



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

**DÉBORA FEDERICI DOS SANTOS**

Engenharia Química, UNIFEB, 2017

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE OSSO  
BOVINO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM MISTURA MODELO  
E REAL DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**GOIÂNIA**

**2020**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO 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 nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**     **Dissertação**     **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

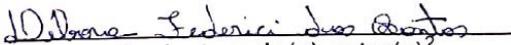
Nome completo do autor: DÉBORA FEDERICI DOS SANTOS

Título do trabalho: ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE OSSO BOVINO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM MISTURA MODELO E REAL DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO

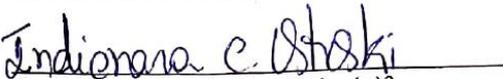
**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  **SIM**     **NÃO**<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 34 / 02 / 2020

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados 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.

<sup>2</sup> A assinatura deve ser escaneada.

**DÉBORA FEDERICI DOS SANTOS**

**ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE OSSO  
BOVINO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM MISTURA MODELO  
E REAL DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Indianara Conceição Ostroski

**GOIÂNIA  
2020**

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

Santos, Débora Federici dos

Estudo da capacidade de adsorção do carvão ativado de osso bovino para remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo e real de querosene de aviação [manuscrito] / Débora Federici dos Santos. - 2020.

xviii, 75 f.

Orientador: Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2020.

Bibliografia. Anexos.

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

1. ácido n-dodecanóico. 2. dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção. 3. regeneração térmica. 4. caracterização do adsorvente. I. Conceição Ostroski, Indianara, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

### ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 36 da sessão da Defesa de Dissertação de **Débora Federici dos Santos**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **sete de fevereiro de dois mil e vinte**, a partir da(s) **13h30**, no **Auditório I do IQ II**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Dissertação intitulada "**Estudo da capacidade de adsorção do carvão ativado de osso bovino para remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo e real de querosene de aviação**". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (IQ/UFV)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (IQ/UFV), membro titular interno e Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá (IFV), membro titular externo. 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 Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (IQ/UFV), Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) sete de fevereiro de dois mil e vinte.

#### TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 07/02/2020, às 16:15, 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 **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 07/02/2020, às 16:16, 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 **Fernando Pereira de Sá, Usuário Externo**, em 07/02/2020, às 16:18, 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.ufv.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufv.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1148752** e o código CRC **8F908CEB**.

Referência: Processo nº 23070.001299/2020-43

SEI nº 1148752

*Dedico este trabalho aos meus pais, Diogo Cardoso  
dos Santos e Carla Renata Federici dos Santos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelas oportunidades colocadas em meu caminho e por me guiar em cada momento da vida;

Aos meus pais, Carla Renata e Diogo, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos e por sempre acreditarem no meu potencial;

À minha irmã, Daniela, por sempre estar ao meu lado me dando forças e à toda a minha família pelo incentivo;

À Fabíola Melazo Amorim Silva Costa e sua família, por todo carinho e dedicação que tiveram comigo;

À minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Indianara Conceição Ostroski, pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, pela dedicação, confiança e ensinamentos e também, pela compreensão nos momentos difíceis que passei nessa jornada;

Aos meus amigos do mestrado, Igor, Fabíola, Matheus, Jéssica e Wanessa, pela amizade e por toda ajuda, sempre guardarei boas lembranças de todos;

A todos do grupo de pesquisa do LaCEnPA em especial, Ketley, Cristiane, Isabela e Gabriela, pelos momentos de descontração, propiciando um ambiente agradável de trabalho;

A UFG, em especial a todos do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química;

A FAPEG e CAPES por possibilitar a realização da minha pesquisa por meio da concessão de bolsa;

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indireta, para realização desse trabalho.

Muito obrigada.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”*

***Marthin Luther King***

## RESUMO

O querosene de aviação é um dos derivados do petróleo obtido pela destilação do óleo bruto em temperaturas que variam de 150 a 300 °C. A presença de ácidos naftênicos nesse combustível proporciona instabilidade térmica e aumento da acidez, o que conseqüentemente, ocasiona o aumento do efeito corrosão nos motores das aeronaves. A remoção dos ácidos naftênicos pode ser obtida por meio da adsorção, empregando materiais porosos. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o carvão ativado de osso bovino (CAB) quanto à sua capacidade de remover o ácido n-dodecanóico (AD) em mistura modelo e real de querosene de aviação por meio dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção. No ensaio cinético, o equilíbrio foi alcançado em 180 min para mistura modelo e também, 180 min para mistura real sendo que, os modelos teóricos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o de pseudo-primeira e pseudo- segunda ordem, respectivamente. Os resultados indicaram uma adsorção relativamente rápida quando comparado a utilização de outros adsorventes apresentados na literatura, como peneiras mesoporosas e perovskitas modificadas. Na isoterma de adsorção, foi verificado que a quantidade adsorvida no equilíbrio em mistura modelo e real foi de 600 e 780 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, e o modelo com melhor ajuste foi o de Freundlich. Também foi possível recuperar o CAB após o processo adsorptivo por meio da regeneração térmica. E, por fim, foi realizado um estudo comparativo, quanto a eficiência de remoção de AD, entre o CAB e o sistema de filtragem por polímeros utilizado pela empresa distribuidora de combustível, sendo que o CAB foi o mais eficiente, podendo tornar-se uma opção viável, barata e com possibilidade de regeneração, para ser utilizado como um material filtrante.

**PALAVRAS-CHAVES:** ácido n-dodecanóico; dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção; regeneração térmica; caracterização do adsorvente.

## ABSTRACT

Aviation kerosene is one of the petroleum derivatives obtained by the distillation of crude oil at temperatures ranging from 150 to 300 °C. The presence of naphthenic acids in this fuel provides thermal instability and increased acidity, which consequently increases the corrosion effect on aircraft engines. Naphthenic acid removal can be obtained by adsorption employing porous materials. Thus, the main objective of this work was to evaluate bovine bone activated charcoal (CAB) for its ability to remove n-dodecanoic acid (AD) in model and real mixture of aviation kerosene through data experimental obtained in kinetics and adsorption isotherm. In the kinetic assay, the equilibrium was reached at 180 min for model mixture and 180 min for real mixture, and the theoretical models that best fits the experimental data were pseudo-first and pseudo- second order, respectively. The results indicated a relatively fast adsorption when compared to the use of other adsorbents presented in literature, such as mesoporous sieves and modified perovskites. In the adsorption isotherm, it was found that the amount adsorbed in the equilibrium in model and real mixture was 600 and 780 mg g<sup>-1</sup>, respectively. The model with the best fit was that of Freundlich. It was possible to recover the CAB after the adsorptive process by thermal regeneration. Finally, a comparative study was carried out, regarding the efficiency of AD removal, between the CAB and the polymer filtration system used by the fuel distribution company. CAB was the most efficient and could become a viable, inexpensive and regenerative option for use as a filter material.

**KEYWORDS:** n-dodecanoic acid; kinetic and adsorption equilibrium data; thermal regeneration; adsorbent characterization.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Diagrama esquemático de uma refinaria de alta conversão.....	6
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura geral dos ácidos naftênicos. ....	8
<b>Figura 2.3</b> - Estruturas típicas de ácidos naftênicos em que, R é uma cadeia alquílica, Z descreve a deficiência de hidrogênio e m é o número de unidades CH <sub>2</sub> .....	9
<b>Figura 2.4</b> - Termos básicos em adsorção. ....	11
<b>Figura 2.5</b> - Os quatro passos da adsorção. ....	12
<b>Figura 2.6</b> - Tipos de isotermas de fisissorção. ....	16
<b>Figura 2.7</b> - Tipos de loops de histerese ....	18
<b>Figura 2.8</b> - Sistema de classificação isotérmica.....	19
<b>Figura 2.9</b> - Heteroátomos e grupos comumente encontrados na superfície dos CAs.....	23
<b>Figura 3.1</b> - Fluxograma representativo das alíquotas de querosene de aviação fornecidas pela distribuidora local. ....	35
<b>Figura 4.1</b> - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à 77 K.....	36
<b>Figura 4.2</b> - Ponto de carga zero do CA ....	38
<b>Figura 4.3</b> - Espectro de infravermelho do CAB antes e depois do processo de adsorção em mistura modelo e real de querosene de aviação.....	39
<b>Figura 4.4</b> - TG/DTA do CAB. ....	40
<b>Figura 4.5</b> - Curvas TG para o CAB antes e depois do ensaio de adsorção.....	41
<b>Figura 4.6</b> - Experimento cinético e ajuste aos modelos de pseudo-primeira e pseudo- segunda ordem em mistura modelo de querosene de aviação.....	43
<b>Figura 4.7</b> - Experimento cinético e ajuste aos modelos de pseudo-primeira e pseudo- segunda ordem em mistura real de querosene de aviação. ....	43

**Figura 4.8** - Isoterma de adsorção e ajuste ao modelo de Freundlich em mistura modelo de querosene de aviação. .... 46

**Figura 4.9** - Isoterma de adsorção e ajuste ao modelo de Freundlich em mistura real de querosene de aviação. .... 46

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Análise elementar média do óleo cru .....	5
<b>Tabela 2.2</b> - Classificação do petróleo bruto .....	5
<b>Tabela 2.3</b> - Frações típicas do petróleo .....	7
<b>Tabela 2.4</b> - Parâmetros da adsorção física e adsorção química.....	13
<b>Tabela 2.5</b> - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho.....	23
<b>Tabela 2.6</b> - Pesquisas publicadas na área de adsorção de ácidos naftênicos.....	25
<b>Tabela 3.1</b> - Especificações do cromatógrafo em fase gasosa (CG-FID).....	33
<b>Tabela 4.1</b> – Caracterização textural do CAB.....	37
<b>Tabela 4.2</b> - Dados obtidos pelo método de Boehm e ponto de carga zero (PCZ).....	38
<b>Tabela 4.3</b> - Parâmetros de cinética de adsorção em mistura modelo e real de querosene de aviação .....	44
<b>Tabela 4.4</b> - Parâmetros do modelo de Freundlich em mistura modelo e real de querosene de aviação .....	47
<b>Tabela 4.5</b> - Comparação entre os resultados obtidos no estudo de isoterma de adsorção para remoção de ácido n-dodecano em mistura modelo de querosene de aviação.....	49
<b>Tabela 4.6</b> - Dados experimentais obtidos pela regeneração térmica em mistura modelo de querosene de aviação e combustível real .....	50
<b>Tabela 4.7</b> - Comparação entre o filtro utilizado na distribuidora de combustíveis e o CAB para remoção de ácido n-dodecanóico .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD – Ácido n-dodecanóico

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Brunauer–Emmett–Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

CA – Carvão ativado

CAB – Carvão ativado de osso bovino

DTA – Análise térmica diferencial

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC – União Internacional de Química Pura Aplicada

PCZ – Ponto de carga zero

TG – Termogravimetria

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Angstrom
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$C_{eq}$	Concentração final no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$k_1$	Constante cinética de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$k_F$	Constante de Freundlich [ $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{-1/n}$ ]
$k_L$	Constante de Langmuir ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$M$	Concentração real da solução ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$m$	Massa (g)
$n$	Constante que representa a intensidade de adsorção
$q_{eq}$	Quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{max}$	Capacidade de adsorção máxima ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade de adsorvato retida no adsorvente no tempo $t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$Q_B$	Quantidade de grupos básicos ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$Q_C$	Quantidade de grupos carboxílicos ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$Q_F$	Quantidade de grupos fenólicos ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$Q_L$	Quantidade de grupos lactônicos ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$r^2$	Coefficiente de correlação
$t$	Tempo (min)
$V$	Volume (L)
$V_{al}$	Volume da alíquota retirado do filtrado (mL)
$V_{am}$	Volume gasto na titulação da amostra (mL)
$V_b$	Volume gasto na titulação do branco (mL)

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Petróleo.....	4
2.1.1 Processo de refinamento.....	6
2.2 Ácidos naftênicos .....	8
2.3 Querosene de aviação (QAV).....	10
2.4 Adsorção.....	11
2.4.1 Cinética de adsorção.....	13
2.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem .....	14
2.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	15
2.4.2 Isoterma de adsorção .....	15
2.4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	20
2.4.2.2 Isoterma de Freundlich .....	21
2.5 Carvão ativado (CA).....	22
2.5.1 Carvão ativado de osso bovino (CAB).....	24
2.6 Adsorção de ácidos naftênicos .....	25
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
3.1 Adsorvente.....	29
3.2 Caracterização das propriedades físicas e químicas do CAB.....	29
3.2.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à 77 K.....	29
3.2.2 Ponto de carga zero (PCZ).....	30
3.2.3 Método de Boehm .....	30
3.2.3.1 Grupos básicos.....	30
3.2.3.2 Grupos ácidos .....	31
3.2.4 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.2.5 Curvas termogravimétricas (TG e DTA).....	32
3.3 Mistura modelo e real de querosene de aviação .....	32
3.4 Análise da concentração do adsorvato .....	33
3.5 Cinética e isoterma de adsorção .....	33

3.6 Recuperação do adsorvente .....	34
3.7 Estudo da eficiência do CAB em relação ao filtro utilizado na distribuidora local..	34
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
4.1 Caracterização das propriedades físicas e químicas do CAB.....	36
4.1.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> à 77 K.....	36
4.1.2 Ponto de carga zero (PCZ) e Método de Boehm.....	37
4.1.3 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	39
4.1.4 Termogravimétricas (TG e DTA).....	40
4.2 Ensaio de cinética de adsorção .....	42
4.3 Ensaio de equilíbrio de adsorção .....	45
4.4 Ensaio de regeneração térmica do adsorvente .....	50
4.5 Estudo comparativo entre o CAB e o sistema de filtragem utilizado pela distribuidora local.....	51
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>54</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>75</b>

## CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a maioria das fontes de petróleo encontradas na América do Sul são compostas principalmente por óleo bruto ácido, que consiste em óleos pesados com alta densidade relativa (< 20 API), alta viscosidade e altos níveis de acidez total (CAMPOS *et al.*, 2018). Assim, com a diminuição das reservas de petróleo convencional e o crescimento da demanda e consumo energético, este óleo de elevado teor de acidez vem se tornando uma matéria prima considerável devido a sua abundância e ao preço relativamente baixo. No entanto, a remoção dos componentes acídicos e, em particular, dos ácidos naftênicos, a partir desses óleos, tornou-se essencial (ANDERSON *et al.*, 2013; ISMAIL *et al.*, 2019).

Os principais compostos responsáveis pela elevada acidez no óleo bruto são os ácidos naftênicos. Os ácidos naftênicos são constituintes naturais do petróleo decorrentes do processo de oxidação sofrida pelo óleo (SILVA *et al.*, 2013). Esses ácidos são definidos como ácidos carboxílicos e possuem uma ou mais estruturas de anel saturado sendo que, anéis de 5 ou 6 átomos de carbono são os mais comuns (BARROW *et al.*, 2016).

A presença desses ácidos no petróleo durante o seu processamento ocasiona corrosão nos equipamentos e nas instalações da refinaria e, gera águas residuais tóxicas, sendo prejudiciais a vida aquática (SILVA *et al.*, 2013; WIDDUP *et al.*, 2015; ARSHAD *et al.*, 2016; KHAN *et al.*, 2017; BARTLETT *et al.*, 2017). Conseqüentemente, resultam em elevados custos de manutenção e redução da qualidade do produto final nas refinarias (PETKOVA *et al.*, 2009).

Além do óleo bruto, esses ácidos também, podem ser encontrados nas frações de destilação como querosene e diesel e nos produtos finais como no querosene de aviação. Isso ocorre devido ao ponto de ebulição dos ácidos naftênicos, que varia de 250 a 350 °C (BRIENT *et al.*, 2000). A presença desses ácidos no querosene de aviação pode gerar danos às turbinas das aeronaves devido ao efeito da corrosão (FARAH, 2012).

Desta forma, esses ácidos podem ser removidos por meio do processo de adsorção, empregando materiais porosos. A adsorção tem se mostrado um método eficiente para remoção de contaminantes orgânicos, além de oferecer a possibilidade de regeneração do material adsorvente (EREN *et al.*, 2010).

Materiais porosos como perovskitas modificadas (SILVA, 2009), peneira mesoporosa e peneira mesoporosa modificada (SILVA *et al.*, 2019) já foram utilizados no processo de adsorção para remoção desses ácidos. No entanto, se comparado o fator custo, em relação a obtenção de cada um desses materiais citados, o carvão ativado oriundo de resíduos orgânicos torna-se mais acessível.

O carvão ativado é um dos materiais mais utilizados para remoção de contaminantes industriais. A sua capacidade de adsorção depende de sua fonte precursora, bem como dos métodos de ativação e carbonização utilizados (GONZALEZ e CID, 2005). Este material é fabricado pela carbonização de diferentes matérias-primas como, casca de madeira (CAMPOS *et al.*, 2018), casca de mamão (ABBASZADEH *et al.*, 2016), casca de arroz (ALVAREZ *et al.*, 2015), casca de coco (FERREIRA *et al.*, 2019), ossos de bovinos (TALA *et al.*, 2016), dentre outros.

O carvão ativado de osso bovino (CAB) é obtido pela carbonização dos mesmos e é classificado como um adsorvente misto, pois contém cerca de 10% de carbono e 90% de hidroxiapatita (CAZETTA *et al.*, 2014). O CAB tem sido utilizado na adsorção de diferentes tipos de contaminantes como, por exemplo, fluoreto (MEDELLIN-CASTILLO *et al.*, 2014; ALKURD *et al.*, 2019), íons de zinco (MORENO-PÉREZ *et al.*, 2016), cobre (WANG *et al.*, 2019), corantes (MELO *et al.*, 2018; MAEDA *et al.*, 2018), orgânicos refratários produzido pela refinaria de petróleo (MESQUITA *et al.*, 2018), entre outros.

