ativação não-uniformes, com aumento de intensidade proporcional à ocupação dos sítios,

seja pelo estabelecimento de interações laterais entre as moléculas adsorvidas na superfície ou pela modificação das propriedades dos locais ativos com a formação da cobertura de adsorvato (AHARONI; TOMPKINS, 1970). Esses efeitos locais, para o sistema em estudo, podem ter sido originados devido à superfície do carvão ativado empregado possuir grupos funcionais diversos em sua estrutura, tanto de caráter ácido como de básico, em diferentes estados energéticos, com a presença de heteroelementos, tais como nitrogênio e oxigênio, conforme os resultados de caracterizações, como análise elementar CHN e titulação de Boehm, previamente realizadas por Ferreira *et al.*, 2019. Enquanto os efeitos induzidos podem ter sido motivados por propriedades do adsorvato: as petroporfirinas apresentam elevada facilidade em formar agregados multiporfirínicos, característica que contribui para o aumento da viscosidade de seus óleos de origem (RYTTING *et al.*, 2018); além de serem constituídas por centros metálicos extremamente reativos (GOTTFRIED, 2015), podendo alterar as propriedades de sítios ativos próximos durante o processo adsortivo.

O ajuste forneceu um valor do parâmetro A , correspondente à taxa de adsorção inicial, próximo de $0,325 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, e do parâmetro B , referente à taxa de dessorção, de cerca de $0,830 \text{ g.mg}^{-1}$. Esses valores foram inferiores aos observados para os mesmos parâmetros obtidos com o emprego do grafeno como adsorvente (CHEN *et al.*, 2018), indicando que o equilíbrio pode ter sido atingido mais rapidamente com o uso deste material, devido à maior taxa de adsorção inicial (A) alcançada; porém maiores capacidades de adsorção podem estar associadas ao emprego do CAD, devido à menor taxa de dessorção (B) associada.

Trabalhos semelhantes obtiveram resultados de ajuste diferentes, conforme apresentado na Tabela 19, devido ao emprego de adsorventes com propriedades superficiais distintas. Chen *et al.* (2017a) discutiram a melhor adequação do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados cinéticos de adsorção da Ni-OEP em asfalto. Enquanto Chen *et al.* (2018) concluíram que a equação de ajuste que melhor se adequa aos dados cinéticos de adsorção da mesma porfirina em grafeno é a do modelo de pseudo-segunda ordem, concluindo que a química de superfície mais complexa do asfalto permite a formação de interações que não são estabelecidas na superfície do grafeno.

Tabela 19 - Comparação entre os resultados obtidos por trabalhos sobre a adsorção de Ni-OEP em diferentes materiais adsorventes, a 20 °C.

Parâmetros	Chen <i>et al.</i> (2017a)	Chen <i>et al.</i> (2018)	Este trabalho
Adsorvente	Asfalteno	Grafeno	CAD
Melhor ajuste	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Equação de Elovich
q_e (mg.g ⁻¹)	4,84	5,73	6,83
$t_{\text{equilíbrio}}$ (min)	750 min	250 min	600 min

Fonte: CHEN *et al.* (2017a e 2018).

Apesar das condições de razão sólido/líquido e concentração inicial de solução aplicadas ao estudo cinético da adsorção da Ni-OEP serem diferentes em cada um dos trabalhos, em todos houve uma pré-seleção daquelas que maximizavam os valores de capacidade de adsorção para cada um dos materiais empregados. Comparando-se os valores de q_e obtidos (Tabela 19), observa-se a superioridade do desempenho do conjunto das condições selecionadas (solvente, adsorvente, razão sólido/líquido, concentração inicial da solução) para os processos adsorptivos deste trabalho, em relação aos de Chen *et al.* (2017a e 2018). Ainda que, no trabalho dos pesquisadores Chen *et al.* (2018), o equilíbrio de adsorção foi estabelecido mais rapidamente. Esses resultados confirmam as proposições feitas anteriormente a partir dos parâmetros preditos pelo modelo de Elovich (*A* e *B*) para o emprego do grafeno e do CAD como adsorventes.

6.5.2. Isotermas de adsorção

A avaliação do efeito da concentração da solução inicial de porfirina sintética em tolueno na capacidade de adsorção foi realizada por meio da coleta e análise dos dados de equilíbrio de adsorção. As quantidades de adsorvato retidas por unidade de massa de adsorvente, obtidas após o tempo de equilíbrio, foram graficadas em função das concentrações iniciais preestabelecidas a fim de permitir a discussão acerca da adequação dos ajustes aos modelos isotérmicos de adsorção. Os dados obtidos experimentalmente e as curvas correspondentes às equações de ajuste estão dispostas na Figura 35.

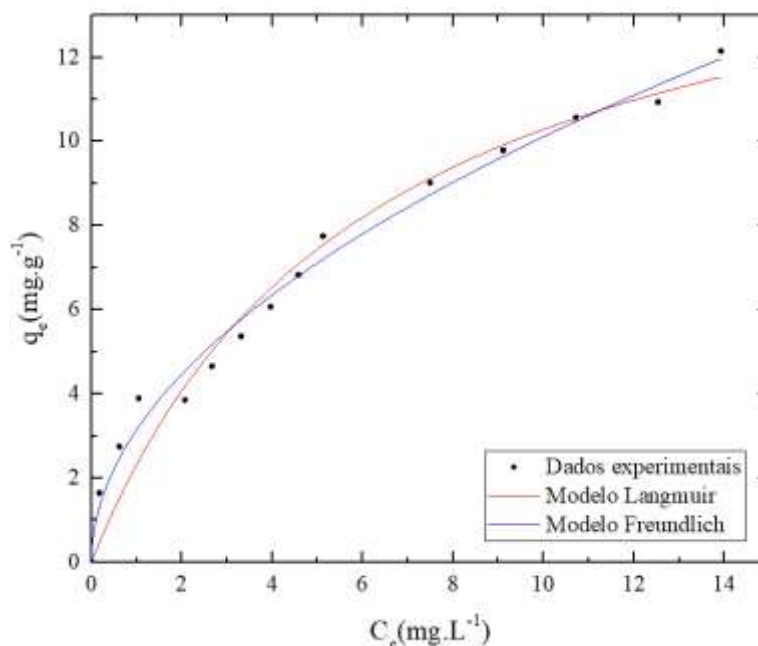


Figura 35 - Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção da Ni-OEP em CAD aos modelos isotérmicos teóricos.

As soluções com maiores concentrações iniciais apresentaram maiores capacidades de adsorção no equilíbrio, devido à maior disponibilidade de moléculas de adsorvato em solução, responsável pelo aumento no número de colisões com a superfície do adsorvente, aumentando a probabilidade da formação de interações adsorvato-adsorvente.

Pressupõe-se, por meio das configurações das isotermas ilustradas na Figura 35, que o modelo de Freundlich é mais adequado à descrição do comportamento dos dados experimentais de equilíbrio, em relação ao modelo de Langmuir. No entanto, a verificação da qualidade do ajuste foi feita por meio da avaliação dos coeficientes de determinação, calculados para cada um desses modelos e dispostos na Tabela 20, na qual também são apresentados os parâmetros associados a cada um deles, descritos nas Equações 10 e 13.

Tabela 20 - Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção da Ni-OEP em CAD aos modelos isotérmicos teóricos.

Langmuir			Freundlich		
q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (min ⁻¹)	R^2	n	K_F	R^2
16,64 ± 1,43	0,16 ± 0,03	0,964	1,97 ± 0,07	3,14 ± 0,15	0,987

Por meio dos dados apresentados na Tabela 20, verifica-se que os dois modelos isotérmicos representaram bem o comportamento dos dados experimentais de equilíbrio, devido aos altos valores dos respectivos coeficientes de determinação, $R^2_{Langmuir} = 0,964$ e $R^2_{Freundlich} = 0,987$, próximos à unidade; apesar do modelo de Freundlich ser mais adequado.

Esse modelo descreve o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, não ideais, com sítios ativos apresentando características e energias de adsorção específicos (FREUNDLICH *et al.*, 1906; HO; PORTER; MCKAY, 2002). Como não prevê uma capacidade máxima de saturação, admite-se que é possível a adsorção em multicamadas (WEN *et al.*, 2010). Novamente, as propriedades superficiais do adsorvente foram importantes na discussão do ajuste mais adequado: devido à presença de diferentes grupos funcionais na superfície do CAD, foram formados diferentes tipos de interações com as moléculas porfirínicas, com energias de adsorção variadas. Quanto à formação de multicamadas, possivelmente o processo pode ter sido favorecido em poros mais largos pela significativa facilidade com que as porfirinas formam agregados (RYTTING *et al.*, 2018).

Esse grau de heterogeneidade é revelado também pelos valores do parâmetro n , da equação do modelo de Freundlich, que quantifica, ainda, o nível de favorabilidade e intensidade do processo de adsorção (WU, 2007): como $0 < 1/n < 1$, considera-se a adsorção favorável, dando indícios da heterogeneidade da superfície do material adsorvente. Como $n_{CAD} = 1,97$ supera o valor de $n_{asfalteno} = 1,30$ (CHEN *et al.*, 2017a), pode-se dizer que as moléculas de Ni-OEP têm maior intensidade de adsorção na superfície do carvão ativado empregado, em relação ao asfalteno. Enquanto o parâmetro K_F , que assume valor próximo a 3,14, está relacionado à capacidade de formação de interações entre adsorvato e adsorvente, dando indícios da afinidade do adsorvido pela superfície do adsorvente e por outras moléculas do adsorvato (KANO *et al.*, 2000). Como $K_{F, CAD} = 3,14$ é maior do que $K_{F, asfalteno} = 0,47$ (CHEN *et al.*, 2017a), é possível afirmar que a afinidade das moléculas de Ni-OEP é maior para a superfície do CAD, quando comparado ao asfalteno, sendo, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do primeiro superior à do segundo.

Chen *et al.* (2017a), no estudo do processo de adsorção da Ni-OEP em asfalteno, obtiveram resultados semelhantes, verificando a melhor adequabilidade do modelo de Freundlich na descrição do comportamento dos dados de equilíbrio experimentais; enquanto que, no trabalho de Chen *et al.* (2018), verificou-se que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados de equilíbrio da adsorção de Ni-OEP em grafeno. Essa diferença pode ser em decorrência do maior grau de heterogeneidade da superfície sólida do asfalteno, tornando a elucidação dos possíveis mecanismos de adsorção da porfirina nesse material um processo mais complexo.

Como já citado, o modelo de Langmuir teve um bom ajuste aos dados experimentais, cabendo, desta forma, a análise dos parâmetros do respectivo modelo. Como os estudos

semelhantes de Chen *et al.* (2017a e 2018) também obtiveram bons resultados de ajuste deste modelo, é possível a comparação entre os valores de capacidade máxima preditos para a adsorção de Ni-OEP: o emprego do asfalto resultou em um valor de 20 mg.g^{-1} (CHEN *et al.*, 2017a), superior ao deste trabalho ($16,638 \text{ mg.g}^{-1}$), porém a dessorção da porfirina dessa fração do petróleo não foi objetivo dos pesquisadores. Já o referente ao uso do grafeno foi inferior aos citados, $10,386 \text{ mg.g}^{-1}$ (CHEN *et al.*, 2018), para a mesma temperatura. Quanto à favorabilidade dos processos, como, para todos esses trabalhos citados, o produto $K_L C_0$ é maior que 0, de acordo com a Equação 12 e os dados contidos no Quadro 8, o emprego de todos os adsorventes (asfalto, grafeno e CAD) resultam em processos de adsorção favoráveis. Sendo assim, baseado nos valores de $q_{\text{máx}}$ avaliados, o emprego do CAD como material adsorvente poderia ser mais eficiente na adsorção dessa porfirina, e de outras com propriedades similares, a partir das frações de óleo nas quais ocorrem naturalmente.

6.5.3. Termodinâmica de adsorção

Os valores estimados de constantes de equilíbrio K foram muito próximos aos estimados para K_F , constante associada ao modelo de Freundlich, sendo que ambos sofreram redução com o aumento da temperatura empregada. Os valores de $\ln(K)$ foram graficados em função de $1/T$, conforme ilustrado na Figura 36.