Deste modo, a justificativa desse tema decorre da dificuldade que as indústrias petroquímicas estão passando devido a presença de ácidos naftênicos no óleo bruto que ocasiona o efeito de corrosão em seus equipamentos e estruturas durante o processamento e refino do petróleo, obtendo ainda, produtos com a presença desses ácidos (JIN; ROBBINS e BOTA, 2019; WU; VISSCHER e GATES; 2019).

Dentro deste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado oriundo do osso bovino (CAB) na remoção do ácido n-dodecanóico (AD) presente em mistura modelo e real de querosene de aviação por meio dos dados experimentais obtidos na cinética e isoterma de adsorção. Para tanto, foram enumerados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar o adsorvente por meio de técnicas físico-químicas como adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, método de Boehm, ponto de carga zero (PCZ), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG/DTA);

- Obter os dados experimentais de cinética e isoterma de adsorção, em mistura modelo e real de querosene de aviação, a fim de, avaliar o comportamento do adsorvente no processo adsortivo;
- Realizar o ensaio de regeneração térmica após o processo adsortivo, em mistura modelo de querosene de aviação e combustível real, com a finalidade de recuperar o CAB;
- Comparar a eficiência de remoção do AD entre o CAB e o sistema de filtragem da distribuidora local, utilizando o querosene de aviação por meio do processo de adsorção em sistema batelada.

## CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Petróleo

O significado literal da palavra petróleo é “óleo de rocha”, derivado do latim: “petro e oleum” (Petroleum), refere-se à imensidade de matéria rica em hidrocarboneto que se forma nos depósitos subterrâneos (SPEIGHT, 2006). Normalmente, apresenta-se como um fluido de coloração escura, variando do negro ao castanho-claro, densidade menor que a da água, oleoso e inflamável (THOMAS, 2004; SZKLO *et al.*, 2012).

O petróleo é formado naturalmente por meio de decomposição da flora e fauna a centenas de milhares de anos atrás. O óleo bruto é constituído principalmente por dois grupos distintos: os hidrocarbonetos, classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos e os não hidrocarbonetos representados por compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos, asfaltenos e resinas (SPEIGHT e EL- GENDY, 2017). Assim, esse óleo pode ocorrer nos três estados físicos da matéria, como gás natural na fase gasosa, petróleo bruto na fase líquida ou sólido asfálticos na fase sólida (BARKER, 1985).

Os compostos parafínicos, conhecidos também como alcanos, possuem a fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$  e são classificados como hidrocarbonetos saturados podendo conter cadeia de carbono normal identificada como n-parafinas ou ramificada, vista como isoalcanos e isoparafinas. Os naftênicos, denominados por cicloalcanos, possuem fórmula geral  $C_nH_{2n}$  e também são classificados como hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais ciclos de ciclopentano ou ciclohexano em sua estrutura e os aromáticos possuem um ou mais anéis benzênicos. Já, os não hidrocarbonetos, são vistos como contaminantes presentes no óleo por causarem a corrosão nos equipamentos da refinaria e por emitirem poluentes após a queima e redução de seus derivados. Estruturalmente, apresentam arranjo formado por carbono e hidrogênio ligado a diferentes heteroátomos, dentre eles, enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (BRASIL *et al.*, 2011).

A composição química do petróleo pode variar conforme a sua região produtora (LI *et al.*, 2009). Ainda assim, os óleos apresentam análise elementar similar como é mostrado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Análise elementar média do óleo cru

Elemento químico	% em peso
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Carbono	83,0 a 87,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,10 a 2,0
Metais	Até 0,30

Fonte: THOMAS, 2004.

Desse modo, os diferentes óleos brutos podem ser classificados em termos de densidade por meio dos graus API estabelecido pelo American Petroleum Institute (API), como mostrado na Tabela 2.2. Assim, quanto mais leve o óleo maior a densidade API. Logo, os que apresentarem baixo teor de carbono, alto teor de hidrogênio e alta densidade API são geralmente ricos em parafinas e tendem a produzir produtos leves e já aqueles com alto teor de carbono, baixo teor de hidrogênio e baixa densidade API são geralmente ricos em aromáticos e produzem produtos pesados (AITANI, 2004).

**Tabela 2.2** - Classificação do petróleo bruto

Tipos de petróleo	API	Densidade (Kg m <sup>-3</sup> )
Leve	$\geq 31^\circ$	$\leq 870$
Médio	$22^\circ \leq \text{API} < 31^\circ$	$870 < \rho \leq 920$
Pesado	$10^\circ \leq \text{API} < 22^\circ$	$920 < \rho \leq 1000$
Extrapesado	$< 10^\circ$	$> 1000$

Fonte: Adaptado de ANP, 2000; SZKLO *et al.*, 2012.

Em seu estado natural, o petróleo é pouco utilizado e possui baixo valor econômico. Porém, quando refinado, viabiliza a produção e comercialização de produtos de alto valor na forma de combustíveis, solventes, lubrificantes, dentre outros (SPEIGHT<sup>1</sup>, 2002).

### 2.1.1 Processo de refinamento

O refino é uma operação muito importante, na qual o óleo bruto é transformando em seus diferentes derivados. A qualidade e quantidade de produtos produzidos a partir do petróleo são determinadas pela legislação e demanda de mercado. Deste modo, o processo de refinamento torna-se dinâmico necessitando de atualização e renovação contínuas (CORREDORES e BOROLE, 2007).

Cada refinaria tem o seu processo de refino, no entanto, este pode ser dividido em três etapas principais: a separação, consiste na divisão do óleo em diferentes frações por meio da destilação; a conversão, produz os derivados do petróleo por meio da alteração esquelética, ou seja, modificação do número de átomos de carbono por molécula; e por fim, o tratamento, que purifica o produto final por meio da eliminação de contaminantes presentes (SPEIGHT<sup>2</sup>, 2002). O diagrama típico de uma refinaria é ilustrado na Figura 2.1.

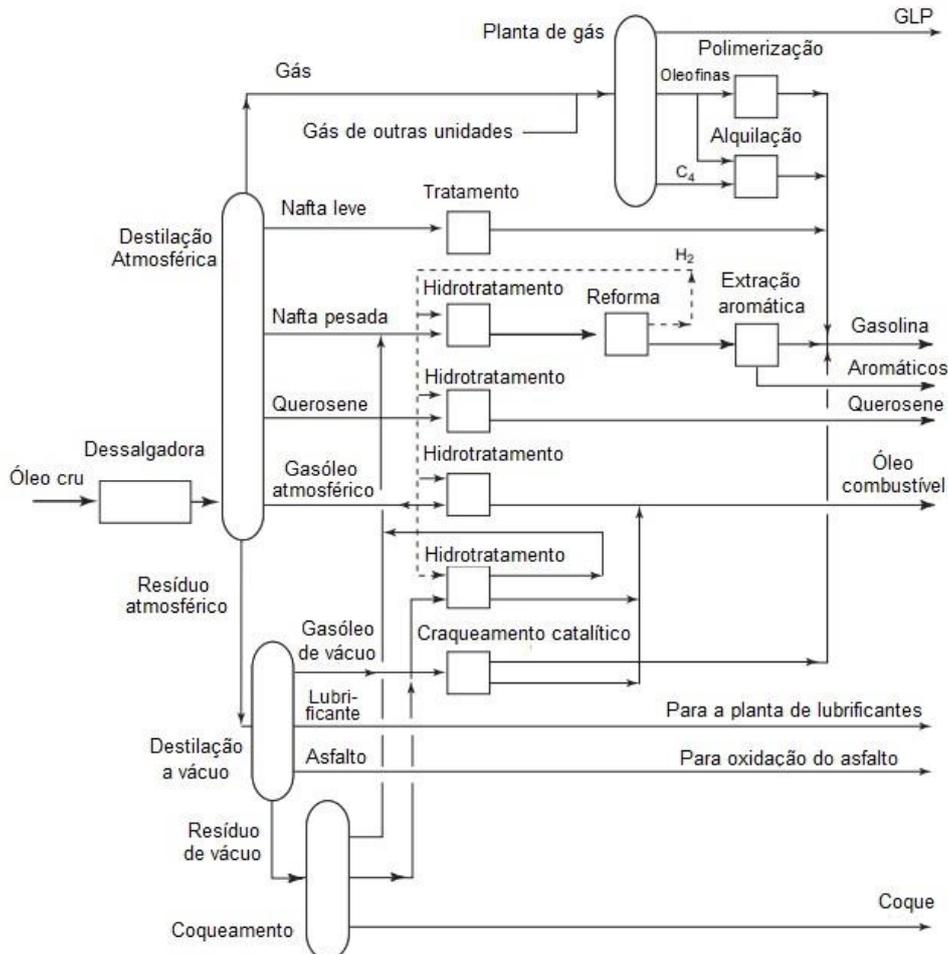


Figura 2.1 - Diagrama esquemático de uma refinaria de alta conversão (AITANI, 2004).

O processo de separação inicia-se com a etapa da dessalinização, isto é, remoção dos sais minerais, sólidos suspensos e contaminantes metálicos presentes no óleo cru. Em seguida, este é aquecido e transferido para o setor de fracionamento (FARIAS, 2008).

O setor de fracionamento corresponde a fase de destilação. Primeiro, ocorre a destilação atmosférica na qual, o petróleo é separado em frações de acordo com as diferentes faixas de ebulição e posteriormente a destilação a pressão reduzida, correspondendo ao resíduo atmosférico destilado sob pressão reduzida (CORREDORES e BOROLE, 2007). Os principais produtos obtidos após a operação de destilação, são apresentados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** - Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 274	C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 – 235	C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	Iluminação, combustível de aviões e jatos
Gasóleo leve	235 – 305	C <sub>13</sub> – C <sub>17</sub>	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C <sub>18</sub> – C <sub>25</sub>	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C <sub>26</sub> – C <sub>38</sub>	Óleos lubrificantes
Resíduos	Acima de 510	> C <sub>38</sub>	Asfalto, piche

Fonte: SZKLO, 2012.

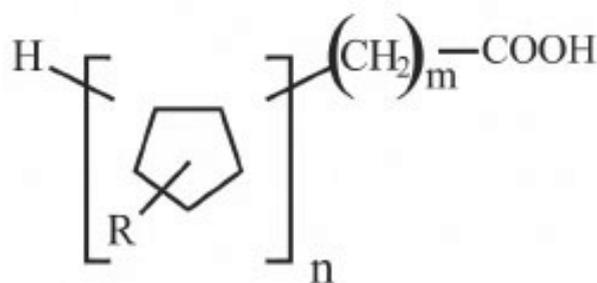
Em seguida, tem-se a fase de conversão, que visa a obtenção de misturas de hidrocarbonetos de maior interesse econômico, geralmente utilizando catalisadores. As reações químicas ocorrem por meio da presença de meio reacional apropriado associado a ação de pressão e temperatura. Desta forma, há transformação de frações de baixo valor (gasóleo de vácuo e resíduos) em outras de maior valor comercial (GLP, naftas, querosene, óleo diesel, lubrificantes ou petroquímicos básicos) (BRASIL *et al.*, 2011).

No entanto, a refinaria lida com a problemática relacionada à presença de diferentes contaminantes, como por exemplo a mistura de ácidos carboxílicos (ácidos naftênicos). Os mesmos, são responsáveis pela acidez e corrosividade na fase líquida durante o processo de refino (SILVA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2013).

## 2.2 Ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos são constituintes naturais do petróleo decorrentes do processo de biodegradação sofrida pelo óleo por meio de bactérias ou pela falta de catagênese em seu depósito. Esses ácidos são caracterizados como não voláteis, quimicamente estáveis e agem como agentes tensoativos (CLEMENTE e FEDORAK, 2005). Eles estão presentes em diferentes concentrações no petróleo bruto, dependendo do local de extração, podem chegar em média de 2 a 4% em peso (BARROS *et al.*, 2018).

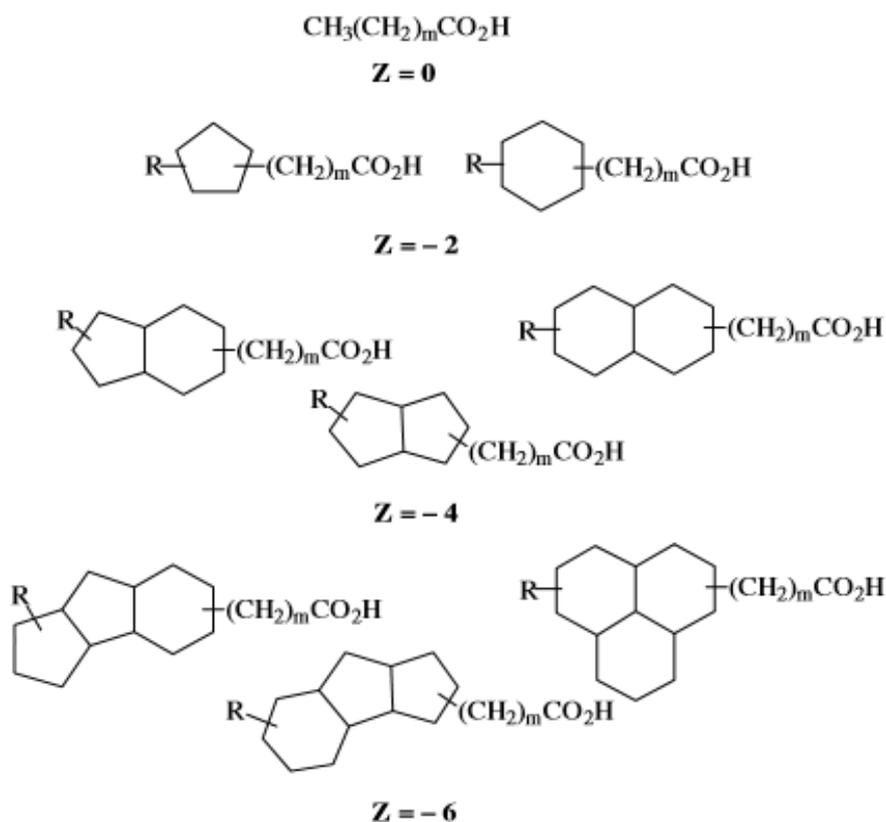
O nome ácido naftênico é comumente mencionado na indústria de petróleo, se refere a todos os ácidos carboxílicos presentes no petróleo bruto (BRIENT *et al.*, 2000). Estruturalmente, esse ácido é identificado pela presença de ácido carboxílico ligado ao grupo alifático, isto é, o grupo carboxila é ligado ao anel de ciclopentano ou ciclohexano por meio de um grupo  $-\text{CH}_2-$  (GAIKAR e MAITI, 1996). A estrutura geral dos ácidos naftênicos é retratada na Figura 2.2, no qual,  $m$  representa o número de grupos  $-\text{CH}_2-$ ,  $n$  indica o número de anéis fundidos e  $R$  o grupo alifático.



**Figura 2.2** - Estrutura geral dos ácidos naftênicos (GRUBER *et al.*, 2012).

Genericamente, esses ácidos são representados pela fórmula empírica  $\text{C}_n\text{H}_{2n+Z}\text{O}_2$ , em que,  $n$  indica o número de carbonos e  $Z$  representa a deficiência de hidrogênio resultante da formação dos ciclos. No entanto,  $Z$  é igual a 0, para ácidos acíclicos saturados; -2, para ácidos monocíclicos; -4, para ácidos bicíclicos e -6, para

ácidos tricíclicos, como ilustrado na Figura 2.3. Desta forma, o valor absoluto de  $Z$  dividido por 2 resulta na quantidade de ciclos presentes em sua estrutura (HEADLEY e MCMARTIN, 2004; GREWER *et al.*, 2010; DAMASCENO *et al.*, 2014; ISMAIL *et al.*, 2019).



**Figura 2.3** - Estruturas típicas de ácidos naftênicos em que,  $R$  é uma cadeia alquílica,  $Z$  descreve a deficiência de hidrogênio e  $m$  é o número de unidades  $\text{CH}_2$  (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

A presença desses ácidos no óleo bruto, ocasiona o problema de corrosão nas instalações da refinaria, causando a diminuição do desempenho e do tempo de vida útil de seus equipamentos, sendo que esta forma de ataque é denominada de “corrosão do ácido naftênico”. Deste modo, esse ataque traz um aumento de custos significativos para indústria, e conseqüentemente, estes são transferidos aos consumidores (TURNBUL *et al.*, 1998; DIAS *et al.*, 2014; LALLI *et al.*, 2015). Além disso, são propulsores ao impacto ambiental, pois em contato com a água se tornam tóxicos para os organismos aquáticos devido à sua concentração e sua propriedade surfactante (BARROW *et al.*, 2009; BARROW *et al.*, 2016).

A quantidade de ácidos naftênicos presentes no petróleo e seus derivados são expressos em índice de acidez total (IAT), determinado pela titulação de amostra de óleo mediante o consumo de hidróxido de potássio para neutralização da acidez, por meio do método potenciométrico (ASTM D664) ou colorimétrico (ASTM D974) (BRUYN *et al.*, 1998; JONES *et al.*, 2001). Resultados maiores que 0,5 miligramas de KOH por grama de amostra indicam que este óleo está com acidez muito elevada (ZHANG *et al.*, 2006).

As frações resultantes do processo de destilação, como querosene e diesel, e produto final, como querosene de aviação são as principais fontes desse ácido. Isso ocorre devido ao ponto de ebulição dos ácidos naftênicos presentes no petróleo variarem de 250 a 350 °C (BRIENT *et al.*, 2000).

### **2.3 Querosene de aviação (QAV)**

O querosene de aviação, é um dos derivados do petróleo obtido pelo processo de destilação do óleo bruto com temperatura de ebulição na faixa de 150 a 300 °C. Estruturalmente, é composto por hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos, contendo cerca de 9 a 15 átomos de carbono (PETROBRAS, 2014).