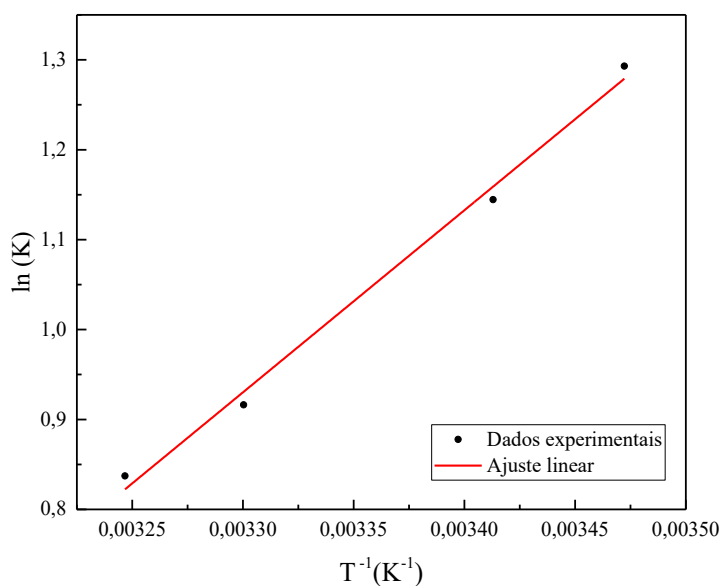


Figura 36 - Variáveis da equação de Van't Hoff para estimativa dos parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção da Ni-OEP em CAD.

Uma boa relação de linearidade foi observada entre os pares de dados ($R^2 = 0,948$). Comparando a equação de regressão à de Van't Hoff, os coeficientes linear e angular do ajuste são correspondentes a $\Delta S^0_{ads}/R$ e $-\Delta H^0_{ads}/R$, respectivamente. Os valores estimados dos parâmetros termodinâmicos ΔS^0_{ads} , ΔH^0_{ads} e ΔG^0_{ads} são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos estimados para a adsorção de Ni-OEP em CAD, na faixa de 288 a 308 K.

ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)				
		288 K	293 K	298 K	303 K	308 K
-20,18	-57,72	-3,56	-3,27	-2,98	-2,70	-2,41

As mudanças observadas na entropia do sistema revelam informações importantes sobre a desordem do processo na interface formada entre a superfície sólida do adsorvente e a solução. Como foi obtido um valor negativo para ΔS^0_{ads} , pode-se inferir que, na faixa de 15 a 35 °C, moléculas de Ni-OEP, presentes em solução com tolueno, são ordenadamente transferidas para o estado adsorvido, na superfície do CAD.

Já as variações na energia livre de Gibbs dão indícios acerca da espontaneidade do processo. Como os valores estimados para ΔG^0_{ads} são negativos, para todas as temperaturas empregadas, afirma-se que o processo de adsorção da metaloporfirina em CAD ocorre de forma espontânea, sendo termodinamicamente favorável. Além disso, como esses valores estão entre 0 e -20 kJ.mol⁻¹, as interações adsorvato-adsorvente estabelecidas podem ter características de fisissorção, com baixo grau de perturbação dos estados eletrônicos dos componentes do sistema.

Enquanto as variações na entalpia evidenciam as alterações de energia de interação que ocorrem no decorrer da adsorção. O resultado obtido para ΔH^0_{ads} , $\Delta H^0_{ads} < 0$, indica que o processo de adsorção é exotérmico nessa faixa de temperatura estudada, sendo que, o aumento da temperatura ocasionou a redução dos valores da constante de equilíbrio K e, consequentemente, da capacidade de adsorção da porfirina, no equilíbrio. Devido ao baixo valor absoluto observado para a entalpia de adsorção, é possível que o mecanismo de adsorção em estudo tenha envolvido o estabelecimento de interações de baixa energia, do tipo van der Waals ou polarizadas, caracterizando um processo de adsorção do tipo fisissorção, o que foi confirmado pelo bom ajuste do modelo de Freundlich.

6.6. REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

A capacidade de regeneração do adsorvente é um importante fator a ser avaliado no estudo do emprego de determinado material na remoção de contaminantes, com finalidades tanto de reuso quanto de descarte adequado (DANESHVAR *et al.*, 2017).

Os ciclos de adsorção-dessorção subsequentes aos quais o CAD foi submetido, permitiram a avaliação do material na remoção e recuperação da Ni-OEP, considerando as variáveis $\%_{\text{remoção}}$, q_e , $\%_{\text{dessorção}}$ e q_{des} , conforme resultados apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores de $\%_{\text{remoção}}$, q_e , $\%_{\text{dessorção}}$ e q_{des} calculados para os respectivos ciclos de adsorção-dessorção de Ni-OEP em CAD.

Ciclo	$\%_{\text{remoção}}$	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$\%_{\text{dessorção}}$	$q_{\text{des}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
1	61,76	9,88	29,04	2,87
2	51,34	8,22	34,99	2,87
3	11,42	1,83	182,04	3,33
4	10,04	1,61	276,19	4,44
5	6,98	1,12	357,03	3,99

Por meio dos dados dispostos na Tabela 22, constatou-se a redução da porcentagem e da capacidade de adsorção da Ni-OEP ($\%_{\text{remoção}}$ e q_e , respectivamente) em CAD, com o avanço do número de ciclos. A diferença mais significativa foi observada após o segundo ciclo, com redução de cerca de 78% dos valores de $\%_{\text{remoção}}$ e q_e ($\%_{\text{remoção},3^{\circ}\text{ciclo}} = 0,22\%_{\text{remoção},2^{\circ}\text{ciclo}}$ e $q_{e,3^{\circ}\text{ciclo}} = 0,22q_{e,2^{\circ}\text{ciclo}}$).

Apesar da diminuição das variáveis associadas à adsorção da Ni-OEP na superfície do CAD, foi observado um aumento na porcentagem e capacidade de dessorção da porfirina ($\%_{\text{dessorção}}$ e q_{des} , respectivamente) de um ciclo para o outro. Portanto, houve a dessorção de moléculas de Ni-OEP adsorvidas em ciclos anteriores, o que justifica os valores de $\%_{\text{dessorção}}$ acima de 100%, a partir do 3° ciclo. Provavelmente, a partir do 3° ciclo, as interações entre o adsorvente e a Ni-OEP foram de baixíssima intensidade, favorecendo a dessorção. Assim, para os cinco ciclos, um total de 22,66 mg.g⁻¹ de Ni-OEP foram adsorvidas e 17,5 mg.g⁻¹ foram dessorvidas. Um resultado satisfatório quando o principal objetivo é recuperar a porfirina de um meio com diferentes compostos presentes.

Em trabalhos semelhantes, níquel é removido de materiais adsorventes de forma razoável empregando-se sistemas de eluição compostos por solução de ácido clorídrico (SHAHAT *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2018). No entanto, essa opção não foi considerada devido à possibilidade de dessorção apenas do íon metálico, mantendo a porfirina de base livre, de interesse comercial, ainda adsorvida no material.

6.7. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM MISTURA REAL DE ÓLEO

O processo de extração do óleo a partir dos folhelhos betuminosos negros, com tolueno, resultou em uma solução incolor, cujo espectro de massas, obtido por meio de FT-ICR MS APPI (+), é apresentado na Figura 37.

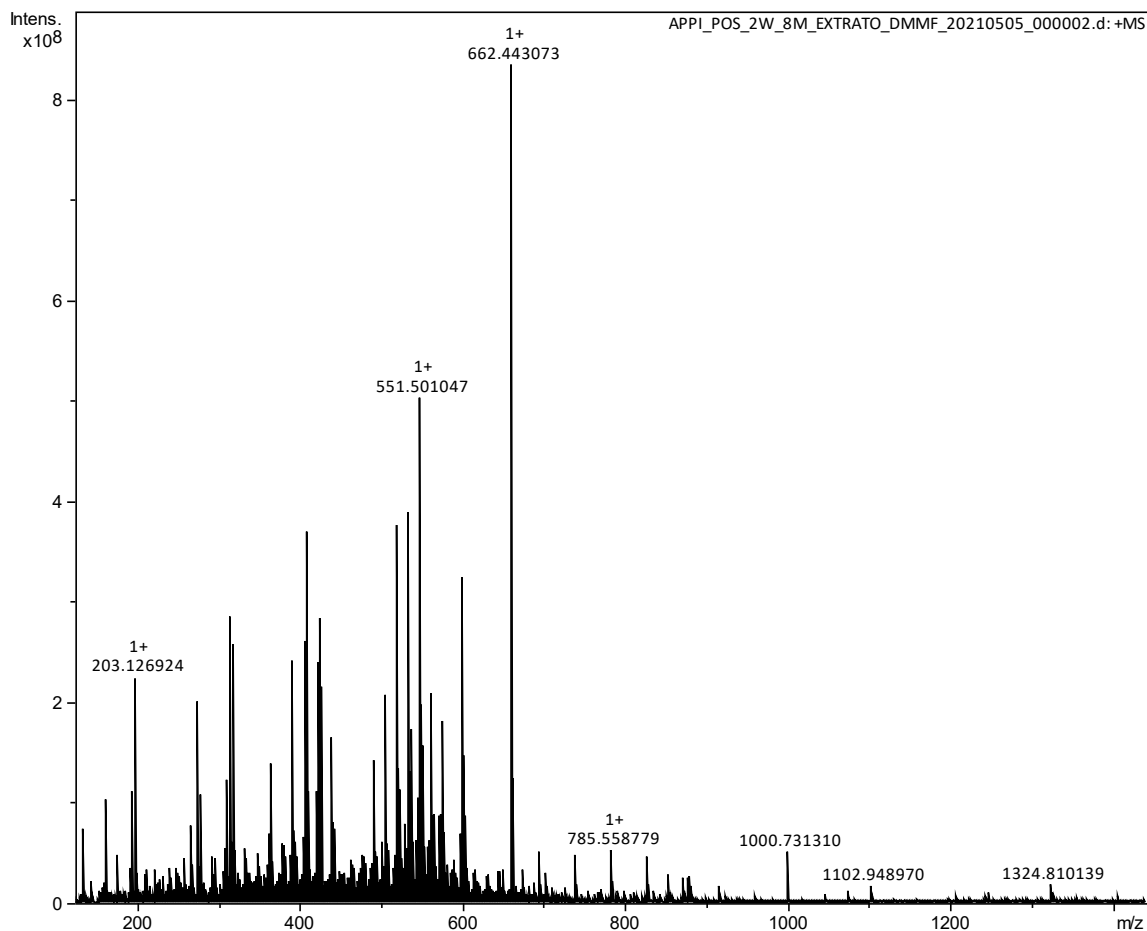


Figura 37 - Espectro de massa FT-ICR MS APPI (+), obtido para o extrato.

Os componentes do folhelho solúveis em tolueno podem estar distribuídos predominantemente entre hidrocarbonetos e compostos polares de oxigênio, enxofre e nitrogênio, composição comum aos folhelhos betuminosos coletados da região da Formação Irati (ALFERES; RODRIGUES; PEREIRA, 2011; DA SILVA; CORNFORD, 1985; GOLDBERG; HUMAYUN, 2016). A abundância relativa desses compostos é apresentada na Figura 38.

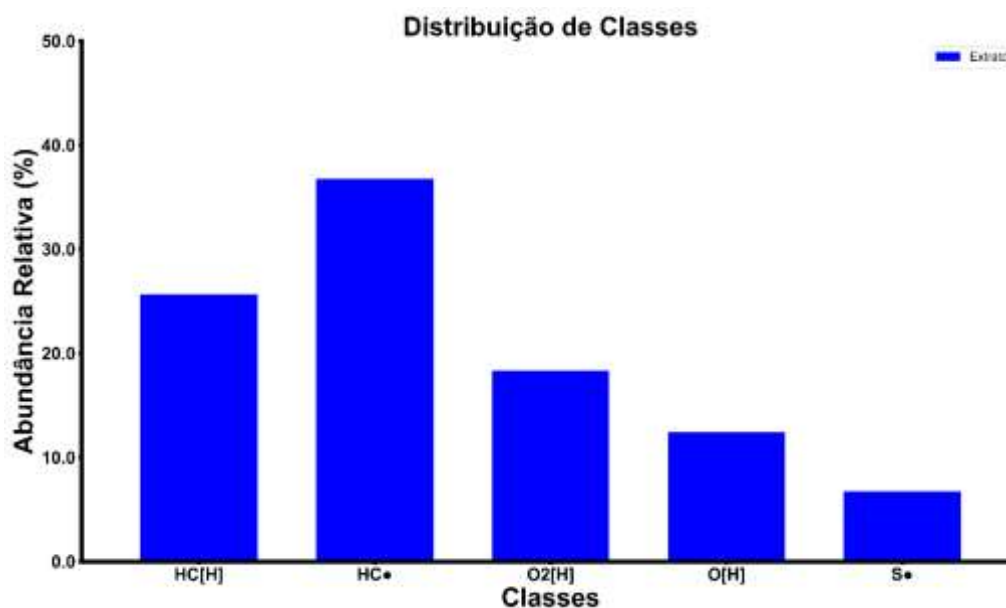


Figura 38 - Distribuição de classes de componentes do extrato e suas respectivas abundâncias relativas, em %.