Existem dois tipos de querosene de aviação no Brasil, um é conhecido pela sigla QAV-1, destinado para aviação civil e o segundo, é denominado QAV-5, proposto para marinha brasileira. Apesar de ambos possuírem especificações muito similares, se diferem principalmente pelo ponto de fulgor (BRASIL *et al.*, 2011).

As especificações do querosene de aviação, de origem nacional (QAV-1) como a importada (JET A-1), designado para comercialização em território nacional a fim de, ser utilizado como combustível para turbinas de aeronaves são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio da Portaria de nº 137/2000. Deste modo, está determina que o valor máximo de acidez total presente na composição do querosene de aviação é de 0,015 miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por grama de amostra (ANP, 2000).

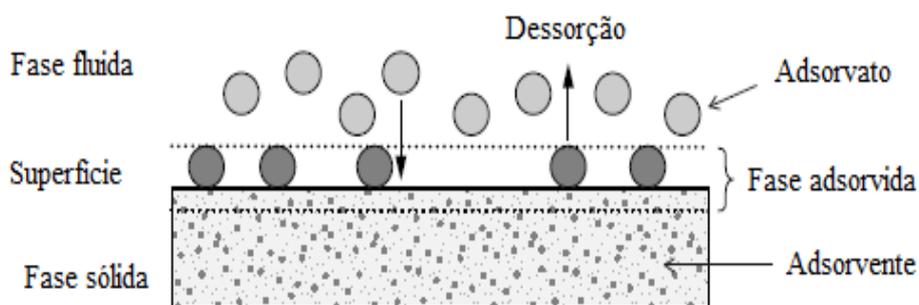
A presença de ácidos naftênicos nesse combustível ocasiona o aumento de sua acidez provocando um aumento no efeito de corrosão nos motores de aeronaves e também, a formação de sais insolúveis e depósitos de carbono devido sua instabilidade térmica (FARAH, 2012).

A remoção desses ácidos pode ser obtida por meio da adsorção empregando materiais porosos. Esta técnica, utilizando o adsorvente apropriado, é capaz de remover compostos orgânicos dissolvidos em uma determinada solução, sendo considerada promissora em relação aos outros métodos existentes como por exemplo, descarboxilação catalítica (ZANG *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2019), esterificação catalítica (WANG *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2017) e, extração com solvente (COLATI *et al.*, 2013; SHAH *et al.*, 2016) devido sua simplicidade de operação, baixo custo e facilidade de recuperação e regeneração dos materiais adsorventes (SOTO *et al.*, 2011).

## 2.4 Adsorção

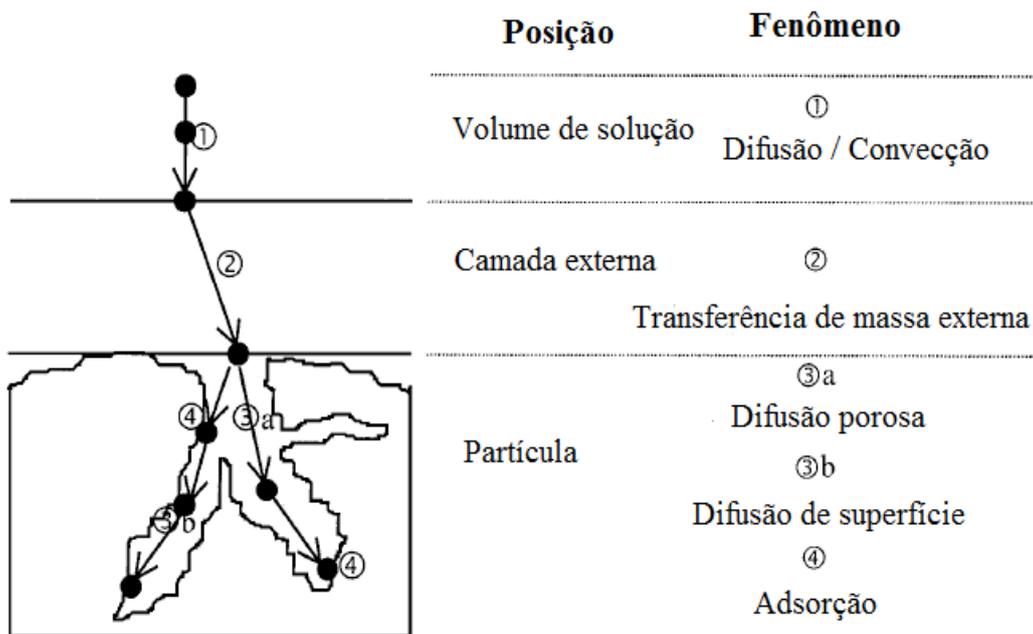
A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo líquido-sólido ou gás- sólido, em que o componente pertencente a um fluido é transferido para a superfície de uma fase sólida (RUTHVEN, 1984).

Desta forma, o material sólido que fornece a superfície para que ocorra a adsorção é conhecido como adsorvente e as espécies que serão adsorvidas são denominadas de adsorvato. No entanto, se os componentes adsorvidos na superfície sólida voltarem para fase líquida ocorre um fenômeno denominado de dessorção (WORCH, 2012). O esboço do processo de adsorção é ilustrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4** - Termos básicos em adsorção (WORCH, 2012).

O processo de adsorção pode ser representado por quatro etapas consecutivas (BAUP *et al.*, 2000). A progressão de uma molécula de adsorvato em direção ao local de adsorção é ilustrado na Figura 2.5.



**Figura 2.5** - Os quatro passos da adsorção (Adaptado de WEBER JR. e SMITH, 1987).

É importante destacar, como visto na Figura 2.5, que a transferência de massa intrapartícula envolve dois fenômenos diferentes: a difusão porosa, onde o adsorvato primeiro se difunde no líquido que preenche os poros e então é adsorvido e a difusão superficial, sendo que o adsorvato é primeiro adsorvido e depois difundido de um local para outro (BAUP *et al.*, 2000).

A adsorção pode ter naturezas diferentes: física, quando envolve apenas forças intermoleculares relativamente fracas, do tipo forças de Van der Waals (dispersão - repulsão) e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e quadrupolo, ou química, sempre que houver a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). As características gerais que as distinguem são apresentadas na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4** - Parâmetros da adsorção física e adsorção química

Parâmetros	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo, menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização	Alto, maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada: nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada: pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma gama extensa de temperatura
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do sorbato	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorbato e a superfície

Fonte: RUTHVEN, 1984.

### 2.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida ou gasosa, em relação ao tempo de residência do adsorvato na interface fluido- sólido (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

O experimento realizado para obtenção de dados cinéticos de adsorção consiste em adicionar certa quantidade de adsorvente em um determinado volume de solução com concentração inicial conhecida sob agitação durante um tempo  $t$  de contato e à uma determinada temperatura. Quando atingem o tempo  $t$  de adsorção é possível obter o valor da concentração final de adsorvato e a massa de adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente (CURBELO, 2006). Esse processo é expresso pela a Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_o - C) V}{m} \quad (1)$$

Em que:  $q_t$ , indica a quantidade adsorvida na fase sólida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$  representa a concentração inicial de adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C$  a concentração de adsorvato no tempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  a massa de material adsorvente (g).

Diferentes modelos cinéticos foram estabelecidos na literatura para entender a cinética de adsorção e a etapa de limitação de taxa. A seguir serão apresentados os modelos cinéticos mais comuns, os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### **2.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem**

A expressão matemática proposta por Lagergren, correspondente ao modelo de pseudo-primeira ordem, é representada pela Equação 2. Essa expressão tem como finalidade, determinar a taxa de soluto adsorvido a partir de uma solução líquida (AZIZIAN, 2004).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q) \quad (2)$$

Sendo que,  $q$  e  $q_{eq}$  correspondem as quantidades de soluto adsorvidos por grama de adsorvente a qualquer tempo  $t$  e em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente, e  $k_1$  é a constante de taxa de adsorção de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Assim, integrando a Equação 2 com as condições iniciais e de contorno,  $t = 0$  e  $q = 0$ ; e  $t = t$  e  $q = q$ , chega-se na solução mostrada pela Equação 3.

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Ou na forma linear:

$$\log (q_{eq} - q) = \log q_{eq} - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4)$$

#### 2.4.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Outro modelo utilizado para ajustar os dados experimentais obtidos no ensaio cinético de adsorção é o de pseudo-segunda ordem (AZIZIAN, 2004). A lei da taxa para este sistema é expressa pela Equação 5.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q)^2 \quad (5)$$

Em que,  $k_2$  é a constante de taxa de adsorção de segunda ordem ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Assim, integrando a Equação 5 com as condições iniciais e de contorno,  $t = 0$  e  $q = 0$ ; e  $t = t$  e  $q = q$ , chega-se na solução mostrada pela Equação 6.

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{1 + q_{eq} k_2 t} \quad (6)$$

Ou na forma linear:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (7)$$

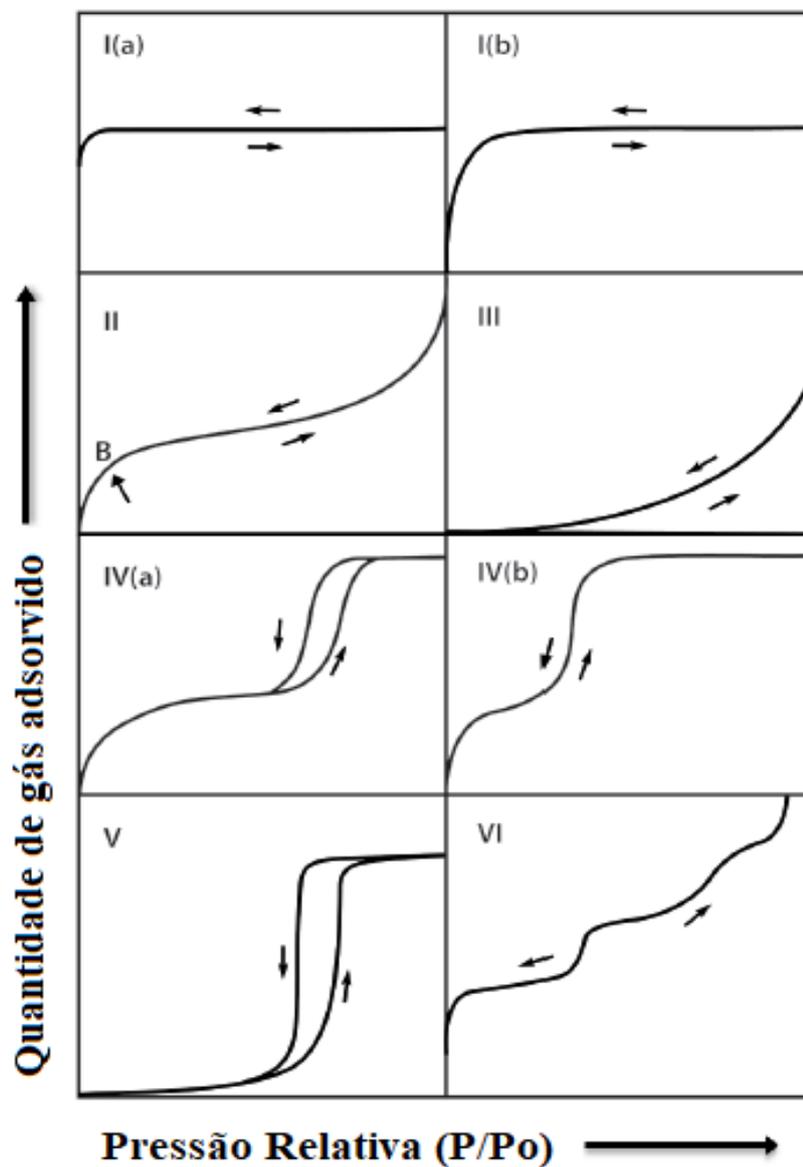
A partir dos dados cinéticos é possível obter o tempo de equilíbrio do sistema, e com este tempo é possível obter os dados experimentais da isoterma de adsorção.

#### 2.4.2 Isotherma de adsorção

A isoterma de adsorção expressa a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes a uma determinada temperatura (MCCABE *et al.*, 1993).

Eventualmente, o estudo da isoterma é a abordagem mais favorável aos aspectos teóricos de todos os sistemas de adsorção. Um precedente necessário é a classificação das formas isotérmicas, pois estas são amplamente determinadas pelo mecanismo de adsorção e podem, portanto, ser usadas para diagnosticar a natureza desse processo adsorptivo (GILES *et al.*, 1974).

No equilíbrio gás-sólido, há o registro de vários formatos de isotermas de adsorção medidas em uma ampla variedade de materiais sólidos. No entanto, a maioria dessas isotermas são resultantes da adsorção física de nitrogênio e apresentam a relação entre a quantidade de gás adsorvida ou dessorvida pelo sólido em função da pressão relativa do gás, podendo ser convenientemente agrupadas em cinco tipos, *I* a *V*, referentes a classificação proposta originalmente por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (GREGG e SING, 1982). Ainda assim, ao longo dos anos, outros tipos de isotermas de fisissorção foram identificados e mostraram estar intimamente relacionados com estruturas de poros particulares. A nova classificação proposta pela IUPAC é apresentada na Figura 2.6 (THOMMES *et al.*, 2015).

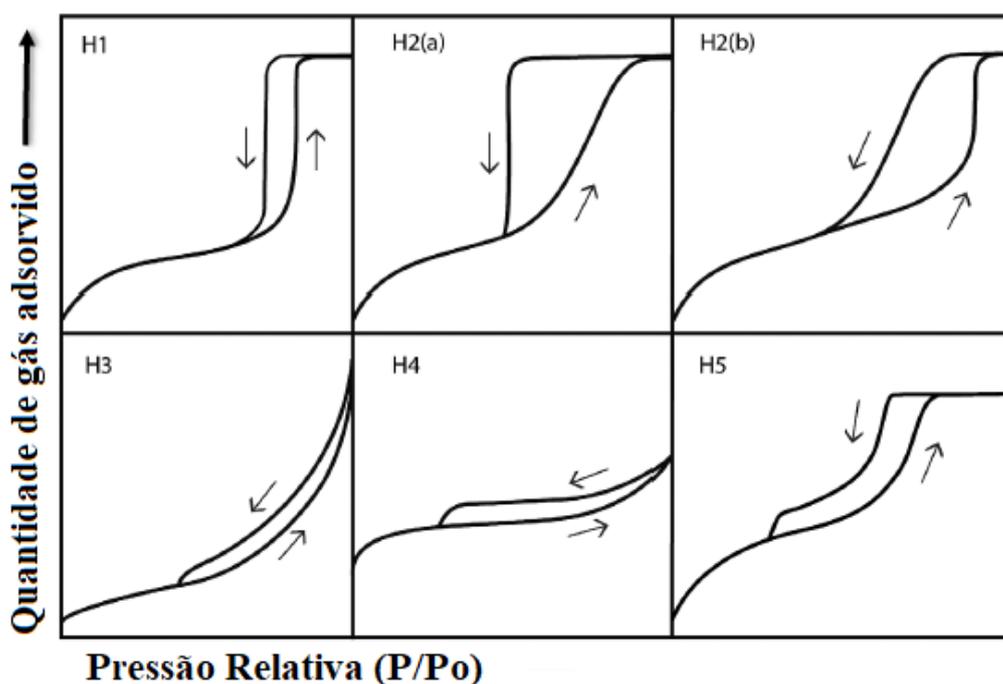


**Figura 2.6** - Tipos de isotermas de fisissorção (THOMMES *et al.*, 2015).

Deste modo, a IUPAC descreve as características de cada tipo de isoterma de fase gasosa, ilustrada na Figura 2.6, da seguinte forma (THOMMES *et al.*, 2015):

- *Tipo I*: é observada em adsorventes microporosos que possuem superfícies externas relativamente pequenas. Neste caso, a adsorção é limitada pelo volume de microporos acessíveis em vez de área superficial interna. Assim, a isoterma do *tipo I (a)* são dadas por materiais microporosos estreitos ( $\leq 1$  nm) e a do *tipo I (b)* são encontradas com uma faixa mais ampla de tamanho de poros ( $\leq 2,5$  nm);
- *Tipo II*: é verificada em adsorventes não poroso ou macroporoso. Seu formato é o resultado da adsorção monocamada-multicamada irrestrita até alta pressão relativa. O ponto *B* no início da seção quase linear da isoterma, frequentemente, corresponde à conclusão da cobertura de monocamada e ao início da adsorção multicamada;
- *Tipo III*: não apresenta um ponto *B*. Desta forma, nenhuma formação de monocamada é identificável. Assim, as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso;
- *Tipo IV*: é observada em adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção é determinado pelas interações adsorvente-adsorvato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Neste caso, a parte inicial desta isoterma é atribuída à adsorção monocamada-multicamada uma vez que, segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma do *tipo II*. Assim, no caso de uma isoterma do *tipo IV (a)*, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica. Já no caso do *tipo IV (b)*, ocorre com adsorventes mesoporoso de menor largura;
- *Tipo V*: a forma isotérmica do *tipo V* é semelhante à do *tipo III* em baixa pressão relativa e isso é atribuído ao fato de as interações adsorvente-adsorvato serem relativamente fracas;
- *Tipo VI*: é representativa da adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme. A altura do degrau representa a capacidade de cada camada adsorvida, enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura.