A distribuição de porfirinas de níquel na composição de óleos betuminosos pode variar de acordo com as propriedades, nível de maturação e passado geológico do seu material de origem. No estudo de Liu *et al.* (2015), foram detectadas porfirinas de níquel, entre os tipos ETIO e DPEP, na faixa de m/z de 451,143 a 673,378, em resíduos pesados de óleo. Essas metaloporfirinas e uma série de isotopólogos foram detectadas por espectrometria de massas em asfaltenos (QIAN *et al.*, 2010), óleos crus (CHO *et al.*, 2014; RAMÍREZ-PRADILLA *et al.*, 2014) e betumes (MCKENNA *et al.*, 2014). A ocorrência natural da porfirina de níquel é constatada no extrato, comparando-se os espectros apresentados na Figura 39.

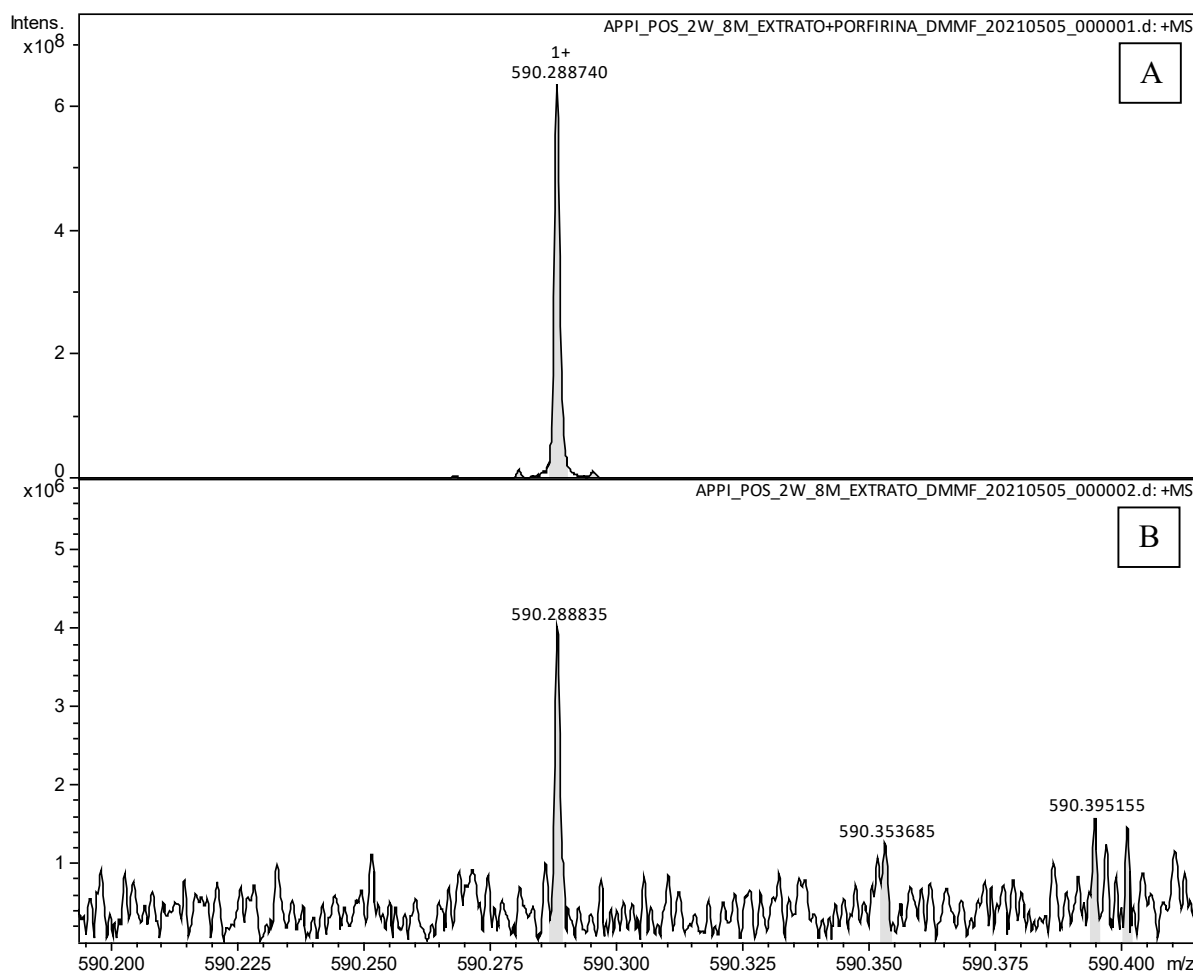


Figura 39 - Espectros de massa FT-ICR MS APPI (+), na faixa de m/z 590,2-590,4, obtidos para o extrato com adição de Ni-OEP (A) e para o extrato (B).

O pico característico da Ni-OEP ($C_{36}H_{44}N_4Ni$), correspondente à massa monoisotópica, ocorre em m/z próximo de 589,284. No entanto, é constatada a presença de isotopólogos da metaloporfirina na faixa de m/z de 590,288 a 594,281, em maiores abundâncias; e m/z de 595,289 a 598,290, em menores abundâncias. Essas informações podem ser verificadas por meio do espectro de massas e quadro apresentados na Figura 40. O isotopólogo mais abundante da Ni-OEP é identificado em posição de destaque tanto no espectro do extrato com a adição da porfirina sintética quanto no espectro do extrato antes do procedimento de adição, de acordo com os dados dispostos na Figura 39. A presença da metaloporfirina no extrato pode ser utilizada como ponto de partida na caracterização dos folhelhos a partir do conhecimento das estruturas e composição de biomarcadores.

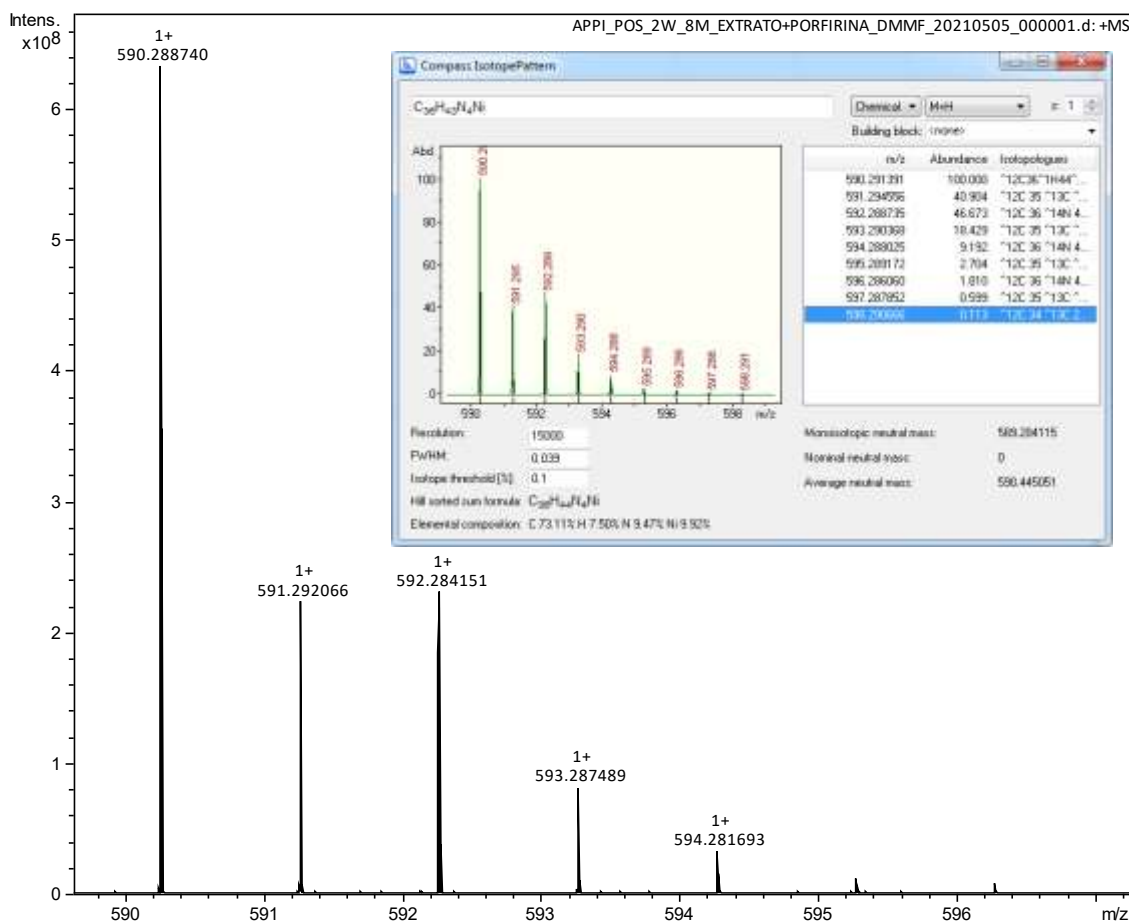


Figura 40 - Espectro de massas FT-ICR MS APPI (+), na faixa de m/z 590-597, obtido para o extrato com adição de Ni-OEP.

Além dos espectros de massas, foi obtido um espectro de varredura para o extrato, por meio de análise em espectrofotômetro UV-Vis, apresentado na Figura 41.

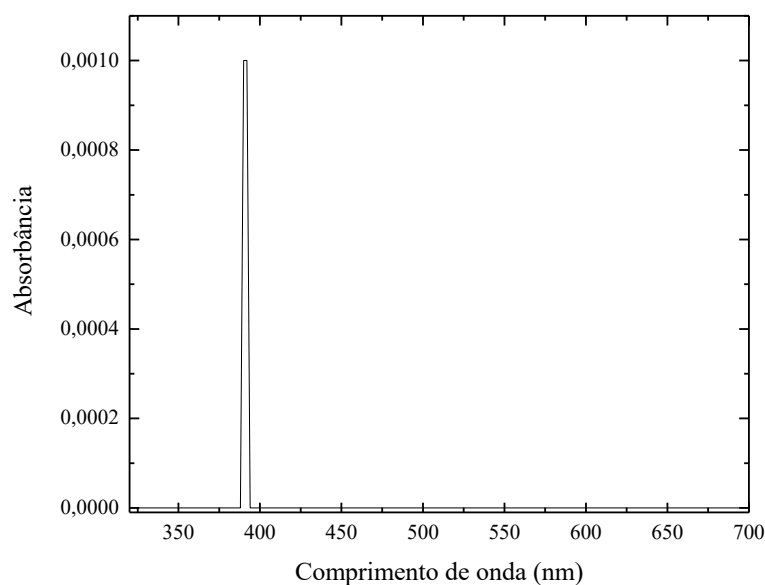


Figura 41 - Espectro de varredura para o extrato obtido a partir dos folhelhos betuminosos.

Por meio do espectro ilustrado, é possível afirmar que os compostos presentes no extrato não provocaram interferência significativa na análise quantitativa da Ni-OEP nas soluções reais de óleo após os processos de adsorção e dessorção. A única banda verificada, em λ próximo de 392 nm, pode ser um indicador qualitativo da presença da octaetilporfirina de níquel no óleo extraído, e, por consequência, no folhelho betuminoso de origem. Apesar da presença, a quantidade foi considerada insignificativa quando comparada à massa de Ni-OEP adicionada à parte do extrato, para a avaliação do processo adsorptivo.

Os resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de dessorção obtidos para o sistema real de óleo (extrato com adição de porfirina), empregando CAD como adsorvente, tolueno como solvente e clorofórmio como diluente, são apresentados na Tabela 23, na qual foram comparados aos valores de q_e e $\%_{dessorção}$ validados pós-otimização.