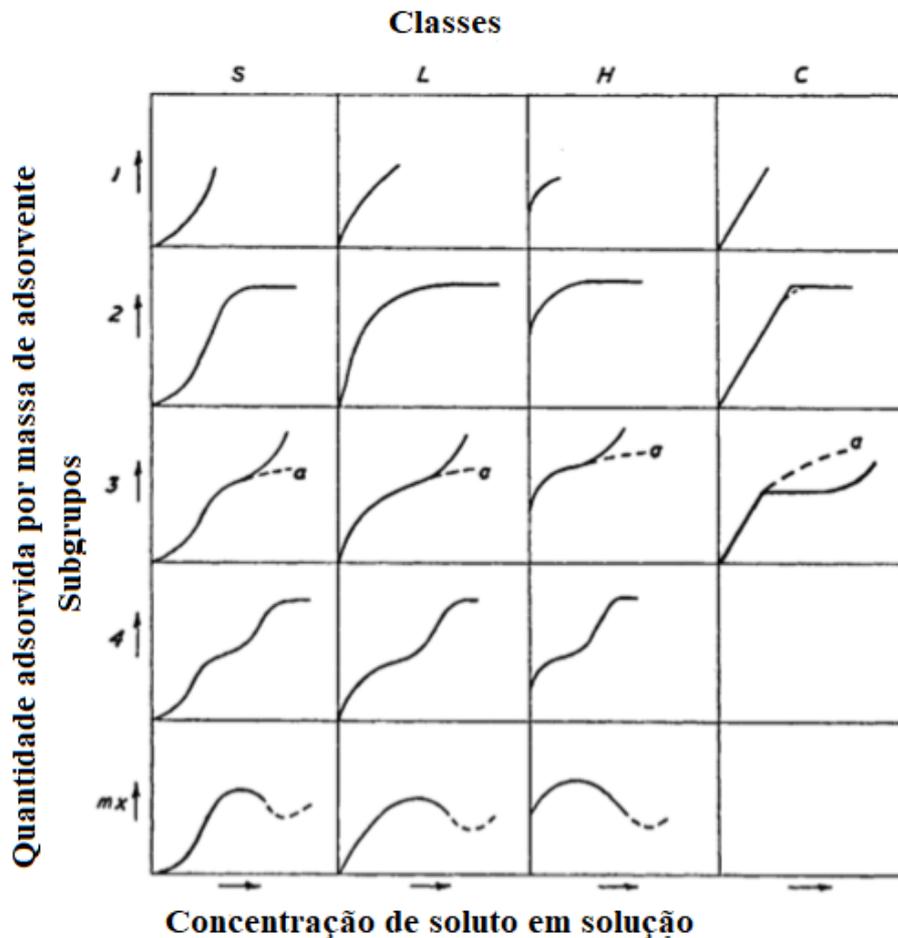
No entanto, ainda observando a Figura 2.6, nota-se que, as isotermas do *tipo IV* e do *tipo V* possuem ciclo de histerese, cujo ramo inferior representa as médias obtidas pela adição progressiva de gás ao sistema e o ramo superior pela retirada progressiva. Desta forma, a histerese de adsorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. A IUPAC, classifica o ciclo de histerese em seis tipos, como ilustrado na Figura 2.7.



**Figura 2.7** - Tipos de loops de histerese (THOMMES *et al.*, 2015).

O ciclo de histerese  $H_1$  é encontrado em materiais mesoporosos uniformes. Normalmente, os efeitos de rede são mínimos e o circuito estreito e íngreme é um sinal de condensação atrasada no ramo de adsorção. O  $H_2$  é dado por estruturas de poros mais complexas em que, os efeitos de rede são importantes. Sendo dividido em dois tipos,  $H_2(a)$ , onde o ramo de dessorção é muito íngreme, podendo ser atribuído ao bloqueio de poros ou à evaporação induzida por cavitação e  $H_2(b)$ , que também está associado ao bloqueio de poros, porém o tamanho da largura do pescoço é muito maior. O  $H_3$  apresenta um ramo de adsorção semelhante a uma isoterma do *tipo II*. O  $H_4$  é dado por um ramo de adsorção composto pela isoterma do *tipo I* e do *tipo II* e por fim, o  $H_5$ , embora seja uma forma incomum, está associada a certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES *et al.*, 2015).

No equilíbrio líquido-sólido, Giles e seus colaboradores (1960) mostraram um sistema de classificação de isotermas de adsorção em fase líquida sendo que, estas foram divididas em quatro classes principais (*S*, *L*, *H* e *C*) baseadas na inclinação inicial e posteriormente, subdivididas em subgrupos (*1*, *2*, *3*, *4*, e *m<sub>x</sub>*), de acordo com a forma das partes superiores da curva, como pode ser observado na Figura 2.8.



**Figura 2.8** - Sistema de classificação isotérmica (GILES *et al.*,1960).

As isotermas do tipo *S* (Sigmoidal) possuem uma concavidade inicial voltada para cima mostrando que, a adsorção inicial é baixa e aumenta com o aumento do número de moléculas adsorvidas. As do tipo *L* (Langmuir) possuem uma concavidade inicial voltada para baixo sendo que, neste caso, há diminuição na distribuição dos sítios ativos com o aumento da solução. As do tipo *H* (High affinity) são observadas quando o adsorvato tem alta afinidade pelo adsorvente e as do tipo *C* (Constant partition) apresentam uma tendência linear, correspondendo a uma participação constante do adsorvato entre o adsorvente e a solução (GILES *et al.*,1960).

O experimento realizado para obtenção de uma isoterma de adsorção, em fase líquida, consiste em adicionar certa quantidade de adsorvente em um determinado volume, de uma série de soluções, com concentrações iniciais diferentes, porém, conhecidas. Quando atingirem o equilíbrio de adsorção é possível obter o valor da concentração final de adsorvato ( $C_{eq}$ ) e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_{eq}$ ). Desta forma, para obter o valor de  $C_{eq}$ , é preciso separar o adsorvente da solução por meio de filtração e analisar o fluido por técnicas analíticas e para  $q_{eq}$ , é necessário resolver a equação matemática expressa na Equação 8. Assim, pode-se ter o gráfico de diferentes pontos de  $q_{eq}$  versus  $C_{eq}$ , logo este representa uma isoterma.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) V}{m} \quad (8)$$

Em que:  $q_{eq}$ , indica a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_o$  e  $C_{eq}$ , representam a concentração inicial e final no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$ , a massa de adsorvente (g).

Diversos modelos de isotermas de adsorção podem ser utilizadas para ajustar a isoterma obtida por meio dos dados experimentais. Dentre os mais conhecidos, estão as equações de Langmuir e Freundlich (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

#### **2.4.2.1 Isoterma de Langmuir**

O modelo teórico de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar a quimissorção em um conjunto de locais distintos de adsorção. As hipóteses simplificadoras nas quais, o modelo se baseia são (LANGMUIR, 1918):

- As moléculas de adsorvato são adsorvidas em locais definidos e localizados;
- Cada sitio ativo pode acomodar apenas uma molécula de adsorvato;
- O processo de adsorção é energeticamente idêntico em todos os sítios ativos, independentemente da presença ou ausência de outras espécies adsorvidas nos sítios vizinhos;
- Não há interação entre moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

Deste modo, essa isoterma pode ser expressa pela Equação 9:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad (9)$$

Em que,  $q_{máx}$ , é o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ ) e  $k_L$ , é a constante de adsorção de equilíbrio relacionada à energia de adsorção e que expressa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato ( $L\ mg^{-1}$ ) (ROMERO- GONZÁLEZ *et al.*, 2005; AYAWEI; EBELEGI e WANKASI, 2017).

A Equação 9 é frequentemente escrita em formas lineares, como representada pela Equação 10:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_{max}} + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (10)$$

#### 2.4.2.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas usadas para descrever os dados de equilíbrio. Esta isoterma tem a capacidade de ajustar quase todos os dados experimentais de adsorção-dessorção, sendo excelente para o ajuste de dados de sistemas com adsorventes altamente heterogêneos (FREUNDLICH, 1906). Este modelo pode ser expresso pela Equação 11:

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

Sendo que,  $k_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich.

O coeficiente de adsorção  $k_F$ , caracteriza a capacidade de adsorção [ $(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n}$ ]. Já o expoente  $n$  está relacionado à heterogeneidade energética da superfície adsorvente e a curvatura da isoterma (WORCH, 2012). Deste modo, o expoente  $n$  indica se a isoterma é favorável ou desfavorável sendo que, valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

A Equação 12, expressa a Equação 11 em sua forma logarítmica linearizada:

$$\log(q_{eq}) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (12)$$

Deste modo, o ajuste dos diferentes modelos de isotermas aos dados experimentais dependem do mecanismo de adsorção do adsorvato em relação ao adsorvente. Este mecanismo pode ser influenciado tanto pelas características físicas e químicas do adsorvente sólido, incluindo sua área superficial e porosidade, como também pela própria solução a ser utilizada, englobando pH e força iônica (MURILLO- ACEVEDO *et al.*, 2010).

## 2.5 Carvão ativado (CA)

As propriedades de adsorção de adsorventes compostos por carbono são conhecidas há milênios, porém somente a partir do início do século XX esse material foi aprimorado por métodos especiais de ativação. Assim, os carvões ativados (CAs) podem ser produzidos a partir de diferentes matérias-primas contendo carbono e por diferentes processos de ativação (WORK, 2012).

As matérias-primas utilizadas para fabricação dos CAs, geralmente são oriundas de ossos de animais, madeiras duras e moles, casca de arroz, cascas de noz, resíduos de refinaria, turfa, lignina, carvão, carvão de alcatrão, dentre outros (KO *et al.*, 2004).

A ativação física é normalmente realizada pela carbonização ou pirólise da matéria-prima, seguido por ativação em uma atmosfera de dióxido de carbono ou vapor de água em altas temperaturas. Já a ativação química envolve o tratamento do carvão com agente químico, sendo os mais comuns, hidróxido de potássio, ácido fosfórico e o cloreto de zinco (DUMAN *et al.*, 2009; IRANMANESH *et al.*, 2014).

Os CAs geralmente são compostos por uma estrutura amorfa e outra microcristalina semelhante a grafite. Das duas, a estrutura grafítica é a mais importante do ponto de vista da capacidade, pois fornece espaço na forma de canal, com formato de fenda, para acomodar as moléculas (DO, 1998).

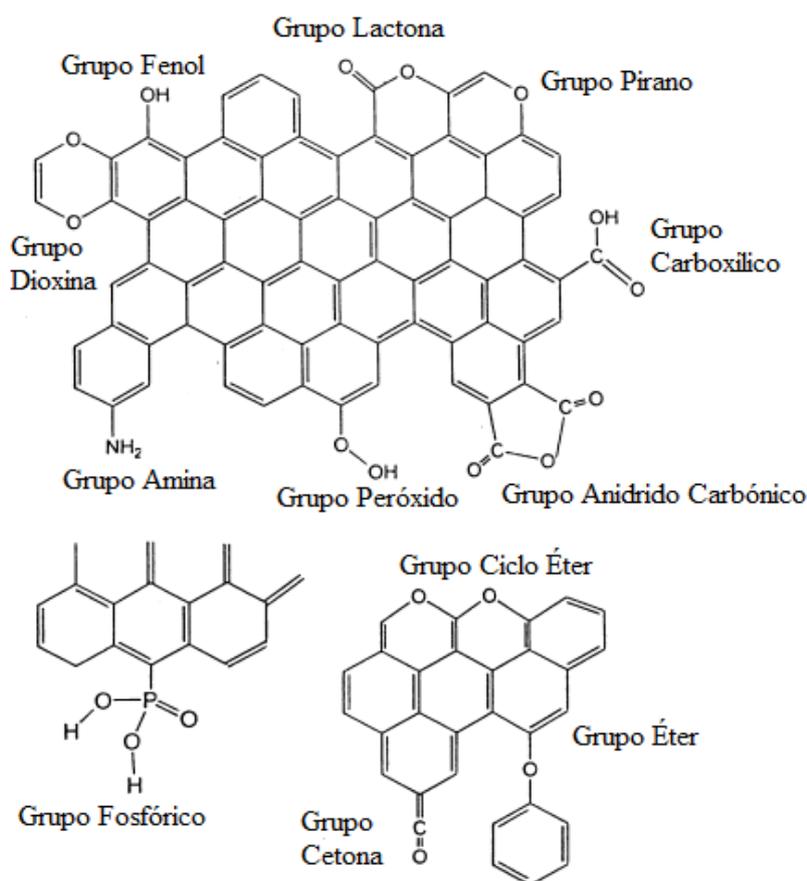
Além disso, os CAs são materiais com estruturas porosas complexas com heterogeneidades energéticas e químicas associadas. Sua heterogeneidade estrutural é resultado da existência de microporos, mesoporos e macroporos de diferentes tamanhos e formas (MORENO-PIRAJÁN e GIRALDO, 2011). A classificação dos diferentes tipos de poros que podem estar presentes no CA, segundo a IUPAC, é apresentada na Tabela 2.5.

**Tabela 2.5** - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho

Tipos de poros	Diâmetro dos Poros
Microporoso	< 20 Å
Mesoporoso	Entre 20 – 500 Å
Macroporoso	> 500 Å

Fonte: SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015.

No entanto, além da estrutura textural, a química da superfície do CA também desempenha um papel importante. Desta forma, as propriedades de adsorção do CA são influenciadas principalmente pelos diferentes complexos de oxigênio presentes em sua superfície. Os complexos mais comuns são: carbóxico, lactônica, carbonilo e fenólico (LEYVA-RAMOS *et al.*, 1995). Os grupos funcionais comumente encontrados na superfície do CA são ilustrados na Figura 2.9.



**Figura 2.9** - Heteroátomos e grupos comumente encontrados na superfície dos CAs (BRENNAN *et al.*, 2001).

Assim, os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado são importantes no processo de adsorção já que, estes contribuem para retenção do adsorvato por meio de quimissorção (LEYVA-RAMOS *et al.*, 1995) ou até mesmo por troca iônica, especialmente, dos íons  $H^+$  (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Deste modo, a adsorção pode ocorrer tanto por fisissorção, nos poros do carvão ativado, quanto por quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelos grupos funcionais (ARAÚJO, 2016).

### **2.5.1 Carvão ativado de osso bovino (CAB)**

O CAB é uma substância granular produzida pela queima de ossos de bovinos fornecido pela indústria de processamento de resíduos como farinha de ossos (HASHEMI *et al.*, 2013). Esse carvão pode ser produzido por meio de calcinação, sob um ambiente de baixo oxigênio, isto é, calcinação parcial ou por pirólise, onde não há oxigênio presente durante o tratamento térmico (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2013).

Ossos mais duros, como por exemplo, o fêmur, são geralmente utilizados na fabricação deste CA. As etapas do processo produtivo são: coleta, secagem, limpeza, trituração e calcinação em forno com ajuste do suprimento de ar, com temperaturas variando de 400 a 800 °C. Deste modo, a quantidade de oxigênio presente no processo de obtenção do CAB é um parâmetro importante no controle de qualidade do produto final, assim como, à origem do osso já que, este afeta a estrutura porosa e a resistência mecânica do produto (RIBEIRO, 2011).

O CAB é um adsorvente misto, contém cerca de 10% de carbono e 90% de fosfato de cálcio. Estruturalmente, o fosfato de cálcio no carvão ósseo está na forma de hidroxiapatita (CHOY e McKAY, 2005; MORENO *et al.*, 2010). Deste modo, a hidroxiapatita é a principal contribuinte para a atividade de adsorção. Além de ter boa eficiência de sorção, é altamente estável sob condições de oxidação-redução com uma boa capacidade de tamponamento (FERNANE e HADJZIANG-ZAFOUR, 2013) e está disponível a baixo custo, podendo ser fabricado em quantidades suficientes em diferentes países (MORTAZAVI *et al.*, 2010).

Além disso, o CAB pode ser considerado um material promissor para compor um ciclo sustentável uma vez que, além de ser produzido em larga escala a partir de um resíduo industrial, após o seu uso e exaustão no processo de adsorção, pode-se reutilizar a apatita presente em sua estrutura, precariamente cristalizada, como fertilizante a base de fosfato renovável (EL - REFAEY *et al.*, 2015).

Ainda assim, o grupo de pesquisa do Laboratório de Conversão de Energia e Processos de Adsorção (LaCEnPA), pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG), realizou estudos com este CA e obteve alta eficiência na remoção de ácidos naftênicos. Araújo (2016) removeu os ácidos naftênicos comerciais em diclorometano, em sistema batelada por 24 horas, utilizando diferentes CAs, dentre eles, o carvão de osso bovino, sem e com tratamento químico, resultando respectivamente em, 285 e 372  $\text{mg}_{\text{ácido}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ . Dessa forma, este mesmo autor, indicou que o CAB se tornou o mais viável para continuação dos ensaios de adsorção em trabalhos futuros, como por exemplo, em remoção de compostos ácidos em produtos derivados do petróleo.

## 2.6 Adsorção de ácidos naftênicos

A remoção de ácidos naftênicos empregando o processo de adsorção tem sido objetivo de estudo para diferentes pesquisadores, como os apresentados na Tabela 2.6. Os trabalhos concentram-se na avaliação da adsorção desses ácidos em solução modelo ou real de petróleo ou derivados, utilizando diferentes materiais adsorventes e técnicas distintas para análise da concentração do adsorvato.

**Tabela 2. 6** - Pesquisas publicadas na área de adsorção de ácidos naftênicos

Referência	Tipos de ácidos naftênicos	Solvente	Adsorvente
SILVA <i>et al.</i> , 2007	Ácidos naftênicos	Fração real de óleo leve	Argila e alumina ativada
SILVA <i>et al.</i> , 2013	Ácido ciclohexano carboxílico, ácido ciclohexano acético e ácido ciclohexano butírico	Óleo mineral	Argila
ISLAN <i>et al.</i> , 2018	Ácidos naftênicos	Águas afetadas pelo processo de areias petrolíferas (OSPW) bruta e ozonizada	Carvão ativado granular

---

SOMONSEN <i>et al.</i> , 2019	Ácido 4-heptilbenzóico	Petróleo bruto ácido do Mar do Norte	Nanopartículas de óxidos revestidas com sílica amino- funcionalizado
SILVA <i>et al.</i> , 2009	Ácido n-dodecanóico	n-dodecano	Perovskitas modificadas
CAMPOS <i>et al.</i> , 2018	Ácido n-dodecanóico	n-dodecano	Madeira de umbaúba
NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2017	Ácido n-dodecanóico	n-dodecano	Peneira molecular modificada
SILVA <i>et al.</i> , 2019	Ácido n-dodecanóico	n-dodecano	Peneira molecular modificada

---

Deste modo, a descrição de cada pesquisa publicada na Tabela 2.6, é apresentada a seguir:

SILVA *et al.* (2007) avaliaram a capacidade de adsorção de ácidos naftênicos em uma fração real de óleo leve de petróleo usando dois diferentes adsorventes comerciais sendo eles, argila e alumina ativada, com e sem tratamento térmico. O adsorvato foi analisado por titulação potenciométrica, segundo o método ASTM D6644 a fim de, determinar o número total de ácido (TAN) presente na amostra em questão. Este estudo revelou que, o processo de adsorção com argila foi mais eficiente com o pré-tratamento do adsorvente, em contrapartida, quase não houve alteração nas curvas de adsorção utilizando alumina com ou sem pré-tratamento. Desta forma, a alumina favoreceu a adsorção desses ácidos e consequentemente, causou uma maior redução no valor final do número total de ácido (TAN), devido à grande quantidade de sítios básicos em sua estrutura.

SILVA *et al.* (2013) estudaram o uso de argila comercial em solução modelo de diesel, este foi representado por óleo mineral, para remoção de três diferentes ácidos carboxílicos dentre eles, ácido ciclohexano carboxílico, ácido ciclohexano acético e ácido ciclohexano butírico por meio de ensaio de cinética e equilíbrio de adsorção. Neste caso,

o adsorvato foi analisado por titulação potenciométrica. Segundo os autores, este adsorvente foi capaz de remover ácidos carboxílicos da amostra modelo de diesel simulando a adsorção correspondente de ácidos naftênicos em derivados de petróleo reais. Os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de BET e os dados cinéticos obtidos, apontaram que a amostra com ácido ciclohexano carboxílico entrou em equilíbrio em um menor tempo, pois a difusão tende a ser mais lenta para moléculas maiores.

ISLAN *et al.* (2018) avaliaram o processo de adsorção do carvão ativado granular (GAC) quanto ao seu potencial no uso de tratamento de águas afetadas pelo processo de areias petrolíferas (OSPW) bruta e ozonizada, visando a remoção dos ácidos naftênicos. Os resultados indicaram que as capacidades de adsorção do GAC em OSPW bruta e ozonizada foram de 60 e 37 mg g<sup>-1</sup> com concentrações de equilíbrio de 19,2 e 9,84 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Verificou-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio e os modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram os que se ajustaram aos da cinética. Assim, segundo esses mesmos pesquisadores, este estudo indicou que a adsorção do GAC é muito promissora para a remoção de compostos orgânicos presentes na OSPW a fim de, permitir sua futura liberação de forma segura para o ambiente receptor.

SIMONSEN *et al.* (2019) sintetizaram nanopartículas de óxido de ferro revestidas com sílica amino-funcionalizado (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/C<sub>18</sub>) a fim de, avaliarem o desempenho desse material em adsorver ácido 4-heptilbenzóico (ácidos naftênicos) presente em amostras de petróleo bruto ácido do Mar do Norte. Sendo que, o método de microbalança de cristal de quartzo com monitoramento de dissipação (QCM) foi utilizado para analisar o adsorvato na superfície do adsorvente. Os resultados confirmaram que a modificação da funcionalização de amino nas nanopartículas aumentaram sua capacidade em adsorver esse ácido. Sendo que, os mesmos, apontaram que as nanopartículas de óxido de ferro modificada com sílica amino-funcionalizado apresentaram uma capacidade de adsorção 2,7 vezes maior em comparação às nanopartículas de óxido de ferro.

Alguns pesquisadores ainda, avaliaram a capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes como, perovskitas modificadas (SILVA *et al.*, 2009), madeira de umbauá (CAMPOS *et al.*, 2018), peneira molecular e peneira molecular modificada (NASCIMENTO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2019), quanto a remoção de ácido n-dodecanóico em solução modelo de querosene de aviação, por meio dos dados experimentais obtidos na cinética e isoterma de adsorção. Sendo que, em todos esses estudos, o adsorvato foi analisado por cromatografia em fase gasosa.

Assim, em relação as pesquisas já publicadas na área, a inovação deste trabalho surge com a utilização do CAB para remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo e real de querosene de aviação por meio do processo de adsorção. Como já citado anteriormente, o CAB é um adsorvente mais barato em relação aos sintetizados e tratados quimicamente. Também a utilização deste material no processo de adsorção com o querosene de aviação torna o estudo mais realístico, levando a uma avaliação mais coerente.

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

### **3.1 Adsorvente**

O material adsorvente utilizado neste trabalho foi carvão ativado oriundo do osso bovino (CAB) fornecido pela indústria Bonechar Carvão do Brasil Ltda com diâmetro médio de 0,12 mm. Visto que, estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Conversão de Energia e Processos de Adsorção (LaCEnPA - UFG), demonstraram que este carvão é eficiente na remoção de ácidos naftênicos.

### **3.2 Caracterização das propriedades físicas e químicas do CAB**

Para a caracterização física e química do CAB foram empregadas as técnicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K, ponto de carga zero (PCZ), método de Boehm, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimétricas (TG e DTA). Sendo que, as análises foram realizadas no laboratório da Central Analítica e no Laboratório de Conversão de Energia e Processos de Adsorção (LaCEnPA - UFG), pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

#### **3.2.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K**

A análise textural por meio da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foi realizada a fim de obter o resultado de área superficial, isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e também, volume e diâmetro de macro e mesoporos do carvão ativado utilizado neste trabalho. Essa análise foi realizada por meio do equipamento ASAP 2020, marca Micromeritics. Primeiramente, a amostra de adsorvente foi pré-tratada a 120 °C por 24 h para eliminação de água aderida em sua superfície. Posteriormente, foi pesado 0,20 g desse adsorvente pré-tratado, e esse foi submetido a uma corrente de N<sub>2</sub>. Logo, foi realizada a medição de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido (77K).

### **3.2.2 Ponto de carga zero (PCZ)**

O ponto de carga zero, conhecido também, como “experimento dos 11 pontos”, é definido como o pH do material adsorvente no qual, o balanço entre as cargas positivas e negativas é nulo (REGALBUTO e ROBLES, 2004). O experimento consiste em adicionar em um erlenmeyer de 100 mL, 50 mg de adsorvente e 20 mL de solução aquosa de cloreto de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) sendo esses, ajustado com solução aquosa de ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Após 24 h de homogeneização ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e 125 rpm), o pH foi medido por meio de um pHmetro de bancada (QUIMIS®). Em seguida, foi feito um gráfico de pH inicial versus pH final sendo que, o pH PCZ corresponde à faixa em que o pH final se mantém constante, independentemente do valor do pH inicial, se comportando como solução tampão.

### **3.2.3 Método de Boehm**

A quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície do CAB foi realizada por titulação empregando o método de Boehm (BOEHM, 2002). Para isto, soluções padrões de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) foram preparadas e padronizadas. Em seguida, em erlenmeyer de 100 mL, foram adicionados 0,5 g de adsorvente e 50 mL de cada solução padrão separadamente. Depois, esses erlenmeyers, foram mantidos sob agitação a 130 rpm por 24 h em um shaker orbital à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esse mesmo procedimento foi feito, em duplicata, com uma amostra em branco correspondente, tomando-se 10 mL de cada solução padrão sem adição de carvão ativado de osso de boi.

#### **3.2.3.1 Grupos básicos**

Após esse período, a solução foi filtrada e separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado. Esta alíquota foi titulada com solução padrão de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando como indicador a fenolftaleína. Fez-se também, na prova em branco, tomando-se 10 mL de solução padrão de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sem adição do adsorvente. A concentração de grupos básicos presente no carvão de osso de boi foi calculada pela Equação 14:

$$Q_B = \frac{(V_b - V_{am}) M V_e}{V_{al} m} \quad (14)$$

Sendo que,  $V_b$  e  $V_{am}$  correspondem, respectivamente, ao volume de solução padrão de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gastos nas titulações do branco e da amostra (mL);  $V_e$  é o volume da solução padrão de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizado no experimento inicialmente (L);  $V_{al}$  é o volume da alíquota do filtrado (mL);  $M$  é a concentração da solução padrão de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $m$  é a massa de adsorvente (g).

### 3.2.3.2 Grupos ácidos

Para a quantificação dos grupos ácidos, foram coletados 10 mL do filtrado de cada mistura contendo as soluções padrão: NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e em cada uma delas, foram adicionados 10, 15 e 20 mL, respectivamente, de solução de HCl ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em seguida, cada amostra foi levada a aquecimento ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 min) para eliminação do ácido carbônico formado e em seguida resfriada em banho de gelo para que fosse titulada com solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) usando-se a fenolftaleína como indicador. Um branco de cada solução básica foi preparado, em duplicata, e titulado da mesma forma descrita acima. A quantidade de grupos carboxílicos ( $Q_C$ ), lactônicos ( $Q_L$ ) e fenólicos ( $Q_F$ ) é dada pelas Equações 15, 16 e 17, respectivamente:

$$Q_C = \frac{(V_b - V_{am}) M V_e}{V_{al} m} \quad (15)$$

$$Q_L = \frac{(V_b - V_{am}) M V_e}{V_{al} m} - Q_C \quad (16)$$

$$Q_F = \frac{(V_b - V_{am}) M V_e}{V_{al} m} - Q_L \quad (17)$$

### 3.2.4 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais contidos na superfície do material adsorvente podem ser identificados pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de

Fourier (FTIR). Deste modo, as análises foram realizadas em espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum 400. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, em uma concentração de 5% em massa. O espectro de leitura do equipamento, variou na faixa de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo feitos 8 scans para cada análise, com a finalidade de obter espectros de maior confiabilidade.

### 3.2.5 Curvas termogravimétricas (TG e DTA)

O objetivo desta análise foi determinar a temperatura de remoção de toda a água aderida na superfície do CAB e também, a sua temperatura de decomposição por combustão. A curva termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram obtidas utilizando o analisador térmico DTG 60/60H, marca Shimadzu, variando a temperatura de 25 a 1000 °C com rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de ar sintético.

### 3.3 Mistura modelo e real de querosene de aviação

Na mistura modelo, os ácidos naftênicos foram representados pelo ácido n-dodecanóico (AD) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  - Pureza 99%, Merck, Sigma-Aldrich). Esse foi selecionado devido sua similaridade com os compostos ácidos presentes no querosene de aviação (NASCIMENTO *et al.*, 2017). O n-dodecano ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  - Pureza 99%, Merck, Sigma- Aldrich) foi utilizado como solvente e também, para representar o combustível modelo devido a sua semelhança com o querosene e diesel (SHAH *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2017). E, na mistura real, foi empregado o método de adição de padrão, ou seja, uma quantidade conhecida da solução padrão contendo o analito é adicionada a uma porção da amostra real (SKOOG *et al.*, 2013). Desta forma, a mistura modelo foi adicionada ao combustível real na proporção de 1:1 (v/v). Essa técnica foi necessária, porque o querosene de aviação foi fornecido por uma distribuidora local, conseqüentemente, o combustível já havia passado por diferentes sistemas de filtragem e as quantidades de ácidos naftênicos eram mínimas sendo que, este combustível era o produto mais próximo que se tinha de um produto de saída direta da refinaria.

### 3.4 Análise da concentração do adsorvato

A concentração de AD foi analisada por cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama (CG-FID) antes e depois do processo de adsorção. As análises foram realizadas no laboratório da Central Analítica, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG), por meio de um cromatógrafo a gás, modelo GC-2010 Plus, marca Shimadzu Corporation, nas condições descritas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Especificações do cromatógrafo a gás (CG-FID)

Condições	Especificações
Coluna	DB1 (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)
Detector	FID
Injetor	240 °C
Coluna (isotérmico)	220 °C (modelo) e 180 a 240 °C (20 em 20 °C) (real)
Detector	240 °C
Fase móvel	H <sub>2</sub> (34,8 mL min <sup>-1</sup> e 100 kPa)
Volume de injeção	1 $\mu$ L

### 3.5 Cinética e isoterma de adsorção

Todos os ensaios de adsorção e dessorção foram realizados em sistema batelada, sob agitação de 150 rpm e temperatura de 25 °C em shaker orbital.

Os dados cinéticos foram obtidos tanto para mistura modelo como para a mistura real de querosene de aviação. No primeiro experimento, foram utilizados erlenmeyers de 50 mL, cada um contendo 0,05 g de CAB e 5 mL de mistura modelo de querosene de aviação com concentração inicial conhecida de 3,0% de AD em massa (NASCIMENTO *et al.*, 2017). No segundo, a única mudança foi no solvente, em que foram utilizados 2,5 mL de combustível real e 2,5 mL de mistura modelo de querosene de aviação com concentração inicial conhecida de 3,0% de AD em massa. Para ambos, em tempos pré-determinados (0, 5, 10, 45, 90, 120, 180, 300 e 420 min), as amostras foram retiradas do shaker rotativo e filtradas. A capacidade de adsorção do adsorvente em relação a quantidade de AD adsorvida em certo tempo  $t$  foi determinada pela Equação 1 de acordo com o item 2.4.1. Os dados experimentais foram

ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, segundo as equações da seção 2.4.1.1 e 2.4.1.2, respectivamente.

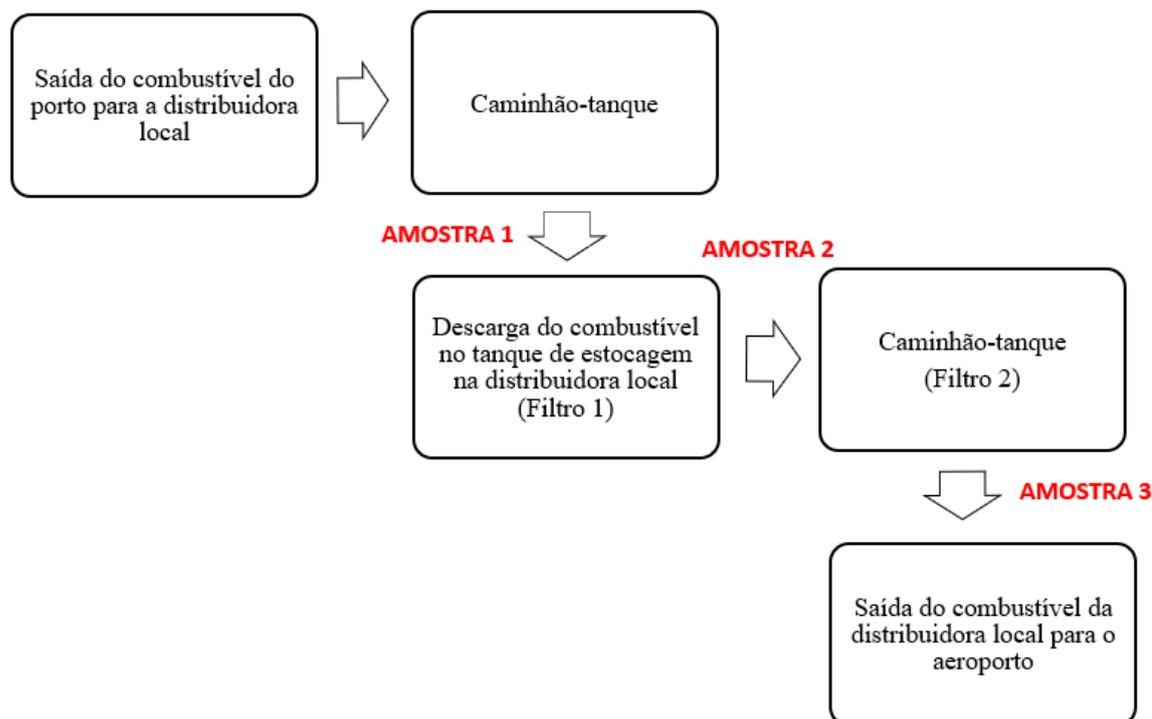
Da mesma maneira que os ensaios cinéticos, os dados de equilíbrio foram obtidos tanto para a mistura modelo como para a mistura real de querosene de aviação. No primeiro experimento foram utilizados 0,07 g de CAB e 7 mL de mistura modelo em diferentes concentrações mássicas iniciais conhecidas (0; 1,0; 3,0; 4,3; 6,2; 7,1; 8,1 e 10% de AD em massa). Com a mesma massa de CAB e 3,5 mL de combustível real e 3,5 mL de mistura modelo em diferentes concentrações mássicas iniciais conhecidas (0; 1,0; 3,0; 4,3; 6,2; 7,1; 8,1 e 10% de AD em massa) foram obtidos os dados para o segundo experimento. A capacidade de adsorção do adsorvente em relação a quantidade de AD adsorvida nos ensaios foi determinada pela Equação 8, de acordo com o item 2.4.2. Com o resultado obtido foram construídas as isotermas de adsorção,  $q_{eq}$  versus  $C_{eq}$ , e os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, segundo as equações da seção 2.4.2.1 e 2.4.2.2, respectivamente.

### **3.6 Recuperação do adsorvente**

A recuperação do material adsorvente foi realizada por meio da regeneração térmica. Deste modo, o CAB, após o processo adsorptivo em mistura modelo e combustível real, foi seco à 110 °C por 24 h. Em seguida, cada CAB seco foi transferido para um cadinho de porcelana e levado para mufla por 60 min à 300 °C (MESQUITA *et al.*, 2017). Sendo que, após esses processos térmicos, foi realizado novo ciclo de adsorção utilizando cada adsorvente regenerado, para que comparações de eficiência de remoção do AD fossem avaliadas.

### **3.7 Estudo da eficiência do CAB em relação ao filtro utilizado na distribuidora local**

A distribuidora local forneceu três amostras reais de querosene de aviação, em diferentes situações para que, pudesse ser realizada a comparação da eficiência na remoção de AD entre o CAB e o sistema de filtragem por polímeros. Na Figura 3.1 é mostrado o fluxograma representativo dos locais em que, as amostras dos combustíveis fornecidas foram coletadas.