Tabela 23 - Resultados de comparação entre as capacidades de adsorção da Ni-OEP (q_e) e porcentagens de dessorção ($\%_{dessorção}$) obtidas para os sistemas modelo e real.

Variável	Sistema modelo (validação)	Sistema real
q_e (mg.g ⁻¹)	7,12 ± 0,07	9,04 ± 0,15
$\%_{dessorção}$ (%)	37,68 ± 1,41	20,25 ± 1,61

Apesar da adsorção competitiva com outros componentes do extrato presentes na solução inicial, houve um aumento na capacidade de adsorção da Ni-OEP em CAD com o uso de uma solução de partida real de óleo. É possível que tenha ocorrido a adsorção preferencial de compostos menores que a porfirina metálica, dentre eles hidrocarbonetos e heterocompostos de oxigênio e enxofre, limitando os sítios ativos do adsorvente disponíveis para adsorção, mas formando uma camada adsorvida potencialmente adsorvente. Compostos heterogêneos polares podem ter sido adsorvidos, criando um meio de adsorção mais propício à formação de interações mais específicas e mais intensas com a metaloporfirina. O estabelecimento de interações mais energéticas pode ter dificultado o processo de dessorção subsequente, justificando os menores valores obtidos na solução real de óleo. Interações adsorvato-adsorvente e adsorvato-adsorvato do tipo π - π são menos intensas e podem ter sido rompidas durante o processo dessortivo com solvente. Enquanto as interações adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente com característica de adsorção reativa limitaram o processo de dessorção, indicando a necessidade de maior quantidade de energia para o enfraquecimento de tais interações.

A adsorção de outros componentes do extrato é comprovada por meio da comparação entre os espectros de massas apresentados na Figura 42.

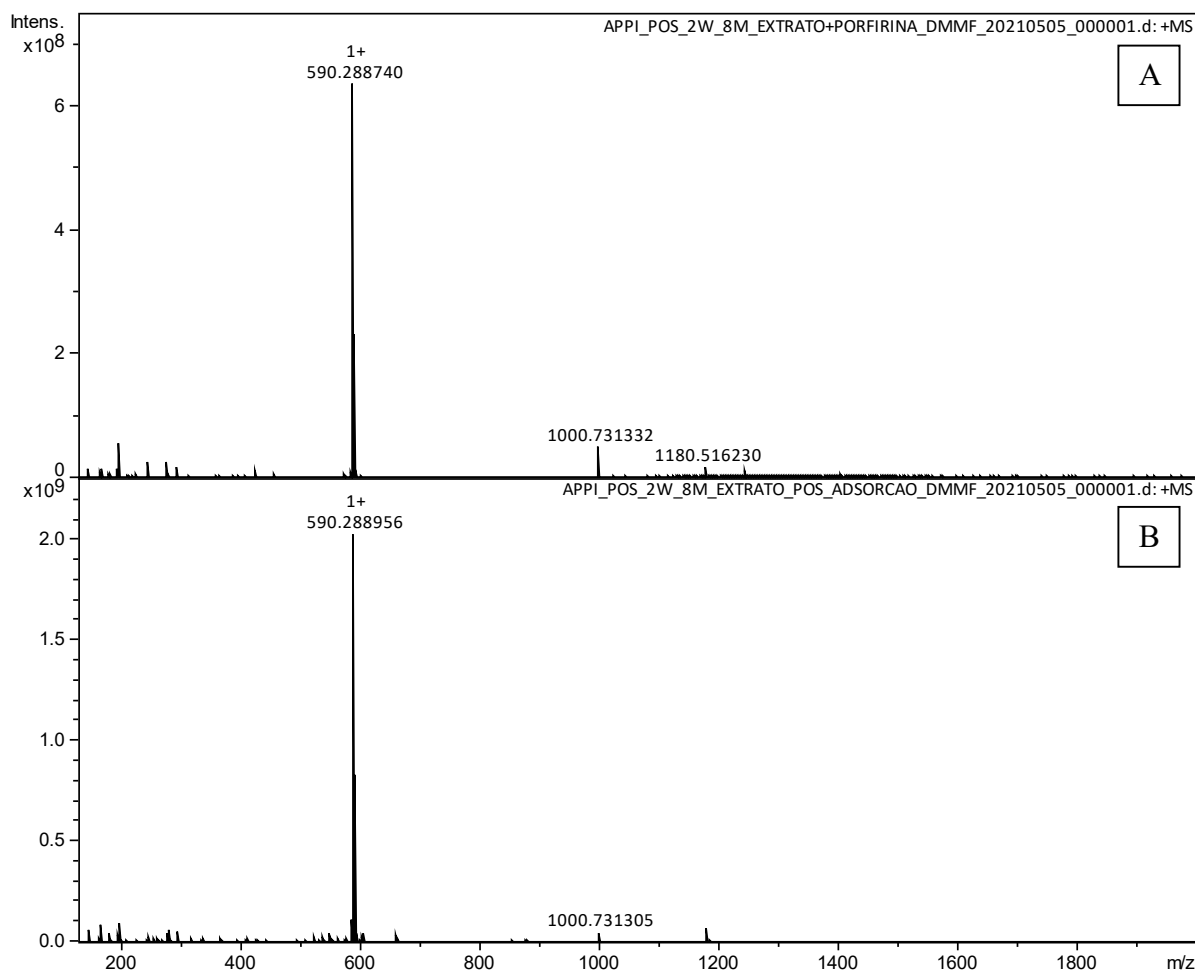


Figura 42 - Espectros de massas FT-ICR MS APPI (+) obtidos para o extrato antes (A) e após (B) o processo de adsorção em CAD.

Bandas anteriormente presentes no espectro do extrato (Figura 42A) não são verificadas no espectro obtido após o processo adsorativo (Figura 42B), sendo constatada a adsorção de outros componentes do extrato. Verifica-se, ainda, a presença de Ni-OEP residual no extrato pós-adsorção, devido à persistência da banda em m/z próximo de 590,289. A adsorção preferencial de heterocomponentes do extrato pode ter ocorrido com a formação de uma primeira monocamada de adsorvido composta por moléculas de maior polaridade, em relação à metaloporfirina. Apesar da adsorção desses outros compostos heterogêneos do extrato (oxigenados e sulfurados) na superfície do adsorvente, a separação da metaloporfirina foi alcançada, visto que grande parte da quantidade de Ni-OEP adicionada manteve-se em solução após o processo adsorativo (concentração residual de $3,48 \text{ mg.L}^{-1}$). Enquanto os demais compostos foram adsorvidos.

Além da quantidade de porfirina residual presente em solução pós-adsorção, parte da quantidade adsorvida foi recuperada por meio do processo de dessorção (Tabela 23). O espectro de massas da solução pós-dessorção é apresentado na Figura 43.

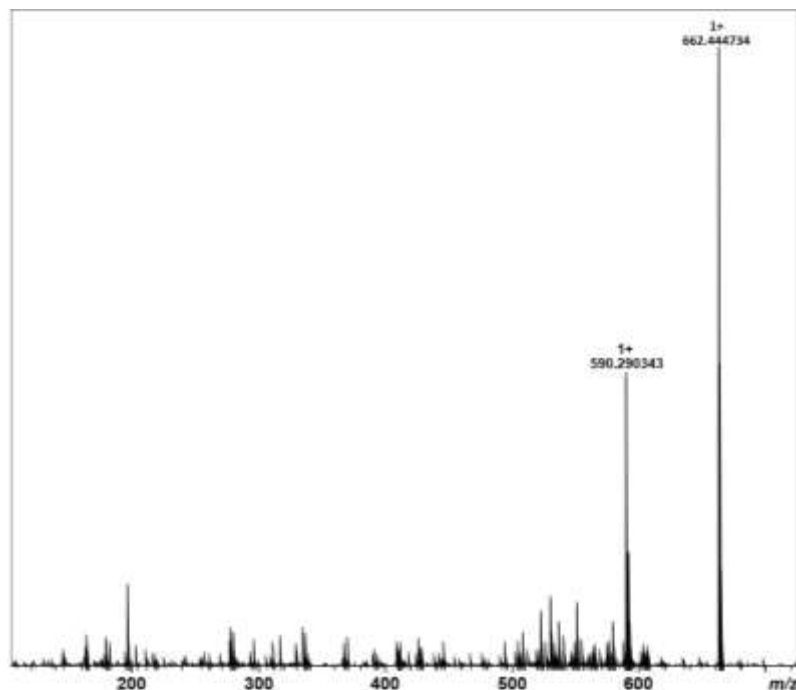


Figura 43 - Espectro de massas FT-ICR MS APPI (+) obtido para a solução pós-dessorção.

No espectro exposto na Figura 43, é verificada a presença de predominantemente de duas classes de compostos na solução obtida após o processo de dessorção com clorofórmio. O pico em m/z próximo de 590,290 corresponde à presença da Ni-OEP em solução, enquanto o pico em m/z próximo de 662,445 pode ser indicativo da presença de vanadil porfirinas de ocorrência natural no folhelho. Liu *et al.* (2015) detectaram porfirinas do tipo $C_xH_yN_4VOS$ na faixa de m/z de 634,196 a 746,322, em resíduos pesados de óleo. A banda possivelmente característica da porfirina de vanádio é verificada no espectro de massas do extrato (Figura 37), mas não é constatada a presença de resíduos na solução pós-adsorção (Figura 42B), indicando que houve adsorção desse composto no CAD, e posterior dessorção (Figura 43).

Avaliando-se os espectros apresentados na Figura 44, foi confirmada a dessorção da Ni-OEP, sem perdas de suas informações estruturais. As bandas observadas nos espectros das frações analisadas (Figuras 44A a 44D) são semelhantes e correspondentes à estrutura da octaetilporfirina de níquel e seus isotopólogos.

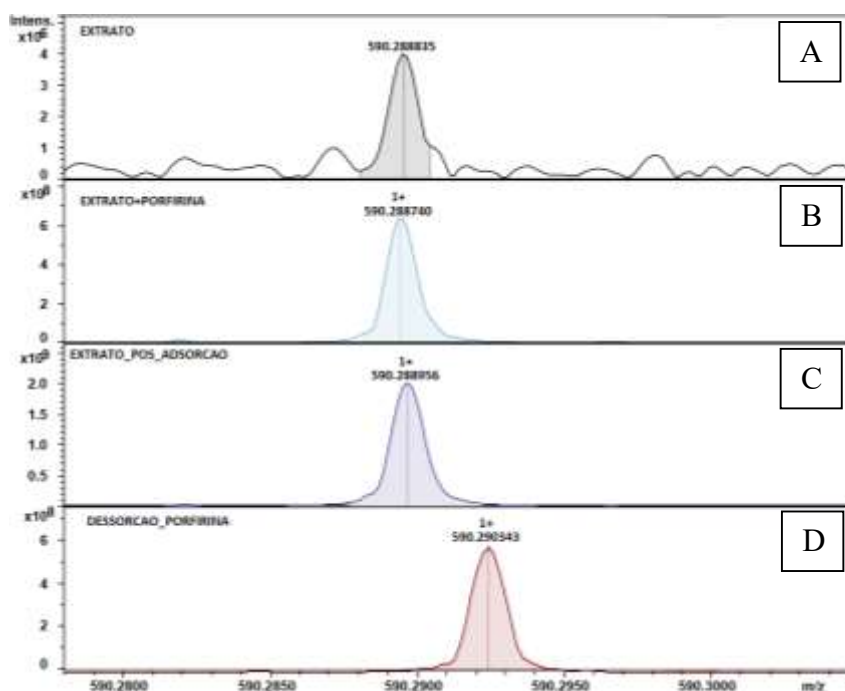


Figura 44 - Espectros de massas FT-ICR MS APPI (+) obtidos para extrato (A), para o extrato com adição de Ni-OEP (B), para o extrato pós-adsorção em CAD (C) e para a solução pós-dessorção com clorofórmio (D).

Os processos de adsorção e dessorção da Ni-OEP, presente em solução real de óleo, resultaram na recuperação de aproximadamente 4 mg.L^{-1} da porfirina, inicialmente adicionada ao extrato em concentração de 8 mg.L^{-1} . Também é notório a utilização de carvões ativados como catalisadores, e geralmente para maior eficiência na reação, tratamentos com hidróxido de sódio ou ácido sulfúrico são realizados no material (WINTER *et al.*, 2020 e 2016). Nesse sentido, a adsorção da Ni-OEP, juntamente com compostos polares de oxigênio e enxofre pode tornar o CAD um catalisador promissor.