**Figura 3.1** - Fluxograma representativo das alíquotas de querosene de aviação fornecidas pela distribuidora local.

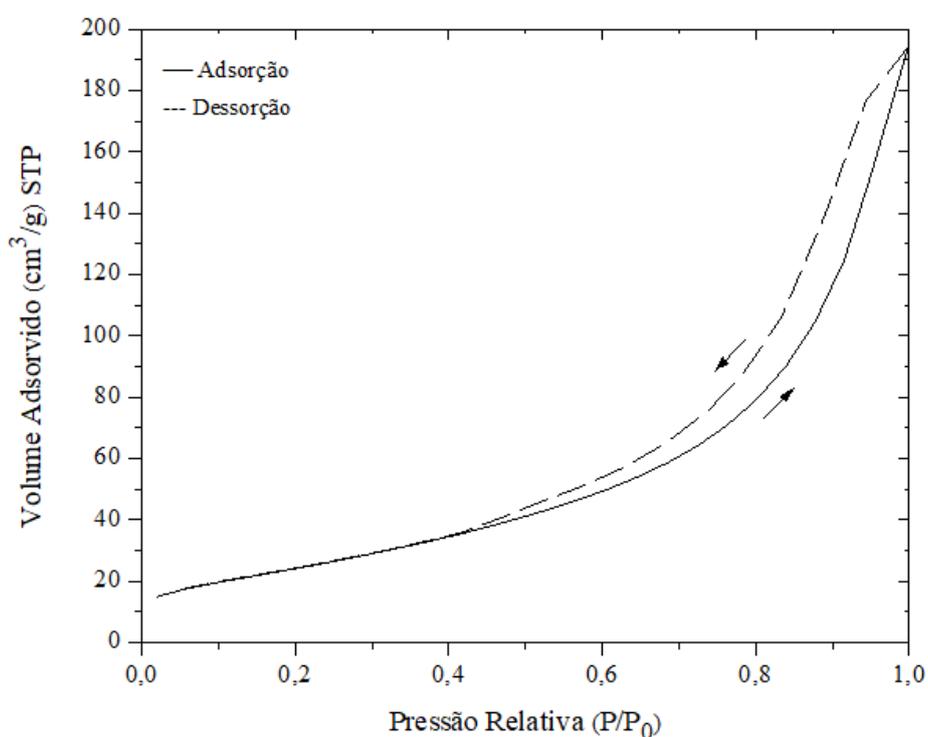
Para efeito de estudo comparativo, com a primeira amostra fornecida pela distribuidora local foram realizados dois ensaios de adsorção utilizando o CAB. Inicialmente, o ensaio foi realizado em erlenmeyer de 50 mL, contendo 0,05 g de CAB e 5 mL de combustível real sob agitação de 150 rpm à 25 °C em shaker orbital. Após 4 h, a amostra foi retirada do shaker e filtrada. Em seguida, foi realizado o segundo ensaio de adsorção, nas mesmas condições do primeiro, porém, utilizando o adsorvato filtrado.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das propriedades físicas e químicas do CAB

#### 4.1.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K

Na Figura 4.1 são representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K e os valores obtidos de área superficial específica, diâmetro médio de poros e volume total de poros são apresentados na Tabela 4.1.



**Figura 4.1** - Isotherma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> à 77 K.

Observando a Figura 4.1 pode-se verificar que, segundo a classificação proposta pela IUPAC, essa isoterma correspondente a do tipo IV com histerese do tipo H<sub>3</sub>. Essa classificação caracteriza o CAB como um material mesoporoso e com predominância de poros na forma de placas paralelas uma vez que, em pressões relativas altas ocorre a condensação capilar nos mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015).

**Tabela 4.1** – Caracterização textural do CAB

Parâmetros	Resultados
Área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) <sup>(a)</sup>	110,21
Diâmetro médio de poros ( $\text{Å}$ ) <sup>(b)</sup>	87,62
Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) <sup>(c)</sup>	0,24

<sup>(a)</sup> Área superficial específica calculada pelo modelo BJH

<sup>(b)</sup> Diâmetro médio de poros calculado pelo modelo BJH

<sup>(c)</sup> Volume total de poros calculado pelo modelo BJH

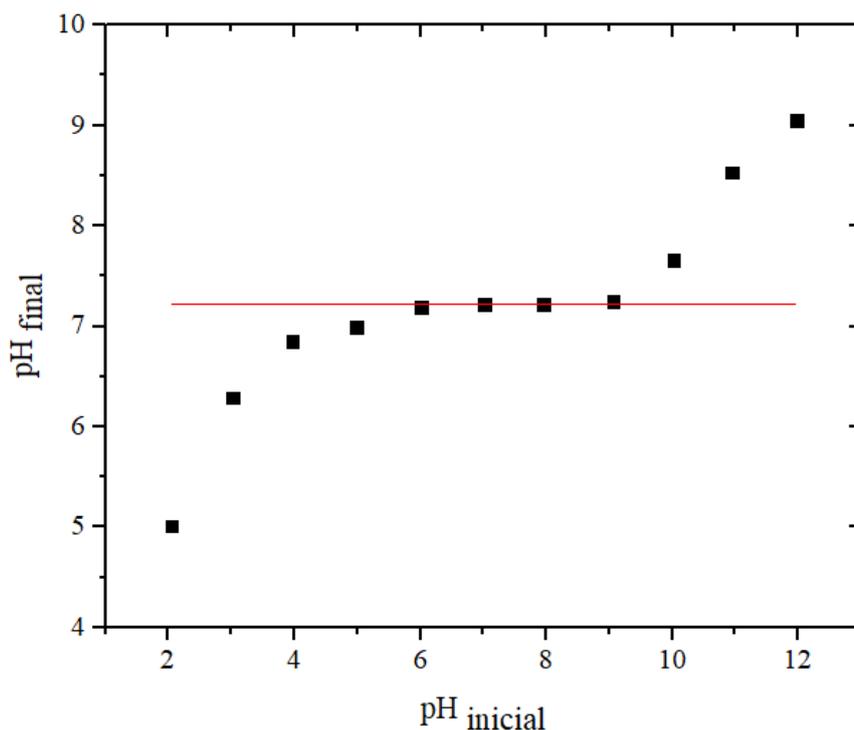
Analisando a Tabela 4.1, é possível observar que as propriedades texturais do adsorvente estudado são semelhantes aos relatados na literatura, utilizando a mesma matéria prima para obtenção do carvão. Medellin-Castillo *et al.* (2014) relataram uma área específica de  $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de  $94,5 \text{ Å}$ . Da mesma forma, Maeda *et al.* (2018) apresentaram uma área específica de  $109 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de  $94 \text{ Å}$ .

A Tabela 4.1, assim como a isoterma adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , indica que o CAB apresenta a natureza de um material mesoporoso, pois o diâmetro médio de poros é superior a  $20 \text{ Å}$  (THOMMES *et al.*, 2015).

A molécula do AD possui comprimento longitudinal de  $16,82 \text{ Å}$ , de acordo com o software Molview, inferindo que as características texturais do CAB são favoráveis ao processo adsorativo deste contaminante tendo em vista que, o tamanho médio dos poros da superfície do CAB é maior que o tamanho médio das moléculas de AD.

#### 4.1.2 Ponto de carga zero (PCZ) e Método de Boehm

O resultado do experimento realizado para determinação do ponto de carga zero do CAB está ilustrado na Figura 4.2.



**Figura 4.2** - Ponto de carga zero do CAB.

Os dados obtidos para a quantificação dos grupos básicos e ácidos presentes na superfície do CAB pelo Método de Boehm e o resultado do ponto de carga zero, são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Dados obtidos pelo método de Boehm e ponto de carga zero (PCZ)

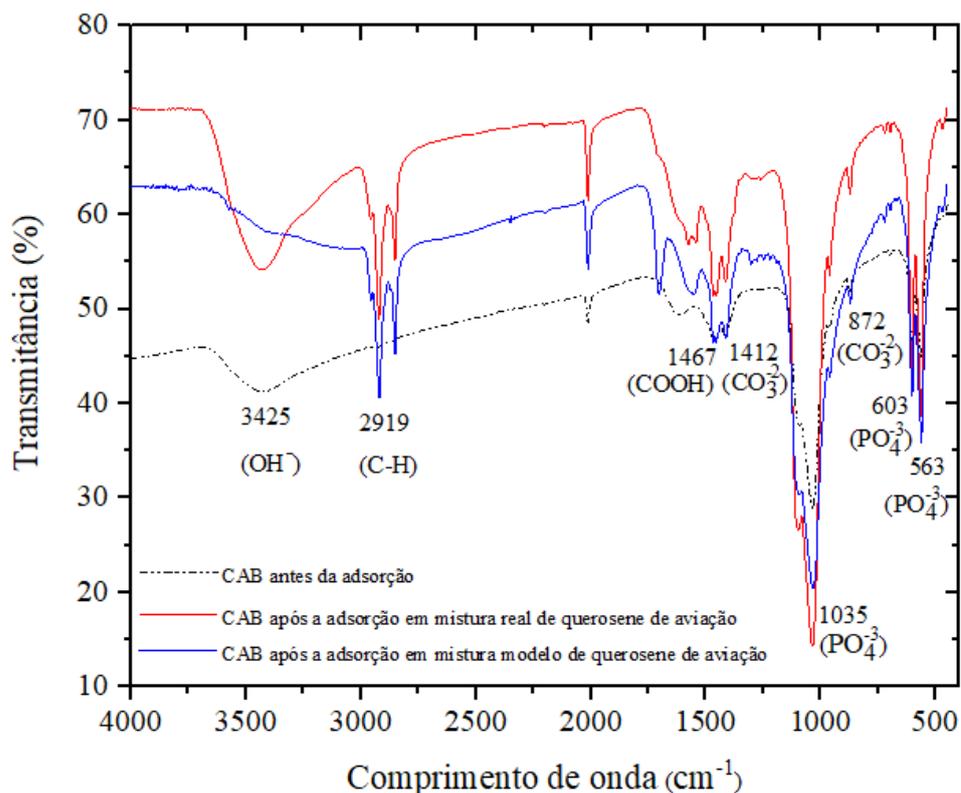
Grupos básicos (mmol g <sup>-1</sup> )	Grupos ácidos (mmol g <sup>-1</sup> )				pH PCZ
	Carboxílicos	Fenólicos	Lactônicos	Totais	
2,6	0,25	0,325	0,225	0,8	7,2

Como pode ser visto na Tabela 4.2, o ponto de carga zero do CAB foi 7,2, valores próximos encontrados para esse adsorvente também foram obtidos por Bedin *et al.* (2017) e Cano *et al.* (2016), que foram de 7,6 e 7,7, respectivamente.

Ainda assim, observando os resultados apresentados na Tabela 4.2, nota-se que os grupos básicos estão em maior quantidade quando comparados com o valor total de grupos ácidos. Deste modo, pode-se dizer, que a adsorção de AD pelo CAB tende a ser efetiva, pois como os grupos básicos estão em maiores quantidades, terão mais afinidade em atrair o contaminante.

### 4.1.3 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho de antes e depois do processo de adsorção estão ilustrados na Figura 4.3.



**Figura 4.3** - Espectro de infravermelho do CAB antes e depois do processo de adsorção em mistura modelo e real de querosene de aviação.

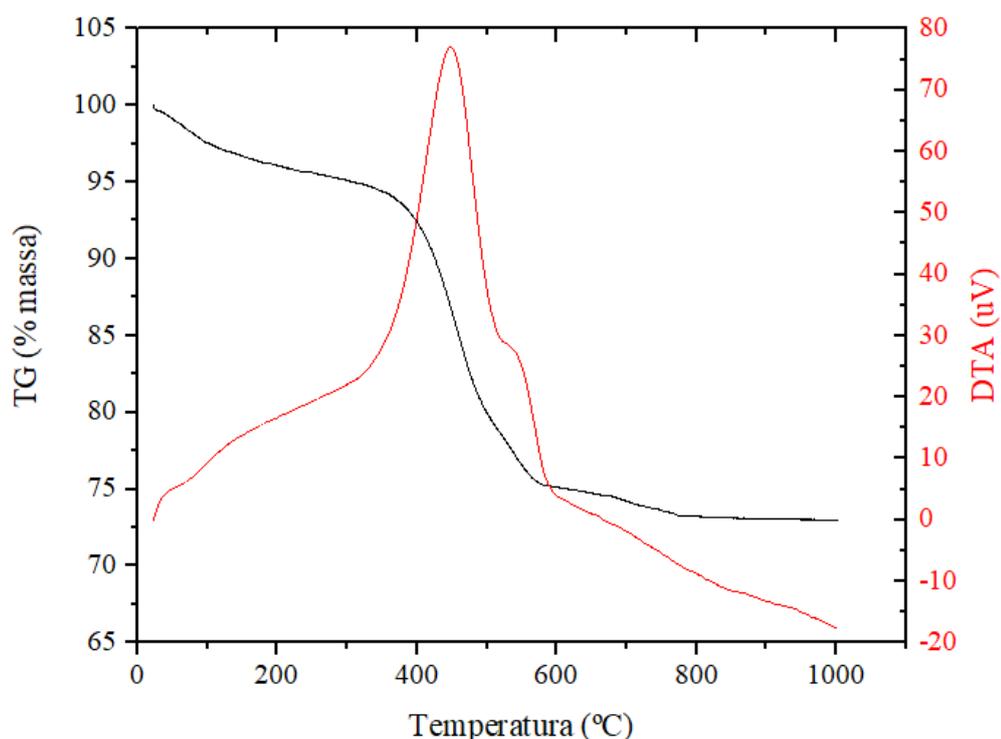
Ao analisar os espectros de infravermelho do CAB, pode-se observar bandas de vibrações de alongamento em torno de 1035, 603 e 563 cm<sup>-1</sup> sendo que, essas correspondem as características da associação do grupo hidroxila com o fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) confirmando assim, a presença de hidroxiapatita como fase majoritária deste adsorvente e em menor proporção da calcita (WEI *et al.*, 2013; DELGADO-VELASCO *et al.*, 2017). A banda larga em torno de 3425 cm<sup>-1</sup> representa as vibrações de alongamento do grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>) e o pico em 2919 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibrações de estiramento do grupo alquila (C-H) (BOUCHELTA *et al.*, 2012; CAZETTA *et al.*, 2014). A banda de 1467 cm<sup>-1</sup> está relacionada à vibração do grupo carboxílico (COOH) (REYEL-AVILA *et al.*, 2015). As vibrações de estiramento nas bandas de 1412 e 872 cm<sup>-1</sup> são referentes

ao grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ), devido a ligação estrutural entre o Ca e  $\text{CO}_3$ , caracterizando a presença do mineral calcita (JOSCHEK *et al.*, 2000).

Após o processo adsorptivo em solução modelo e real do querosene de aviação, algumas alterações foram observadas no espectro de FTIR do CAB. Os picos de fosfatos (1035, 603 e 563) após a adsorção mudaram e sua intensidade foi menor quando comparado ao CAB antes da adsorção, sugerindo que o grupo de fosfato desempenhou algum papel na ligação do AD. Por outro lado, o pico do grupo carboxílico teve sua intensidade aumentada, mostrando que houve a adsorção do AD pelo CAB. Além disso, houve o surgimento de uma nova banda no espectro após a adsorção, que está relacionada com o grupo alquila (2919), se referindo à estrutura química do solvente (n-dodecano) utilizado na solução do AD.

#### 4.1.4 Termogravimétricas (TG e DTA)

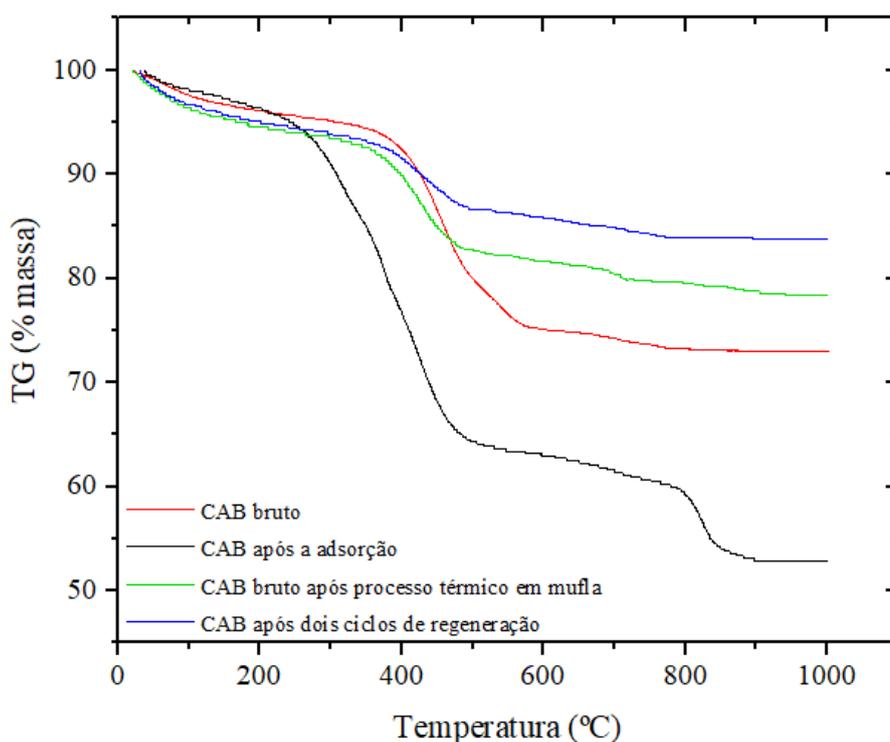
A termogravimetria e a análise térmica diferencial (TG e DTA) foram realizadas no intuito de monitorar o perfil de estabilidade térmica do adsorvente. A curva de TG e de DTA para o CAB bruto são apresentadas na Figura 4.4.



**Figura 4.4** - TG/DTA do CAB.

Analisando a Figura 4.4, pode-se observar a ocorrência de três diferentes eventos térmicos associados a perda de massa da amostra de CAB. Cazetta *et al.* (2014) e Patel *et al.* (2015) relataram que a primeira fase, refere-se à perda de água adsorvida à superfície desse adsorvente em regiões próximas a 100 °C, o que inviabilizaria esses poros para adsorção do AD; a segunda, ocorre em torno de 200 a 600 °C, com perda de massa correspondendo à degradação térmica de substâncias orgânicas, como proteína, colágeno e tecido adiposo e já a terceira, ocorre entre 600 a 1000 °C referente desidratação da decomposição de hidroxiapatita e carbonato, sendo que, esses pesquisadores obtiveram resultados semelhantes de TG/DTA do CAB puro quando comparados ao deste trabalho.

Após o processo de adsorção, o CAB foi submetido a uma nova análise de TG/DTA para observar a perda de massa correspondente do AD e do solvente que foram aderidos a superfície. Na Figura 4.5 são apresentadas as curvas de TG para o CAB bruto e para o CAB saturado e, também, para o CAB bruto após o processo térmico em mufla (300 °C por 60 min) e CAB após dois ciclos de regeneração em mistura modelo do querosene de aviação.



**Figura 4.5** - Curvas TG para o CAB antes e depois do ensaio de adsorção.

Ao comparar as curvas de CAB bruto e CAB após a adsorção foi possível observar uma perda de massa diferente. Essa perda pode confirmar que a adsorção do contaminante realmente ocorreu já que, ele possui ponto de ebulição em torno de 298,9 °C. No entanto, em relação as curvas de CAB bruto após processo térmico em mufla e CAB após dois ciclos de regeneração, pode-se observar uma pequena modificação na perda de massa e nenhuma modificação na temperatura de degradação do material sendo que, esse fato, indica que houve pouca adsorção do contaminante o que é explicável já que, a análise de TG foi realizado com o CAB após dois ciclos de renegação, em que resultou em baixa remoção de AD no ensaio de adsorção.

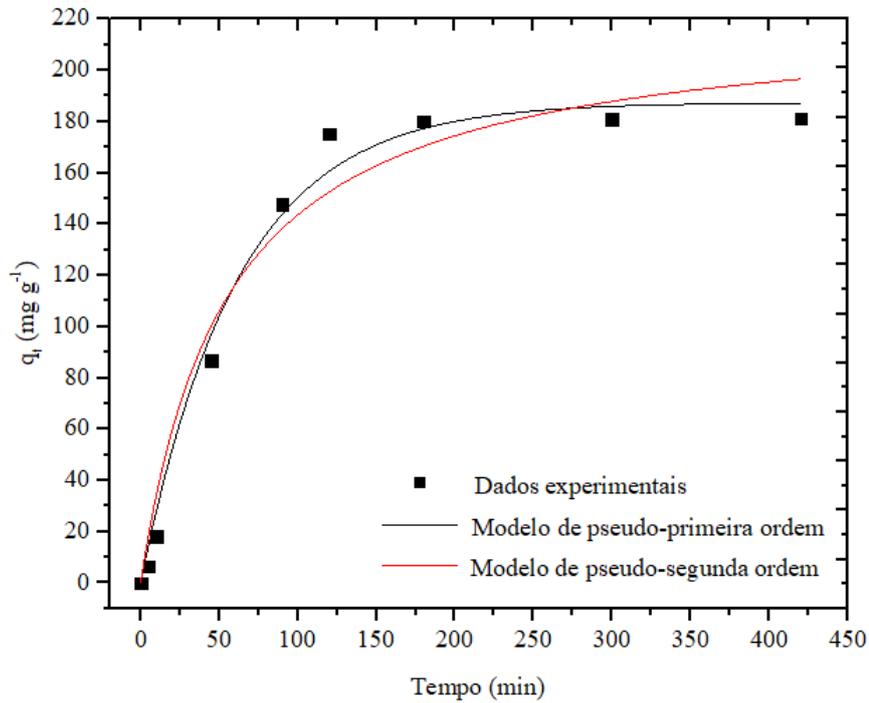
Além disso, comparando as curvas de CAB bruto e CAB após processo térmico em mufla, no momento em que as curvas se estabilizam, pode-se observar uma perda de massa em torno de 10% para o CAB após tratamento. Isso indica, que após o processo térmico o AD que estava adsorvido no CAB volatizou sendo que, após a volatilização a estrutura dos poros em que o AD estava presente pode ter dilatado e ocasionado a sua ruptura consequentemente, há uma diminuição na quantidade de sítios ativos neste material, no caso, o que também, justificaria a baixa remoção de AD pelo CAB após o segundo ciclo de adsorção, que será observado no item 4.4.

Ainda na Figura 4.5 é possível verificar que o tratamento térmico com o carvão bruto resulta em menor perda de massa para maiores temperaturas, em 550 °C, por exemplo, tem-se 76% de massa para o CAB bruto e 82% para o CAB que foi colocado na mufla. Já em menores temperaturas, ocorreu o inverso, em 300 °C, uma pequena diferença de 2% de massa é pelo CAB tratado termicamente.

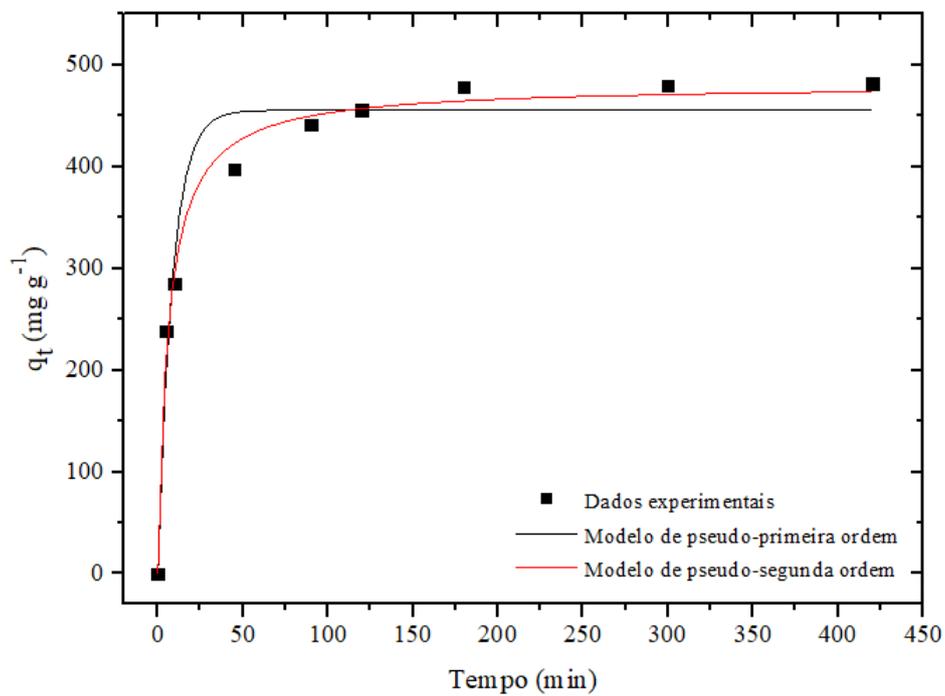
## **4.2 Ensaio de cinética de adsorção**

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados com o objetivo de compreender o comportamento da interação adsorvato-adsorvente e obter maiores informações sobre a eficiência do processo adsortivo por meio dos dados experimentais obtidos e pelos ajustes aos modelos teóricos.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são apresentados os dados experimentais e as curvas ajustadas aos modelos não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem obtidas após o ensaio cinético em mistura modelo e real de querosene de aviação, respectivamente.



**Figura 4.6** - Experimento cinético e ajuste aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em mistura modelo de querosene de aviação.



**Figura 4.7** - Experimento cinético e ajuste aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em mistura real de querosene de aviação.

Observando os dados experimentais apresentados nas Figuras 4.6 e 4.7, pode-se dizer que, a capacidade adsorptiva aumenta com o aumento de tempo de contato entre o adsorvente e as diferentes misturas de querosene de aviação. Deste modo, o equilíbrio cinético foi alcançado em torno dos 180 min para ambas as misturas pois, quando comparado o resultado da capacidade adsorptiva do CAB no tempo final do experimento em relação ao do tempo definido no equilíbrio, na mistura modelo houve uma redução de 0,55% enquanto, na mistura real de 0,8%. Assim, a capacidade de adsorção do CAB em relação a quantidade de AD adsorvido pelo CAB em mistura modelo e real de querosene de aviação no equilíbrio foi de 180,1 e 478,25  $\text{mg}_{\text{ácido}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ , respectivamente.

Ainda assim, pode-se perceber que nos dois ensaios a cinética de adsorção foi relativamente rápida. Isso se deve ao fato de que, no início do processo de adsorção, no adsorvente há uma grande quantidade de sítios vazios disponíveis para a adsorção do AD. De acordo com Mesquita *et al.* (2017), a adsorção rápida inicialmente se refere a ocupação das moléculas grandes de hidrocarbonetos nos locais ativos. Deste modo, quando esses sítios estiverem totalmente preenchidos, ocorrerá uma difusão lenta dos poros do soluto no adsorvente, acarretando na formação de multicamadas, onde cada molécula adsorvida se torna um novo local de adsorção para outra molécula.

Os parâmetros obtidos a partir das curvas ajustadas no ensaio cinético em mistura modelo e real de querosene de aviação, são mostrados na Tabela 4.3

**Tabela 4.3** - Parâmetros de cinética de adsorção em mistura modelo e real de querosene de aviação

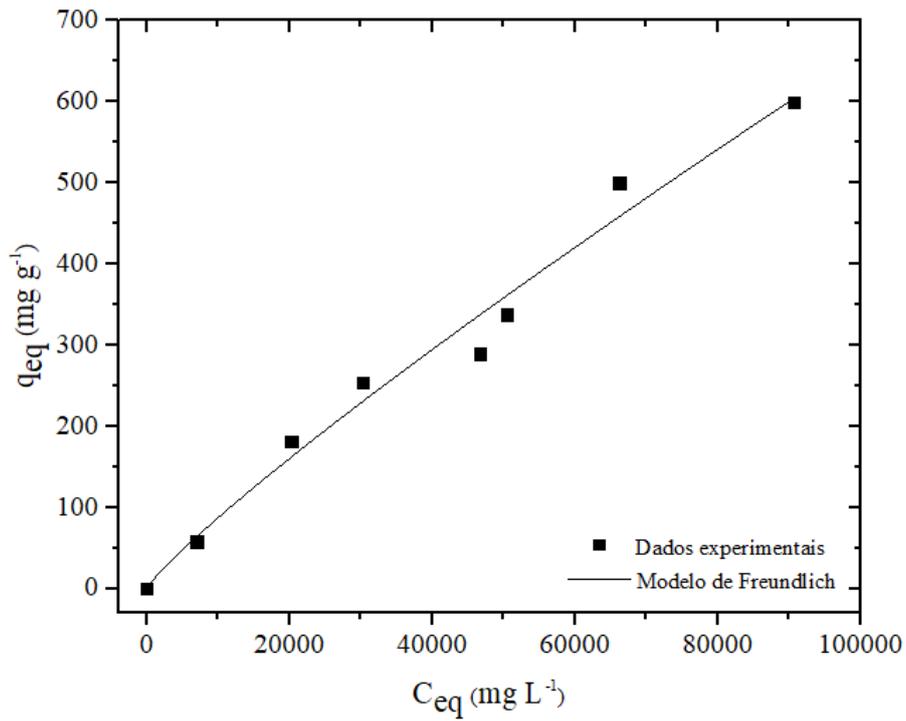
Modelos	Parâmetros	Mistura modelo	Mistura real
Pseudo-Primeira Ordem	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$187,31 \pm 5,97$	$455,54 \pm 13,30$
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,016 \pm 0,0018$	$0,12 \pm 0,018$
	$r^2$	0,987	0,960
Pseudo-Segunda Ordem	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$222,08 \pm 17,18$	$480,60 \pm 7,82$
	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$(8,23 \pm 2,88) 10^{-5}$	$3,39 10^{-4} \pm 4,02 10^{-5}$
	$r^2$	0,966	0,990

A partir dos parâmetros cinéticos descritos na Tabela 4.3, pode-se observar que, os dois modelos teóricos se ajustaram aos dados experimentais, tanto em mistura modelo quanto em mistura real de querosene visto que, seus valores de coeficiente de correlação foram próximos. No entanto, quando comparado os resultados de  $q_{eq,teórico}$  com o de  $q_{eq,experimental}$ , o modelo de pseudo-primeira ordem se ajusta melhor aos dados experimentais em mistura modelo enquanto, o de pseudo- segunda ordem aos da mistura real de querosene de aviação, pois os valores de  $q_{eq,teórico}$  foram mais próximos ao  $q_{eq,experimental}$ .

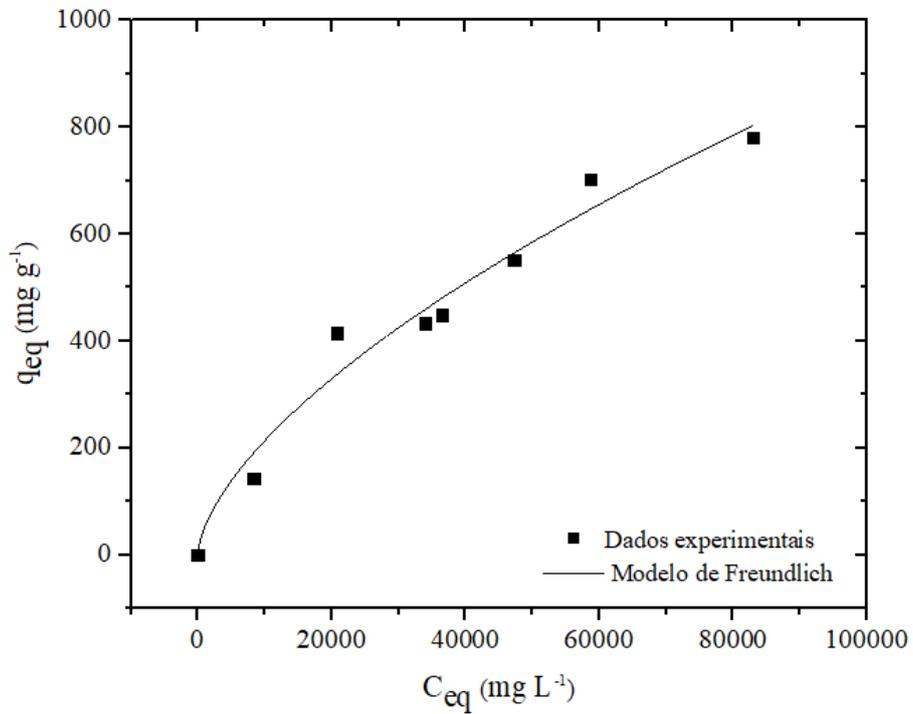
O modelo de pseudo-primeira ordem tende a indicar que o processo adsorptivo do sistema ocorreu por fisiossorção envolvendo forças de Van der Waals (HALIN *et al.*, 2010) enquanto, o de pseudo-segunda ordem pressupõe que a etapa de limitação da taxa pode ter ocorrido por quimissorção por meio de compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (TOOR e JIN, 2012). De fato, na mistura real se tem maior quantidade de moléculas, quando comparado com a composição da mistura modelo, assim há uma maior tendência de ocorrer ligações por compartilhamento de elétrons.

### **4.3 Ensaio de equilíbrio de adsorção**

Os resultados do experimento de equilíbrio de adsorção realizado com mistura modelo e real de querosene de aviação, assim como o ajuste ao modelo de Freundlich na forma não linearizada são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros obtidos com o ajuste ao modelo de Freundlich e Langmuir.



**Figura 4.8** - Isoterma de adsorção e ajuste ao modelo de Freundlich em mistura modelo de querosene de aviação.



**Figura 4.9** - Isoterma de adsorção e ajuste ao modelo de Freundlich em mistura real de querosene de aviação.

Observando os dados experimentais apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9 pode-se verificar que a tendência do CAB adsorver o AD é aumentado continuamente com o aumento da concentração mássica do AD em equilíbrio. Assim, a capacidade de adsorção do CAB em relação a quantidade de AD adsorvido pelo CAB em mistura modelo e real de querosene de aviação nas condições testadas foi de 600 e 780  $\text{mg}_{\text{ácido}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabela 4.4** - Parâmetros do modelo de Freundlich em mistura modelo e real de querosene de aviação

Modelo	Parâmetros	Mistura modelo	Mistura real
Freundlich	$K_F [\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}]$	$0,0266 \pm 0,0239$	$0,667 \pm 0,533$
	N	$1,138 \pm 0,108$	$1,596 \pm 0,192$
	$r^2$	0,98	0,97
Langmuir	$q_{\text{máx}} (\text{mg L}^{-1})$	$690,95 \pm 269,52$	$495,82 \pm 84,30$
	$k_L (\text{L mg}^{-1})$	$2,12 \cdot 10^{-10} \pm 2,25 \cdot 10^{-9}$	$7,76 \cdot 10^{38} \pm 5,91 \cdot 10^{45}$
	$r^2$	0,91	0,45

O parâmetro  $n$  obtido com o ajuste ao modelo de Freundlich, aponta como os sítios de adsorção estão distribuídos quanto a sua energia. Valores de  $n$ , cujo valor está no intervalo de 1 a 10, sugerem que o fenômeno de adsorção é favorável e que os sítios do adsorvente são energeticamente heterogêneos, isto é, provavelmente os sítios mais energéticos são ocupados primeiramente a outros menos energéticos (CHAUDHRY; ZAIDI; SIDDIQUI, 2017). Deste modo, como o valor de  $n$  foi maior que 1, em ambos os ensaios, há o indicio que a fisissorção esteja presente no processo do AD pelo CAB, com formação de multicamadas. E mais possivelmente, a quimissorção também tenha ocorrido, principalmente se tratando do querosene real. Pois se os ensaios fossem realizados com maiores concentrações, talvez o platô das isotermas fosse atingido, e o modelo de Langmuir pudesse ser ajustado aos dados experimentais.