A verificação da separação e recuperação da Ni-OEP, e possivelmente de porfirinas de vanádio (VO-OEP), utilizando um sistema real de óleo é de extrema importância econômica e geológica. Assim como outras petroporfirinas, elas podem ser empregadas como alternativas a análogos porfirínicos sintéticos, de grande aplicação em áreas à catálise e à terapia fotodinâmica, o que eleva o seu valor agregado. Os preços da VO-OEP sintética estão em torno de R\$15,00/mg, enquanto os da Ni-OEP chegam a R\$ 24,00/mg (SIGMA ALDRICH, 2021). Além disso, os avanços em estudos de processos de separação podem aumentar a eficiência dos métodos de especiação das classes porfirínicas presentes no óleo, contribuindo para o conhecimento de informações acerca de suas propriedades, origem e passado geológico.

6.8. PROVÁVEIS MECANISMOS DE ADSORÇÃO

Apesar da complexidade inerente aos mecanismos de adsorção de metaloporfirinas devido à presença de regiões básicas e ácidas em sua estrutura (LEE; HONG; JANG, 2017), com a análise dos resultados obtidos é possível a suposição fundamentada de prováveis mecanismos de adsorção da octaetilporfirina de níquel em carvão ativado de casca de dendê.

Devido à concordância entre os mecanismos sugeridos pelos modelos mais adequados na descrição dos comportamentos dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção experimentais, é indiscutível a importância das propriedades tanto do material adsorvente (CAD) quanto do adsorvato (Ni-OEP) no estabelecimento das interações que os coordenam. A superfície altamente heterogênea do CAD, aliada aos diferentes caracteres ácido-base das regiões nitrogenada e metálica da Ni-OEP e a sua facilidade em formar agregados multiporfirínicos, são responsáveis pela ocorrência de interações em diferentes níveis de energia. Os quais se estabelecem de maneira favorável, podendo ocasionar a formação de multicamadas fisicamente adsorvidas. Sendo esse fator um possível agente facilitador do posterior processo de dessorção.

Os maiores valores de capacidade de adsorção no equilíbrio para o CAD e para o OG, nessa ordem, possibilitam supor que parte das interações formadas entre as moléculas porfirínicas e as superfícies desses materiais adsorventes podem ser do tipo dispersivas ácido-base, devido ao caráter ácido de grupos funcionais oxigenados nelas presentes e básico das regiões nitrogenadas dos anéis (LEE; HONG; JANG, 2017). Alguns autores destacam a importância dos grupos carboxílicos no estabelecimento dessas interações com compostos nitrogenados, inclusive melhorando o desempenho da adsorção desses componentes em carvão ativado (ALMARRI; MA; SONG, 2009; NA *et al.*, 2011). É possível que haja contribuição do estabelecimento desse mesmo tipo de interação entre o centro metálico porfirínico de caráter ácido (LEE; HONG; JANG, 2017) e reativo (GOTTFRIED, 2015) e grupos funcionais básicos da superfície do CAD, presentes em proporção similar aos grupos ácidos, conforme a caracterização realizada por Ferreira *et al.*, 2019.

Os anéis aromáticos característicos da estrutura tetrapirrólica podem ter colaboração significativa no processo adsorptivo, devido à confirmação da adsorção de moléculas de Ni-OEP na superfície gráfica (Tabela 10). Sendo o possível mecanismo baseado na formação de interações dispersivas do tipo π - π com a superfície-base do CAD, semelhante à estrutura da grafite, como proposto por Villacañas *et al.* (2006) em seu estudo sobre a adsorção de

compostos aromáticos em carvão ativado e por Feng *et al.* (2015) em seu trabalho sobre a adsorção de nitrogenados (quinolina) no mesmo material adsorvente.

Os resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de dessorção obtidos para os processos adsorptivo e dessorptivo otimizados, apesar de satisfatórios, podem ter sido limitados, respectivamente, pela ocupação de sítios ativos do carvão ativado por moléculas do solvente (tolueno), que pode apresentar altas capacidades de adsorção no material adsorvente (DELAGE; PRE; LE CLOIREC, 2000; WANG *et al.*, 2004; OH *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2012). E também pelo estabelecimento de interações de maior intensidade entre os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e os centros metálicos da porfirina, que podem modificar os seus estados químico, eletrônico e magnético (GOTTFRIED, 2015).

As interações menos energéticas podem ter sido rompidas com menor dificuldade durante o processo de dessorção com solvente. No entanto, as interações mais intensas, características da formação de oclusões porfirínicas e adsorção reativa, foram os maiores obstáculos ao processo de recuperação dos materiais (CASTILLO; VARGAS, 2016; DERAKHSHESH *et al.*, 2013). A suposição da adsorção preferencial das moléculas de Ni-OEP nas estruturas microporosas dos materiais pode ter dificultado a dessorção das mesmas, devido aos mecanismos de preenchimento associados (LIU *et al.*, 2020). Parte da porfirina residual adsorvida nas superfícies dos materiais pode estar presente na forma de tectons, formados no decorrer da adsorção de octaetilporfirinas em superfícies de base gráfitica (HIPPS; MAZUR, 2018; OGUNRIDE *et al.*, 2006). A recuperação de compostos de petroporfirina pode ser facilitada evitando a formação de oclusões (FAN *et al.*, 2020).

No processo de adsorção da Ni-OEP em solução real de óleo houve a interferência de outros componentes presentes no extrato. Heterocompostos oxigenados e sulfurados, que conferem maior acidez à solução inicial, podem ter estabelecido interações preferenciais com os sítios ativos do CAD. Devido à maior polaridade desses compostos em relação à Ni-OEP, eles podem ocasionar a formação de interações mais específicas e de maior energia com a superfície do carvão ativado. Tais interações podem ter o mesmo efeito de um tratamento do material adsorvente com solução ácida: a monocamada formada por compostos adsorvidos limita os sítios ativos do CAD disponíveis, mas pode ser vista como uma camada potencialmente adsorvente para a adsorção das moléculas porfirínicas. A formação de novos sítios ativos, mais polares, podem ter facilitado a formação de interações do tipo dispersivas ácido-base com a Ni-OEP. O estabelecimento de interações de maior intensidade, com características de quimissorção, dificultou o posterior processo dessorptivo, justificando os

valores de $\%_{\text{dessorção}}$ abaixo dos otimizados. Por outro lado, a dessorção se mostrou um processo promissor de separação, já que a Ni-OEP foi um dos únicos compostos dessorvidos do CAD.

7. CONCLUSÕES

A realização de testes de adsorção em diferentes adsorventes e a execução dos planejamentos experimentais qualitativo e quantitativos permitiram a seleção das condições que favorecem os maiores valores de capacidade de adsorção e porcentagem de dessorção, variáveis de avaliação do desempenho dos processos adsorptivos e dessorptivos, respectivamente. O adsorvente mais eficiente na remoção da octaetilporfirina de níquel presente inicialmente em tolueno foi o carvão ativado de casca de dendê, provavelmente devido à combinação de suas características superficiais mais favoráveis em relação às dos demais materiais testados: funcionalização, estrutura de microporos desenvolvida e altos valores de área específica; sendo selecionados como solvente e diluente, o tolueno e o clorofórmio, nessa ordem. As condições para maximização simultânea da capacidade de adsorção e porcentagem de dessorção, dentro dos limites preestabelecidos, foram menores temperaturas de adsorção, menores razões sólido/líquido de adsorção e dessorção e maior temperatura de dessorção.

As influências do tempo de processo e da concentração inicial da solução foram estudadas por meio da obtenção e avaliação dos dados cinéticos e de equilíbrio, que foram melhor ajustados, respectivamente, pelas equações dos modelos de Elovich e Freundlich, em razão do alto grau de heterogeneidade da superfície do CAD; ressaltando a importância da química superficial do adsorvente no controle do mecanismo de adsorção. Os dados de termodinâmica de adsorção indicam a ocorrência de um processo adsorptivo espontâneo ($\Delta G^0_{ads} < 0$) e exotérmico ($\Delta H^0_{ads} < 0$), com transferência ordenada das moléculas de Ni-OEP do estado solvatado para o estado adsorvido ($\Delta S^0_{ads} < 0$).

A combinação dos resultados obtidos permitiu a suposição de um provável mecanismo para a adsorção das moléculas da porfirina sintética, baseada na formação de interações do tipo π - π entre os anéis aromáticos do adsorvato e o plano grafitico basal da superfície do carvão ativado, comportamento observado em trabalhos semelhantes. Além da possível existência de interações dispersivas do tipo ácido-base, devido às regiões polarizadas características tanto da estrutura do adsorvato quanto da superfície do adsorvente. Não se descarta a formação de multicamadas, em razão da facilidade do adsorvato em formar agregados multiporfirínicos.

Os resultados obtidos para a adsorção da Ni-OEP em sistema real de óleo foram semelhantes aos obtidos para o estudo da adsorção da porfirina em sistema modelo. Os mecanismos de interação podem ser estendidos para o processo real, com destaque para o aumento do número de interações adsorvato-adsorvente mais específicas, com características

de quimissorção, devido ao aumento da polaridade da superfície do adsorvente. Pode-se dizer que, apesar da limitação no processo de recuperação da metaloporfirina, houve sucesso no emprego da adsorção como método de separação, devido à presença predominante de Ni-OEP residual na solução pós-adsorção.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, J. *et al.* Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 1145-1158, 2017.

ADEYEMO, A.A.; ADEOYE, I.O.; BELLO, O.S. Metal organic frameworks as adsorbents for dye adsorption: overview, prospects and future challenges. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 1846-1863, 2012.

ADLER, A.D. *et al.* A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 476-476, 1967.

ADLER, A.D. *et al.* **The Porphyrins: Structure and Synthesis, Part A.** Vancouver: Harcourt Brace Jovanovich, v. 1, p. 648, 1978.

AFFOURI, H.; SAHRAOUI, O. The sedimentary organic matter from a Lake Ichkeul core (far northern Tunisia): Rock-Eval and biomarker approach. **Journal of African Earth Sciences**, v. 129, p. 248-259, 2017.

AGUIAR, C.R.L. **Adsorção do corante têxtil amarelo básico 28 sobre carvão ativado: modificação, isoterma, cinética e reúso.** 2014. 208 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

AHARONI, C.; TOMPKINS, F.C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. **Advances in Catalysis**, v. 21, n. C, p. 1-49, 1970.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 1. – The non-ellovichian part of the isotherm. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 72, p. 400-408, 1976.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. – Theoretical models. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 73, p. 456-464, 1977.

ALFERES, C.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, n. 1, p. 47-54, 2011.

ALI, M.F.; ABBAS, S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. **Fuel Processing Technology**, v. 87, n. 7, p. 573-584, 2006.

AL-JANABI, N. *et al.* Velocity variation effect in fixed bed columns: A case study of CO₂ capture using porous solid adsorbents. **AIChE Journal**, v. 64, n. 6, p. 2189-2197, 2018.

ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon-and alumina-based adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 2, p. 951-960, 2009.

ALVES, A.C.M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

AMORA JÚNIOR, M.R. **Avaliação em uma unidade piloto da desativação de catalisadores industriais de hidrotratamento**. 2015. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

AN, Y. *et al.* Two-step synthesis of a single-layer grafting self-floating adsorbent for anionic dyes adsorption, surface separation and concentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121262, 2020.

ANDRADE, S.M.; COSTA, S.M.B. Spectroscopic studies on the interaction of a water soluble porphyrin and two drug carrier proteins. **Biophysical Journal**, v. 82, n. 3, p. 1607-1619, 2002.

ANISUZZAMAN, S.M. *et al.* Adsorptive denitrogenation of fuel by oil palm shells as low cost adsorbents. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 23, p. 3156-3161, 2014.

AO, W. *et al.* Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 92, p. 958-979, 2018.

ARAKI, K.; TOMA, H.E. Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6/A, p. 962-975, 2002.

ASGAR, H.; DEEN, K.M.; RIAZ, U.; RAHMAN, Z.U.; SHAH, U.H.; HAIDER, W. Synthesis of graphene via ultra-sonic exfoliation of graphite oxide and its electrochemical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 206, p. 7-11, 2018.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical chemistry for the life sciences**. Oxford University Press, USA, 2011.

BAHAMON, D. *et al.* Energetic evaluation of swing adsorption processes for CO₂ capture in selected MOFs and zeolites: Effect of impurities. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 458-473, 2018.

BAIG, N. *et al.* Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 244, p. 370-382, 2019.

BANERJEE, M.; BASU, R.K.; DAS, S K. Cr (VI) adsorption by a green adsorbent walnut shell: adsorption studies, regeneration studies, scale-up design and economic feasibility. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 693-702, 2018.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BARROSO-BUJANS, F. *et al.* Sorption and desorption behavior of water and organic solvents from graphite oxide. **Carbon**, v. 48, n. 11, p. 3277-3286, 2010.

BARWISE, A.J.G. Use of porphyrins as a maturity parameter for oils and sediments. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 12, n. 1, p. 309-315, 1983.

BEYENE, H.D. The potential of dyes removal from textile wastewater by using different treatment technology. A review. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2, n. 6, p. 347-353, 2014.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 493-504, 2011.

BIN ROSTANI, K. **Effect of Crude Oil Vanadyl Porphyrin Content and Blending on Heat Exchanger Fouling**. 2013. 230 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Imperial College London, London, 2013.

BOYD, G.E.; ADAMSON, A.W.; MYERS JR, L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics¹. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947.

BRENNAN, J.K. *et al.* Water in porous carbons. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 187, p. 539-568, 2001.

BRODIE, B.C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 249-259, 1859.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S. *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

BUENO, C. **Planejamento operacional de refinarias**. 2003. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 234-246, 2008.

CAI, Y. *et al.* Constructing a multi-layer adsorbent for controllably selective adsorption of various ionic dyes from aqueous solution by simply adjusting pH. **Chemical Engineering Journal**, p. 122829, 2019.

CASTILLO, J.; VARGAS, V. Metal porphyrin occlusion: Adsorption during asphaltene aggregation. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 10, p. 873-879, 2016.

CAUMETTE, G. *et al.* Element speciation analysis of petroleum and related materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 3, p. 263-276, 2009.

CHEN, C.; WU, S. The effects of pretreatment on the surface properties of soils. **Chemosphere**, v. 32, n. 6, p. 1083-1090, 1996.

CHEN, F. *et al.* Adsorption kinetics and thermodynamics of vanadyl etioporphyrin on asphaltene in pentane. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 11, p. 6408-6418, 2013.

CHEN, F. *et al.* Metal porphyrin adsorption onto asphaltene in pentane solution: a comparison between vanadyl and nickel etioporphyrins. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3592-3601, 2017a.

CHEN, F. *et al.* The function of poly aromatic nuclei structure for adsorption of vanadyl/nickel etioporphyrin on asphaltene/graphene. **Fuel Processing Technology**, v. 174, p. 132-141, 2018.

CHEN, J. *et al.* Adsorbent synthesis of polypyrrole/TiO₂ for effective fluoride removal from aqueous solution for drinking water purification: Adsorbent characterization and adsorption mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 495, p. 44-52, 2017b.

CHO, Y. *et al.* Evaluation of laser desorption ionization coupled to fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to study metalloporphyrin complexes. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 11, p. 6699-6706, 2014.

CHOJNACKA, K.; MIKULEWICZ, M. Green analytical methods of metals determination in biosorption studies. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 254-265, 2019.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CRINI, G. *et al.* Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. In: **Green Adsorbents for Pollutant Removal**. Springer, Cham, p. 23-71, 2018.

CRUZEIRO, V.W.D. **Estudos teóricos do espectro de absorção de porfirinas e ftalocianinas**. 2014. 277 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Grupo de Física Atômica e Molecular, Departamento de Física Geral, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

CZERNUSZEWICZ, R.S. Geochemistry of porphyrins: biological, industrial and environmental aspects. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 4, n. 4, p. 426-431, 2000.

DAHL, J.E.P. *et al.* Source rock quality determination from oil biomarkers I: a new geochemical technique. **AAPG bulletin**, v. 78, n. 10, p. 1507-1526, 1994.

DANESHVAR, E. *et al.* Desorption of methylene blue dye from brown macroalga: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 443-453, 2017.

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.

DA SILVA, Z.C.C.; CORNFORD, C. The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 8, n. 6, p. 399-411, 1985.

DE DECKER, J. *et al.* Ship-in-a-bottle CMPO in MIL-101 (Cr) for selective uranium recovery from aqueous streams through adsorption. *Journal of hazardous materials*, v. 335, p. 1-9, 2017.

DE SOUZA, I.V.A.F.; MENDONÇA FILHO, J.G.; MENEZES, T.R. Avaliação do efeito térmico das intrusivas ígneas em um horizonte potencialmente gerador da Bacia do Paraná: Formação Irati. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 2 suppl, p. 138-148, 2008.

DECHAINED, G.P.; GRAY, M.R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 5, p. 2795-2808, 2010.

DELAGE, F.; PRE, P.; LE CLOIREC, P. Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 22, p. 4816-4821, 2000.

DEMIRBAS, A.; BAFAIL, A.; NIZAMI, A. Heavy oil upgrading: Unlocking the future fuel supply. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 303-308, 2016.

DENG, X.; QI, L.; ZHANG, Y. Experimental study on adsorption of hexavalent chromium with microwave-assisted alkali modified fly ash. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 1, p. 18, 2018.

DIMIEV, A.M.; ALEMANY, L.B.; TOUR, J.M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 576-588, 2012.

DREYER, D.R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

DUBININ, M.M. Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. **Carbon**, v. 17, n. 6, p. 505-506, 1979.

DUYCK, C. *et al.* Trace element distributions in biodegraded crude oils and fractions from the Potiguar Basin, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 978-986, 2008.

EL NADI, M.E.H.; ABD ALLA, M.A.F. Removing heavy metals from wastewater by using rice husk wastes fiber. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, v. 8, n. 6, p. 3929-3933, 2019.

ELSAYED, E. *et al.* Experimental testing of aluminium fumarate MOF for adsorption desalination. **Desalination**, v. 475, n. 1, p. 114170, 2020.

ENELL, A. *et al.* Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. **Chemosphere**, v. 61, n. 10, p. 1529-1538, 2005.

ESPINOSA, M. *et al.* Separation and identification of porphyrin biomarkers from a heavy crude oil Zaap-1 offshore well, Sonda de Campeche, México. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 18, n. 07, p. 542-551, 2014.

ETIM, U.J. *et al.* Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 667-676, 2016.

ETIM, U.J. *et al.* Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 273, p. 276-285, 2018.

FAN, L. *et al.* Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, p. 523-529, 2013.

FAN, S. *et al.* Microwave-assisted Petroporphyrin Release from Asphaltene Aggregates in Polar Solvents. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 3, p. 2683-2692, 2020.

FARIA, G.S. *et al.* Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

FEICHT, P.; EIGLER, S. Defects in graphene oxide as structural motifs. **ChemNanoMat**, v. 4, n. 3, p. 244-252, 2018.

FENG, X. *et al.* Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. **RSC Advances**, v. 5, n. 91, p. 74684-74691, 2015.

FERREIRA, M.E.O. *et al.* Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 208-216, 2019.

FISCHER, H.; GLEIM, W. Synthese des porphins. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 521, n. 1, p. 157-160, 1935.

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

FRANGUELLI, F.P.; TANNOUS, K.; CIONE COPPI, C. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1437-1450, 2019.

FREEMAN, D.H.; SWAHN, I.D.; HAMBRIGHT, P. Spectrophotometry and solubility properties of nickel and vanadyl porphyrin complexes. **Energy & Fuels**, v. 4, n. 6, p. 699-704, 1990.

FREUNDLICH, H.M.F. *et al.* Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GARY, J.H.; HANDWERK, G.E.; KAISER, M.J. Petroleum refining: technology and economics. **CRC press**, 2007.

GE, R. *et al.* The influence of combination mode on the structure and properties of porphyrin-graphene oxide composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 45-52, 2015.

GHASEMABADI, S.M. *et al.* Investigation of continuous adsorption of Pb (II), As (III), Cd (II), and Cr (VI) using a mixture of magnetic graphite oxide and sand as a medium in a fixed-bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4840-4849, 2018.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GIRALDO-DÁVILA, D. *et al.* Selective ionization by electron-transfer MALDI-MS of vanadyl porphyrins from crude oils. **Fuel**, v. 226, p. 103-111, 2018.

GOLDBERG, K.; HUMAYUN, M. Geochemical paleoredox indicators in organic-rich shales of the Irati Formation, Permian of the Paraná Basin, southern Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 46, n. 3, p. 377-393, 2016.

GONG, J. *et al.* Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148-157, 2015.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GOTTFRIED, J.M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 3, p. 259-379, 2015.

GOURIER, D. *et al.* EPR, ENDOR, and HYSCORE study of the structure and the stability of vanadyl– porphyrin complexes encapsulated in silica: potential paramagnetic biomarkers for the origin of life. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 10, p. 3714-3725, 2010.

GOUTERMAN, M. Spectra of porphyrins. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 6, p. 138-163, 1961.

GOUTERMAN, M. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings. **The Porphyrins**, v. 3, 1978.

GRUBER, L.D.A. **Estudo de ácidos naftênicos em petróleo Brasileiro: Métodos de extração e análise cromatográfica**. 2009. 68 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 6, p. 1100-1107, 1998.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 315-325, 2014.

HARRACHE, Z. *et al.* Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. **Microchemical Journal**, v. 144, p. 180-189, 2019.

HARRIOTT, P.; CHENG, A. T. Kinetics of spent activated carbon regeneration. **AIChE journal**, v. 34, n. 10, p. 1656-1662, 1988.

HE, M.; MOLDOWAN, J.M.; PETERS, K.E. Biomarkers: Petroleum. **Encyclopedia of Geochemistry**. Springer, Cham. 2018.

HIGGINS, M.B. *et al.* Paleoenvironmental implications of taxonomic variation among $\delta^{15}\text{N}$ values of chloropigments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 22, p. 7351-7363, 2011.

HIPPS, K.W.; MAZUR, U. Kinetic and thermodynamic control in porphyrin and phthalocyanine self-assembled monolayers. **Langmuir**, v. 34, n. 1, p. 3-17, 2018.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HO, Y.; OFOMAJA, A.E. Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 117-123, 2006.

HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HOFMANN, U.; HOLST, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, v. 72, n. 4, p. 754-771, 1939.

HONG, D.Y. *et al.* Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 10, p. 1537-1552, 2009.

HU, Q. *et al.* Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 20-25, 2018.

HUANG, X.; NAKANISHI, K.; BEROVA, N. Porphyrins and metalloporphyrins: versatile circular dichroic reporter groups for structural studies. **Chirality: The Pharmacological, Biological, and Chemical Consequences of Molecular Asymmetry**, v. 12, n. 4, p. 237-255, 2000.

HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

HUSEBY, B.; BARTH, T.; OCAMPO, R. Porphyrins in Upper Jurassic source rocks and correlations with other source rock descriptors. **Organic Geochemistry**, v. 25, n. 5-7, p. 273-294, 1996.

IEA. **IEA: Data and Statistics**, 2019. Data browser. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/>. Acesso em: 12 de abril de 2020.

IGLESIAS, B.A. **Síntese e propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de uma triazeno-porfirina**. 2012. 234 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ISMAIL, S.N.A.S. *et al.* Adsorption of malachite green dye from aqueous solution using corn cob. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, v. 2031, n. 1, p. 20036, 2018.

JESUS, D.R.P. **Síntese e Caracterização De Porfirinas Polares Visando a Obtenção De Compostos Hidrofílicos**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

JIANG, N. *et al.* Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116152, 2019.

JUROW, M. *et al.* Porphyrins as molecular electronic components of functional devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 19-20, p. 2297-2310, 2010.

KANO, F. *et al.* Fractal model for adsorption on activated carbon surfaces: Langmuir and Freundlich adsorption. **Surface Science**, v. 467, n. 1-3, p. 131-138, 2000.

KARIMI, S.; YARAKI, M. T.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 535-553, 2019.

KASHIYAMA, Y. *et al.* Nitrogen and carbon isotopic compositions of copper, nickel, and vanadyl porphyrins in Cretaceous black shales. **Earth, Life, and Isotopes**, p. 313-335, 2010.

KASHIYAMA, Y.; KITAZATO, H.; OHKOUCHI, N. An improved method for isolation and purification of sedimentary porphyrins by high-performance liquid chromatography for compound-specific isotopic analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, n. 1-2, p. 73-83, 2007.

KHAJURIA, H.; PISTIKOPOULOS, E.N. Optimization and Control of Pressure Swing Adsorption Processes Under Uncertainty. **AIChE Journal**, v. 59, n. 1, p. 120-131, 2012.

KHAN, H.; YERRAMILI, A.S.; D'OLIVEIRA, A.; ALFORD, T.L.; BOFFITO, D.C.; PATIENCE, G.S. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 6, p. 1255-1266, 2020.

KHOSRAVI, R. *et al.* Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite: adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 163-174, 2018.

KIM, J.H. *et al.* Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1-2, p. 74-83, 2006.

KONDO, F.M. **Estudo do efeito da radiação ionizante na utilização dos catalisadores desativados de craqueamento**. 2014. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

KOO, L.Y. *et al.* Decision support for integrated refinery supply chains: Part 2. Design and operation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, n. 11, p. 2787-2800, 2008.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K.M.; LEE, C. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 649-655, 2010.

KUMOLO, S.T. *et al.* Identification of metal porphyrins in Duri crude oil. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, v. 496, n. 1, p. 12038, 2019.

KUNDU, S.; GUPTA, A.K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, n. 1-2, p. 93-106, 2006.

KUZMIN, S.M.; CHULOVSKAYA, S.A.; PARFENYUK, V.I. Structures and properties of porphyrin-based film materials part I. The films obtained via vapor-assisted methods. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 23-34, 2018.

KÜSTER, W. Beiträge zur Kenntnis des Bilirubins und Hämins. **Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie**, v. 82, n. 6, p. 463-483, 1912.

KYZAS, G.Z. *et al.* Removal of dorzolamide from biomedical wastewaters with adsorption onto graphite oxide/poly (acrylic acid) grafted chitosan nanocomposite. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 399-406, 2014.

LAGERGREN, S. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LAMICHHANE, S.; KRISHNA, K.C.B.; SARUKKALIGE, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review. **Chemosphere**, v. 148, p. 336-353, 2016.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LAVIN-LOPEZ, M.P. *et al.* The influence of graphite particle size on the synthesis of graphene-based materials and their adsorption capacity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 582, p. 123935, 2019.

LEE, D.W. *et al.* The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 17, p. 5723-5728, 2010.

LEE, H.; HONG, K.; JANG, W. Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 354, p. 46-73, 2017.

LERF, A. *et al.* Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.

LI, C. *et al.* Modified nano-graphite/Fe₃O₄ composite as efficient adsorbent for the removal of methyl violet from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 196, p. 348-356, 2014.

LI, L. *et al.* Adsorption of volatile organic compounds on three activated carbon samples: Effect of pore structure. **Journal of Central South University**, v. 19, n. 12, p. 3530-3539, 2012.

LI, N. *et al.* The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. **New Carbon Materials**, v. 26, n. 6, p. 470-478, 2011.

LI, S. *et al.* Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 291-300, 2017.

LIMA, E.C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J.C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIN, X. *et al.* Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 222-231, 2017.

LIN, H. *et al.* Graphite oxide/boron nitride hybrid membranes: The role of cross-plane laminar bonding for a durable membrane with large water flux and high rejection rate. **Journal of Membrane Science**, v. 593, p. 117401, 2020.

LIPPENS, B.C.; DE BOER, J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319-323, 1965.

LIU, J. *et al.* Adsorption of aromatic compounds on porous covalent triazine-based framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 372, n. 1, p. 99-107, 2012.

LIU, H. *et al.* Characterization of vanadyl and nickel porphyrins enriched from heavy residues by positive-ion electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 8, p. 4803-4813, 2015.

LIU, H. *et al.* Efficient removal of tetrabromobisphenol A using microporous and mesoporous carbons: the role of pore structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 298, p. 110052, 2020.

LIU, Z. *et al.* Direct observation of oxygen configuration on individual graphene oxide sheets. **Carbon**, v. 127, p. 141-148, 2018.

LOPES, A.R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. 2014. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LU, J. *et al.* Stable, regenerable and 3D macroporous Pd (II)-imprinted membranes for efficient treatment of electroplating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 116220, 2019.

LUZ, A.D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

LUZ, M.S. **Elementos traço em óleo cru: determinação total e estudo de especiação**. 2013. 154 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MA, J. *et al.* Enhanced adsorption for the removal of antibiotics by carbon nanotubes/graphene oxide/sodium alginate triple-network nanocomposite hydrogels in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 242, p. 125188, 2019.

MA, J.; LIU, C.; CHEN, K. Removal of Cr (VI) species from water with a newly-designed adsorptive treatment train. **Separation and Purification Technology**, v. 234, p. 116041, 2020.

MAHALAKSHMI, M.; SARANAATHAN, S.E. Film-pore diffusion modeling for the adsorption of aqueous dye solution onto acid-treated sugarcane bagasse. **Desalination and Water Treatment**, v. 168, p. 324-339, 2019.

MARASCHIN, A.J.; RAMOS, A.S. Breve abordagem histórica sobre o potencial energético dos folhelhos da formação Irati (Bacia do Paraná) no Estado do Rio Grande do Sul. **Boletim Geográfico do Rio Grande do Sul**, n. 25, p. 174-183, 2015.

MARCANO, D.C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.

MARLER, R.T.; ARORA, J.S. The weighted sum method for multi-objective optimization: new insights. **Structural and Multidisciplinary Optimization**, v. 41, n. 6, p. 853-862, 2010.

MARYUTINA, T.A.; TIMERBAEV, A.R. Metal speciation analysis of petroleum: Myth or reality?. **Analytica Chimica Acta**, 2017.

MASEL, R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

MAYER, I. **Obtenção e propriedades de meso tetra (piridil) porfirinas supermoleculares e dos nanomateriais obtidos por montagem eletrostática camada por camada**. 2005. 162 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5ª edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p., 1993.

MCKENNA, A.M. *et al.* Unprecedented ultrahigh resolution FT-ICR mass spectrometry and parts-per-billion mass accuracy enable direct characterization of nickel and vanadyl porphyrins in petroleum from natural seeps. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 4, p. 2454-2464, 2014.

MILWIDSKY, B.M. *et al.* Crude oil: Liquid Chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 1, p. 9, 2000.

MIRONOV, N.A. *et al.* Chromatographic isolation of vanadyl porphyrins from heavy oil resins. **Russian Chemical Bulletin**, v. 66, n. 8, p. 1450-1455, 2017.

MIRONOV, N.A. *et al.* Comparative Study of Resins and Asphaltenes of Heavy Oils as Sources for Obtaining Pure Vanadyl Porphyrins by the Sulfocationite-Based Chromatographic Method. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12435-12446, 2018.

MOORE, M.R. The biochemistry of heme synthesis in porphyria and in the porphyrinurias. **Clinics in Dermatology**, v. 16, n. 2, p. 203-223, 1998.

MOUSAVI, M. *et al.* Preferential adsorption of nickel porphyrin to resin to increase asphaltene precipitation. **Fuel**, v. 236, p. 468-479, 2019.

MOUSTAFA, Y.M.; MORSI, R.E. Biomarkers. In: **Chromatography and Its Applications**. IntechOpen, 2012.

MUNIYALAKSHMI, M.; SETHURAMAN, K.; SILAMBARASAN, D. Synthesis and characterization of graphene oxide nanosheets. **Materials Today: Proceedings**, 2019.

MURANAKA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 165 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MUSSATTO, S.I.; ROBERTO, I.C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Food Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.

NA, L.I. *et al.* The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. **New Carbon Materials**, v. 26, n. 6, p. 470-478, 2011.

NAEEM, H. *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide sheets integrated with gold nanoparticles and their applications to adsorptive removal and catalytic reduction of water contaminants. **RSC Advances**, v. 8, n. 7, p. 3599-3610, 2018.

NAKAJIMA, T.; MATSUO, Y. Formation process and structure of graphite oxide. **Carbon**, v. 32, n. 3, p. 469-475, 1994.

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

NASUHA, N.; HAMEED, B.H.; DIN, A.T.M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 126-132, 2010.

NCIBI, M.C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 207-212, 2008.

NOORPOOR, Z.; PAKDEHI, S.G.; RASHIDI, A. High capacity and energy-efficient dehydration of liquid fuel 2-dimethyl amino ethyl azide (DMAZ) over chromium terephthalic (MIL-101) nanoadsorbent. **Adsorption**, v. 23, n. 5, p. 743-752, 2017.

NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. Research on the BET surface area and packing of molecules on the activated carbon. **Adsorption**, v. 10, n. 1, p. 69-77, 2004.

OGUNRINDE, A.; HIPPS, K.W.; SCUDIERO, L. A scanning tunneling microscopy study of self-assembled nickel (II) octaethylporphyrin deposited from solutions on HOPG. **Langmuir**, v. 22, n. 13, p. 5697-5701, 2006.

OH, K. *et al.* Breakthrough data analysis of adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 632-638, 2010.

OLANIPEKUN, O. *et al.* Adsorption of lead over graphite oxide. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 857-860, 2014.

OLIVEIRA, E.H.C. **Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos**. 2016. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Goiás, Recife, 2016.

OLIVEIRA, F.J.V.E.; MELO JR, M.A.; AIROLDI, C. Inorganic–organic hybrids presenting high basic center content: SBA-15 incorporation, toxic metals sorption and energetic behavior. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1045-1056, 2013.

OLIVEIRA, R.F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. 63 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

OLIVEIRA, V.E. **Síntese e caracterização espectroscópica de adutos obtidos com porfirinas, ácido esquárico e os metais de transição Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)**. 2011. 173 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

OREJÓN, K.L.R. **Geoquímica orgânica aplicada aos betumes das rochas estratigráficas da bacia de São Luís**. 2017. 138 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 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.

PENDOLINO, F.; ARMATA, N. **Graphene oxide in environmental remediation process**. Switzerland: Springer, 2017.

PENG, S. *et al.* Crystal structure of uroporphyrinogen III synthase from *Pseudomonas syringae* pv. tomato DC3000. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 408, n. 4, p. 576-581, 2011.

PEREIRA, F.A.V. **Desenvolvimento e Aplicação de Adsorventes para a Remoção de Compostos de Enxofre e Nitrogênio de Derivados do Petróleo**. 2015. 242 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

PEREIRA, M.R.C. **Fotofísica de porfirinas e ftalocianinas em matrizes de TiO₂ preparadas em método de sol-gel**. 2004. 209 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Física, Universidade do Minho, Braga, 2004.

PÉREZ-MARÍN, A.B. *et al.* Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007.

PERNG, J.H.; BOCIAN, D.F. Resonance Raman spectra of free base and zinc (II) octaethylporphyrin anions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 12, p. 4804-4811, 1992.

PETERS, K.E. *et al.* **The biomarker guide**. 2^a ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.

PINTO, J.C. On the costs of parameter uncertainties. Part 2: Impact of EVOP procedures on the optimization and design of experiments. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, n. 3, p. 412-421, 2001.

POERSCH, S. **Aplicação de óxido de grafeno/L-cisteína como adsorvente em extração em fase sólida**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

PRADO, G.H.C.; DE KLERK, A. Demetalation of metallophthalocyanines by mild halogenation without disrupting the tetrapyrrole macrocycle. **Fuel**, v. 161, p. 43-48, 2015.

PRADO, G.H.C.; RAO, Y.; DE KLERK, A. Nitrogen removal from oil: a review. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 1, p. 14-36, 2016.

PRICE, K.V.; STORN, R.M. Differential Evolution – a simple and eficiente adaptive scheme for global optimization over continuous spaces, **Artigo Técnico TR-95-012**, ICSI, Berkeley, CA, 1995.

PUBCHEM. Compound summary: **2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine nickel(II)**. National Library of Medicine, *National Center for Biotechnology Information*, 2019. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/526506#section=Computed-Properties>. Acesso em: 27 de junho de 2021.

QIAN K. *et al.* Enrichment, resolution, and identification of nickel porphyrins in petroleum asphaltene by cyclograph separation and atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 413-419, 2010.

RAHMAN, N.; HASEEN, U. Equilibrium modeling, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption of Pb (II) by a hybrid inorganic–organic material: polyacrylamide zirconium (IV) iodate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 19, p. 8198-8207, 2014.

RAMÍREZ-PRADILLA, J.S. *et al.* Comprehensive petroporphyrin identification in crude oils using highly selective electron transfer reactions in MALDI-FTICR-MS. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3899-3907, 2019.

RANA, M.S. *et al.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. **Fuel**, v. 86, n. 9, p. 1216-1231, 2007.

RAO, M.M. *et al.* Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 28, n. 5, p. 849-858, 2008.

REDLICH, O.J.D.L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 8, p. 2319-2358, 1994.

RIBEIRO, J.N. *et al.* Evaluation of photodynamic activity of octaethylporphyrin and vanadyl octaethylporphyrin. **Applied Cancer Research, São Paulo**, v. 25, n. 3, p. 142-150, 2005.

RIBEIRO, J.N. *et al.* Avaliação da atividade fotodinâmica de porfirinas para uso em terapia fotodinâmica através da fotoxidação de triptofano. **Eclética Química**, v. 32, n. 1, p. 7-14, 2007.

ROCHA, P.S. *et al.* O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província petrolífera brasileira. **Bahia Análise & Dados**, v. 11, n. 4, p. 32-44, 2002.

ROTHEMUND, P. A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, n. 4, p. 625-627, 1936.

ROURKE, J.P. *et al.* The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 14, p. 3173-3177, 2011.

RUESS, G. Über das graphitoxyhydroxyd (graphitoxyd). **Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften**, v. 76, n. 3-5, p. 381-417, 1947.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 433 p., 1984.

RUWOLDT, J. *et al.* Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: Part 3. Effect of asphaltenes on wax crystallization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 554, p. 129-141, 2018.

RYTTING, B.M. *et al.* Ultrahigh-Purity Vanadyl Petroporphyrins. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 5, p. 5711-5724, 2018.

SAIF, T. *et al.* Microstructural imaging and characterization of oil shale before and after pyrolysis. **Fuel**, v. 197, p. 562-574, 2017.

SAITO, S.; OSUKA, A. Expanded porphyrins: intriguing structures, electronic properties, and reactivities. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 19, p. 4342-4373, 2011.

SALVESTRINI, S. *et al.* Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 310-316, 2014.

SAMA, S.G. *et al.* Recent trends in element speciation analysis of crude oils and heavy petroleum fractions. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 2017.

SANGON, S. *et al.* Valorisation of waste rice straw for the production of highly effective carbon based adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1128-1139, 2018.

SANO, Y. *et al.* Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 3, p. 169-174, 2004.

SANTOS, R.G. *et al.* An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 571-590, 2014.

SCHOLZ, W.; BOEHM, H.P. Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 369, n. 3-6, p. 327-340, 1969.

SCHWARZBAUER, J.; JOVANČIĆEVIĆ, B. The Biomarker Approach. In: **From Biomolecules to Chemofossils**. Springer, Cham, p. 15-25, 2016.

SENGE, M.O. *et al.* Nonlinear optical properties of porphyrins. **Advanced Materials**, v. 19, n. 19, p. 2737-2774, 2007.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J. Adsorption of ammonia on graphite oxide/Al₁₃ composites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 353, n. 1, p. 30-36, 2010.

SHAFIEI, M. *et al.* Synthesis and adsorption performance of a modified micro-mesoporous MIL-101 (Cr) for VOCs removal at ambient conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 164-174, 2018.

SHAH, N.K.; LI, Z.; IERAPETRITOU, M.G. Petroleum refining operations: key issues, advances, and opportunities. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 3, p. 1161-1170, 2010.

SHAHAT, A. *et al.* Visual nickel (II) ions treatment in petroleum samples using a mesoporous composite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 957-967, 2018.

SHAHRAKI, Z.H.; SHARIFIFARD, H.; LASHANIZADEGAN, A. Grape stalks biomass as raw material for activated carbon production: synthesis, characterization and adsorption ability. **Materials Research Express**, v. 5, n. 5, p. 055603, 2018.

SHANG, H. *et al.* Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 250-257, 2016.

SHEINTUCH, M.; MATATOV-MEYTAL, Y.I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 73-80, 1999.

SIGMA ALDRICH. **Catálogo de produtos Sigma Aldrich (Merck)**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/269948?lang=pt®ion=BR>. Acesso em 28 de maio de 2021.

SILVA, J.A.M. Porfirinas e Porfirias: I – Estrutura, biossíntese e regulação. **Revista das Ciências Médicas da Universidade de Lourenço Marques**, Moçambique, v. 5, p. 109-141, 1970.

SILVA, H.S. *et al.* The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids. **Fuel**, v. 188, p. 374-381, 2017.

SILVA, N.K.G. *et al.* Effects of underflow diameter and vortex finder length on the performance of a newly designed filtering hydrocyclone. **Powder Technology**, v. 286, p. 305-310, 2015.

SILVA, T.L.S. **Geocronologia, geoquímica isotópica Re-Os e elemental em folhelhos pirobetuminosos da Formação Ipubi, Bacia do Araripe**. 2017. 95 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Departamento de Geologia, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SMITH, A.T. *et al.* Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.

SONG, H.S. *et al.* Enhanced adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability on the composites of zinc oxide with reduced graphite oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 264-273, 2014.

SONG, M. *et al.* Study on adsorption properties and mechanism of Pb²⁺ with different carbon based adsorbents. **Science of the Total Environment**, v. 618, p. 1416-1422, 2018.

SOUZA, I.M.S. *et al.* Adsorption capacity evaluation of zeolites as carrier of isoniazid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 292, p. 109733, 2020.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of petroleum product analysis**. 5^a edition, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

STOYANOV, S.R. *et al.* Computational and experimental study of the structure, binding preferences, and spectroscopy of nickel (II) and vanadyl porphyrins in petroleum. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 6, p. 2180-2188, 2010.

SUN, M.; LI, J. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. **Nano Today**, v. 20, p. 121-137, 2018.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. v. 25, Japan: Kodansha, 1989.

SWAIN, A.K.; BAHADUR, D. Enhanced stability of reduced graphene oxide colloid using cross-linking polymers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 18, p. 9450-9457, 2014.

SZABÓ, T. *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 11, p. 2740-2749, 2006.

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.

TEN HULSCHER, T.E.M.; CORNELISSEN, G. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants-a review. **Chemosphere**, v. 32, n. 4, p. 609-626, 1996.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THUNELL, S. Porphyrins, porphyrin metabolism and porphyrias. I. Update. **Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation**, v. 60, n. 7, p. 509-540, 2000.

TOLAZZI, N. *et al.* Adsorption equilibrium models: Computation of confidence regions of parameter estimates. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 138, p. 144-157, 2018.

TONG, Y.; MAYER, B.K.; MCNAMARA, P.J. Adsorption of organic micropollutants to biosolids-derived biochar: estimation of thermodynamic parameters. **Environmental Science: Water Research & Technology**, 2019.

TREIBS, A. Chlorophyll-und Hämin-derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. Ein Beitrag zur Entstehung des Erdöls. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 510, n. 1, p. 42-62, 1934.

VAN BERKEL, G.J.; QUIRKE, J.M.E.; FILBY, R.H. The Henryville Bed of the New Albany shale—I. Preliminary characterization of the nickel and vanadyl porphyrins in the bitumen. **Organic Geochemistry**, v. 14, n. 2, p. 119-128, 1989.

VIJAYARAGHAVAN, K. *et al.* Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 304-308, 2006.

VILLACANÑAS, F. *et al.* Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, n. 1, p. 128-136, 2006.

VINCENT, T. *et al.* Thallium (I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 517-526, 2014.

WALLS, W.D. Petroleum refining industry in China. **Energy Policy**, v. 38, n. 5, p. 2110-2115, 2010.

WANG, C. *et al.* Adsorption equilibria of aromatic compounds on activated carbon, silica gel, and 13X zeolite. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 3, p. 527-531, 2004.

WANG, Z. *et al.* Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. In: **Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics**. Academic Press, p. 131-254, 2016.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WEBER, W.J.; SMITH, E.H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 11, p. 1040-1050, 1987.

WEN, J. *et al.* A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 29-36, 2010.

WINTER, C. *et al.* Activated carbons for chalcone production: Claisen-Schmidt condensation reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 604-610, 2016.

WINTER, C. *et al.* Babassu Activated Carbon as Catalyst for Chalcone Production by Claisen-Schmidt Reaction: Kinetic Study, Mechanism Proposal and Continuous Flow Bed Reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 415-423, 2020.

WOLTERING, M. *et al.* Simultaneous quantitative analysis of Ni, VO, Cu, Zn and Mn geoporphyrins by liquid chromatography-high resolution multistage mass spectrometry: Method development and validation. **Chemical Geology**, v. 441, p. 81-91, 2016.

WU, C. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 93-100, 2007.

XU, H. *et al.* Characterization of Petroporphyrins Using Ultraviolet–Visible Spectroscopy and Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 2, p. 517-524, 2005.

XU, H.; YU, D.; QUE, G. Characterization of petroporphyrins in Gudao residue by ultraviolet–visible spectrophotometry and laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry. **Fuel**, v. 84, n. 6, p. 647-652, 2005.

XU, J. *et al.* Spherical polymer brushes bearing imidazole groups as novel nickel remover for crude oil. **Fuel**, v. 226, p. 47-53, 2018.

YAKUBOV, M.R. *et al.* Isolation of porphyrins from heavy oil objects. **Phthalocyanines and Some Current Applications**, p. 153, 2017.

YAN, F. *et al.* Determination of adsorption isotherm parameters with correlated errors by measurement error models. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 921-930, 2015.

YANG, C. *et al.* Indium-based metal-organic framework/graphite oxide composite as an efficient adsorbent in the adsorption of rhodamine B from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 687, p. 804-812, 2016.

YANG, W.; GAO, Y.; CASEY, J.F. Determination of trace elements in crude oils and fuel oils: A comprehensive review and new data. In: **Solution chemistry: Advances in research and applications**. Nova Science Publishers Hauppauge, New York, p. 159-205, 2018.

YAO, Y. *et al.* Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3040-3046, 2010.

YAZIDI, A. *et al.* Monolayer and multilayer adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: Application of advanced statistical physics models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 283, p. 276-286, 2019.

YOUCEF, L.D.; BELAROU, L.S.; LÓPEZ-GALINDO, A. Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 179, p. 105145, 2019.

ZELDOWITSCH, J. Adsorption site energy distribution. **Acta Phys. Chim. URSS**, v. 1, p. 961-973, 1934.

ZHANG, B.; KANG, J.; KANG, T. Monte Carlo simulations of methane adsorption on kaolinite as a function of pore size. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 49, p. 410-416, 2018.

ZHANG, Z. *et al.* Removal of mercury by magnetic nanomaterial with bifunctional groups and core-shell structure: Synthesis, characterization and optimization of adsorption parameters. **Applied Surface Science**, v. 500, p. 143970, 2019.

ZHAO, X. *et al.* Separation and characterization of vanadyl porphyrins in Venezuela Orinoco heavy crude oil. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 6, p. 2874-2882, 2013.

ZHAO, X.; XU, C.; SHI, Q. Porphyrins in Heavy Petroleums: A Review. In: **Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures**. Springer, Cham, p. 39-70, 2015.

ZHAO, Y. *et al.* Adsorptive removal of endocrine-disrupting compounds and a pharmaceutical using activated charcoal from aqueous solution: kinetics, equilibrium, and mechanism studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 33, p. 33897-33905, 2019.

ZHENG, F. *et al.* Simultaneous Detection of Vanadyl, Nickel, Iron, and Gallium Porphyrins in Marine Shales from the Eagle Ford Formation, South Texas. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 10, p. 10382-10390, 2018.

ZHENG, Y. *et al.* Influence of temperature on adsorption selectivity: Coal-based activated carbon for CH₄ enrichment from coal mine methane. **Powder Technology**, v. 347, p. 42-49, 2019.

ZHOU, Z. *et al.* Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni (II) ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 341, p. 355-364, 2018.

ZHU, W. *et al.* Effect of solvent binding on UV-vis spectra and redox potentials of octaethylporphyrins containing first-row transition metal ions. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 13, n. 12, p. 1233-1242, 2009.

ZUKAL, A. *et al.* The effect of pore size dimensions in isorecticular zeolites on carbon dioxide adsorption heats. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, p. 157-163, 2018.