Pode-se observar também que tanto para os dados experimentais obtidos nos ensaios de cinética quanto nos de isoterma de adsorção, a quantidade adsorvida de AD pelo CAB foi maior em mistura real. Isso pode estar associado ao poder de solvência entre o adsorvato e o solvente, uma vez que, quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos presentes no solvente, maior será a quantidade de adsorvato com que ele conseguirá

interagir. Ou seja, à medida que o comprimento da cadeia de alquil da solução aumenta, a interação de Van der Waals entre as cadeias de hidrocarbonetos do AD e do solvente aumenta, levando a maiores solubilidades (MANAN *et al.*, 2012).

Outra explicação plausível, é o fato de, na mistura real de querosene de aviação há uma quantidade maior de ácido n-dodecanóico já que essa mistura, foi preparada pelo método de adição de padrão, quando comparado com a composição da mistura modelo. Deste modo, o adsorvente teria contato com uma quantidade maior de adsorvato, o que implicaria, na maior remoção deste contaminante.

Outros pesquisadores obtiveram a cinética e a isoterma de adsorção com diferentes tipos de adsorventes e concentrações mássicas utilizando a mesma mistura modelo de querosene de aviação deste trabalho. Os resultados levantados são apresentados na Tabela 4.5.

Analisando a Tabela 4.5 é possível observar que o carvão ativado oriundo de madeira de umbaúba e a peneira mesoporosa modificada (Sr-MCM-41) apresentaram um valor de pH PCZ mais básico quando comparado com o do CAB. Já, em relação a área superficial, o CAB também, apresentou um menor resultado quando comparado aos demais adsorventes, como peneira mesoporosa (MCM-41) e peneira mesoporosa modificada (Mg-MCM-41). Diante destes resultados é esperado que o CAB tenha uma capacidade de adsorção menor que nesses adsorventes citados pois, quanto maior o pH PCZ, maior a tendência em atrair o contaminante ácido e quanto maior a área superficial específica, espera-se uma quantidade superior de sítios ativos presentes.

Ainda observando os resultados apresentados na Tabela 4.5, o material utilizado neste trabalho, apresentou uma menor remoção de AD. Entretanto a cinética foi relativamente mais rápida, com uma quantidade retida significativa, o que, para o processo de distribuição é fundamental. Sendo que, quanto antes o equilíbrio for alcançado maior a probabilidade de ocorrer o processo de fisissorção no processo adsortivo. Esse fato também comprova que, o processo de adsorção física pode estar presente no processo de adsorção desse contaminante. Além disso, como visto anteriormente, o modelo teórico que melhor se ajustou aos dados experimentais da isoterma de adsorção, em ambas as misturas, foi o de Freundlich o que também, comprova que a fisissorção esteja envolvida no processo adsortivo. Ademais, é um adsorvente obtido com um baixo custo de aquisição em relação a outros adsorventes como, peneiras moleculares e perovskitas modificada.

**Tabela 4.5** - Comparação entre os resultados obtidos no estudo de isoterma de adsorção para remoção de ácido n-dodecano em mistura modelo de querosene de aviação

Referência	Adsorção	Análise textural		pH PCZ	Cinética de adsorção			Isoterma de adsorção	
		ASE	DMP		Cm	qt	t	Cm	qeq
SILVA, 2009	La <sub>0,25</sub> Mg <sub>0,75</sub> NiO <sub>3</sub>	15,52	55,19	---	3,0	680	300	5,0	2000
CAMPOS <i>et al.</i> , 2018	CAU	243,2	22	10,5	1,0	570	360	5,0	1100
NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2017	Sr-MCM-41	---	---	8,0	3,0	1230	480	7,0	2000
SILVA <i>et al.</i> , 2019	MCM-41	589,45	---	---	3,0	620	280	7,0	620
SILVA <i>et al.</i> , 2019	Mg-MCM-41	497,41	---	---	3,0	970	240	7,0	1480
<b>Este trabalho</b>	CAB	110,21	87,62	7,2	3,0	180	180	7,1	551

Notas: ASE- área superficial específica (m<sup>2</sup> g); DMP – diâmetro médio de poros (Å); CAU – carvão ativado oriundo da madeira de Umbaúba; C<sub>m</sub> – concentração mássica (%); q<sub>t</sub> - quantidade adsorvida na fase sólida no tempo t (mg g<sup>-1</sup>); t- tempo (min); q<sub>eq</sub> - quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>).

#### 4.4 Ensaios de regeneração térmica do adsorvente

Na Tabela 4.6 são apresentados os dados experimentais obtidos pelos ensaios de regeneração térmica do CAB.

**Tabela 4.6** - Dados experimentais obtidos pela regeneração térmica em mistura modelo de querosene de aviação e combustível real

Mistura	Ensaios	$q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Modelo	Antes da adsorção	-	-
	Depois da adsorção	497,05	100
	1º Ciclo de regeneração	589,81	118,66
	2º Ciclo de regeneração	282,09	56,75
Combustível	Antes da adsorção	-	-
	Depois da adsorção	28,80	100
	1º Ciclo de regeneração	31,76	110,27
	2º Ciclo de regeneração	6,52	20,5

Observa-se na Tabela 4.6 que tanto para a mistura modelo, como para o combustível, houve a recuperação significativa do material no primeiro ciclo. Isso pode ter ocorrido, pelo fato do AD possuir ponto de ebulição inferior a 300 °C, de modo que se presume que a energia dada ao sistema foi suficiente para que ocorresse a volatilização do ácido. Deste modo, considerando as interações de Van der Waals na adsorção, segundo Cano *et al.* (2016), uma quantidade de energia de magnitude da vaporização-condensação seria suficiente para promover a dessorção.

Outro destaque para a Tabela 4.6, é que após o primeiro ciclo de regeneração houve um aumento da quantidade retida de ácido, 18,66 % para a mistura modelo e 10,27 % para o combustível real. O motivo do aumento pode estar associado a mudança na estrutura do CAB ou na área superficial após o processo de calcinação. Outra explicação, como observado na Figura 4.5, houve uma pequena diminuição da perda de massa do CAB tratado termicamente a 300 °C, desta forma, no primeiro ciclo, substâncias orgânicas do próprio carvão ativado podem ter sido degradadas e com isso, os sítios ficaram livres para a adsorção.

Já, no segundo ciclo, houve uma diminuição da quantidade retida, principalmente para o combustível real, com apenas 20,5% de recuperação. Este resultado indica que para estas temperaturas, apenas a regeneração no primeiro ciclo é efetiva.

#### 4.5 Estudo comparativo entre o CAB e o sistema de filtragem utilizado pela distribuidora local

Na Tabela 4.7 são apresentados os dados experimentais obtidos pelos ensaios de adsorção utilizando o CAB e o querosene de aviação fornecido pela distribuidora local.

**Tabela 4.7** - Comparação entre o filtro utilizado na distribuidora de combustíveis e o CAB para remoção de ácido n-dodecanóico

Ensaio de adsorção	Remoção de AD (%)
<b>Filtro da distribuidora</b>	-
Filtro 1	5,30
Filtro 2	0,20
<b>Total</b>	<b>5,50</b>
<b>CAB</b>	-
1º Ciclo de adsorção	6,27
2º Ciclo de adsorção	1,53
<b>Total</b>	<b>7,80</b>

Observando os dados experimentais apresentados na Tabela 4.7, pode-se verificar que o CAB apresentou uma maior taxa de remoção de AD quando comparado com o resultado obtido utilizando o filtro da empresa distribuidora. Deste modo, o CAB seria uma opção viável para ser utilizado pelas empresas já que, após ser empregado no processo de filtragem, seria possível recuperá-lo termicamente para mais um ciclo. Além disso, o CAB vem de uma matéria prima abundante e têm menor custo de aquisição quando comparado com os polímeros utilizados no sistema de filtragem de combustível, sendo os mais comuns, nylon, dynel e vinyon (SUTHERLAND, 2008).

Ainda assim, pode-se verificar na Tabela 4.7 que, a remoção de AD pelo CAB foi muito menor neste estudo de adsorção, quando comparado com os resultados obtidos no ensaio cinético e de equilíbrio de adsorção em mistura real de querosene de aviação (itens 4.2 e 4.3). Isso se deve ao fato de que, para a análise comparativa foram utilizadas apenas as amostras de combustível real no qual, possuíam menores quantidade de AD uma vez que, estavam de acordo com a legislação padrão estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 137/2000. Desta forma, também, é possível sugerir o uso do CAB nas refinarias, uma vez que, nos sistemas de fracionamento se têm subprodutos com maiores concentrações destes contaminantes.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

O CAB foi avaliado quanto a sua capacidade de adsorver o ácido n- dodecanóico em mistura modelo e real de querosene de aviação. Os dados experimentais obtidos no ensaio cinético, para ambas as misturas, mostraram uma cinética relativamente rápida (180 min), com uma quantidade retida de ácido n- dodecanóico significativa o que é, essencial para o processo adsortivo. No equilíbrio de adsorção, foram obtidos para a mistura modelo e real de querosene de aviação 600 e 780  $\text{mg}_{\text{ácido}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, o CAB apresentou uma maior eficiência na remoção de ácido n-dodecanóico quando comparado ao sistema de filtragem utilizado pela empresa distribuidora de combustível. Também, foi possível recuperar o CAB após o processo adsortivo por meio da regeneração térmica.

Ademais, o CAB mostrou ser um adsorvente atraente e com potencial para ser usado na remoção de ácidos naftênicos pelas indústrias petroquímicas e pelas empresas de distribuição de combustíveis, sendo que, o mesmo é uma opção viável, barata em relação a seu preço de aquisição e com possibilidade de regeneração.

Como perspectiva de trabalhos futuros, sugere-se que seja realizado um estudo de adsorção em coluna de leito fixo visando a remoção de ácidos naftênicos em derivados de petróleo sendo que, esse ensaio, é o mais próximo que se têm, de um processo que poderia ser aplicado na indústria petroquímica.

## REFERÊNCIAS

ABBASZADEH, S.; ALWI, S. R. W.; WEBB, C.; GHASEMI, N.; MUHAMAD, I. I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 210-222, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETROLÉO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP nº 9**, de 21.1.2000 - DOU 24.1.2000. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portariasanp/tecnicas/2000/janeiro&item=panp-9--2000>>. Acesso em: 28 mar 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETROLÉO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Portaria ANP nº 137, de 1º.8.2000 – DOU 2.8.2000**. Disponível em: < <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/2000/agosto&item=panp-137--2000>>. Acesso em: 25 out 2018.

AITANI, A. M. Oil Refining and Products. **Encyclopedia of Energy**, v.4, p. 715–729, 2004.

ALKURDI, S. S.; AL-JUBOORI, R. A.; BUNDSCHUH, J.; HAMAWAND, I. Bone char as a green sorbent for removing health threatening fluoride from drinking water. **Environment international**, 127, 704-719, 2019.

ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Kinetic study of carbon dioxide gasification of rice husk fast pyrolysis char. **Energy & Fuel**, v. 29, p. 3198-3207, 2015

ANDERSON, K.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C.; HUSSAIN, A., ROONEY, D. W.; WASSELL, D. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. **Fuel**, v. 108, p. 715-722, 2013.

ARAÚJO, A. B. C. Remoção de compostos ácidos do petróleo em diferentes tipos de carvão ativado 78 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Goiás, 2016.

ARSHAD, M.; KHOSA, M. A.; SIDDIQUE, T.; ULLAH, A. Modified biopolymers as sorbents for the removal of naphthenic acids from oil sands process affected water (OSPW). **Chemosphere**, v. 163, p. 334- 341, 2016.

ASTM D664-04, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM International.

ASTM D974-04, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. ASTM International.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47-52, 2004.

BARKER, C. Chapter 2 - Origin, Composition and Properties of Petroleum. In: DONALDSON, E C.; CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F., editors. Enhanced oil recovery. New York: **Elsevier Science**, p. 11-42, 1985.

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

BARROS, E. V.; DIAS, H. P.; PINTO, F. E.; GOMES, A. O.; MOURA, R. R.; NETO, A. C.; FREITAS, J. C. C.; AQUJE, G. M. F. V.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Characterization of naphthenic acids in thermally degraded petroleum by ESI (-) FT-ICR MS and 1H NMR after solid-phase extraction and liquid/liquid extraction. **Energy & fuels**, v. 32, n. 3, p. 2878-2888, 2018.

BARROW, M. P.; PERU, K. M.; McMARTIN, D. W.; HEADLEY, J. V. Effects of extraction pH on the Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry profiles of Athabasca oil sands process water. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 3615-3621, 2016.

BARROW, M. P.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; DERRICK, P.J. Data visualization for the characterization of naphthenic acids within petroleum samples. **Energy & Fuels**, v. 23, n.5, p. 2592–2599, 2009.

BARTLETT, A. J.; FRANK, R. A.; GILLIS, P. L.; PARROTT, J. L.; MARENTETTE, J. R.; BROW, L. R.; HOOEY, T.; VANDERVEEN, R.; McINNIS, R.; BRUNSWICK, P.; SHANG, D.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; HEWITT, L. M. Toxicity of naphthenic acids to invertebrates: Extracts from oil sands process-affected water versus commercial mixtures. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 271-279, 2017.

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments. **Adsorption**, v. 6, n. 3, p. 219-228, 2000.

BEDIN, K. C.; AZEVEDO, S. P.; LEANDRO, P. K. T.; CAZZETA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Bone char prepared by CO<sub>2</sub> atmosphere: Preparation optimization and adsorption studies of Remazol Brilliant Blue R. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 288-298, 2017.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M. S.; ZOUBIDA, M.; CHEKKAT, F.A.; RAMDANE, N.; BELLAT, J. P. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 215 - 222, 2012.

BRASIL, N. Í.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: **LTC**, 2011.

BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSIN, K. T.; GUBBINS, K. E. Water in porous carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 539-568, 2001.

BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOYLE, M. N. Naphthenic acids. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2000.

BRUYN, H. J. Naphthenic acid corrosion in synthetic fuels production. In: **CORROSION 98**. NACE International, 1998.

CAMPOS, N. F.; RODRÍGUEZ-DIAZ, J. M.; DUARTE, M. M. M. B. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018.

CANO, F. C.; PINÃ, A. A.; RAGABO, J. J. S.; RAMOS, S. L. Adsorption mechanism of Chromium (III) from water solution on bone char: effect of operating conditions. **Adsorption**, v. 22, n. 3, p. 297-308, 2016.

CAZETTA, A. L.; AZEVEDO, S. P.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; VARGAS, A. M. M.; PAULINO, A. T.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. Thermally activated carbon from bovine bone: optimization of synthesis conditions by response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 455 - 462, 2014.

CHAUDHRY, S. A.; ZAIDI, Z.; SIDDIQUI, S. I. Isotherm, kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto Iron-Zirconium Binary Oxide-Coated Sand (IZBOCS): modelling and process optimization. **Journal Molecular Liquids**, v. 229, p. 230-240, 2017.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. **Chemosphere**, v. 60, n. 8, p. 1141-1150, 2005.

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 60, n.5, p. 585-600, 2005.

COLATI, K. A. P.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FTICR MS). **Fuel**, v. 108, p. 647- 655, 2013.

CORREDORES, M. R.; BOROLE, A. Chapter 2 - Conventional refining processes. In: CORREDORES, M. R.; BOROLE, A., editors. *Biocatalysis in Oil Refining*. New York: **Elsevier Science**, p. 9-63, 2007.

CURBELO, F. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativo. 190 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DAMASCENO, F. C.; GRUBER, L. D.A.; GELLER, A.M.; CAMPOS, M. C. V.; GOMES, A. O.; GUIMARÃES, R. C. L.; PÉRES, V. F.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. Characterization of naphthenic acids using mass spectroscopy and chromatographic techniques: study of technical mixtures. **Analytical Methods**, v. 6, n. 3, p. 807-816, 2014.

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. London: **Imperial College Press**, 1998.

DUMAN, G.; ONAL, Y.; OKUTUCU, C.; ONENC, S.; YANIK, J. Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2197-2204, 2009.

EL-REFAEY, A. A.; MAHMOUD, A. H.; SALEH, M. E. Bone biochar as a renewable and efficient P fertilizer: a comparative study. **Alexandria Journal of Agricultural Research** v. 60, n. 3, p. 127-137, 2015.

EREN, E.; CUBUK, O.; CIFTCI, H.; EREN, B.; CAGLAR, B. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Desalination**, v. 252, n. 1-3, p. 88-96, 2010.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados, **LTC**: Rio de Janeiro, 2012.

FARIAS, R. F. Introdução à química do petróleo. Rio de Janeiro: **Ed. Ciência Moderna Ltda**, 2008.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n.2, p. 616-645, 2009.

FERNANE, F.; HADJZIANE-ZAFOUR, A. Treatment water polluted with heavy metal by sorption on hydroxyapatites. In: **International Conference on Environmental Science and Technology**, Cappadocia, 2013.

FERREIRA, M. E. O.; VAZ, B. G.; BORBA, C. E.; ALONSO, C. G. A.; OSTROSKI, I. C. Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 208-216, 2019.

FORTUNY, M., RAMOS, A.L.D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S; SANTOS, A.F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, p. 1553-1561, 2008.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 1100-1107, 1906.

GAIKAR, V. G.; MAITI, D. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. **Reactive and functional polymers**, v. 31, n. 2, p. 155-164, 1996.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 846, p. 3973–3993, 1960

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.

GONZALEZ, M. F. E.; CID, A. A. P. Adsorbentes de origen natural para la eliminación de colorantes textiles. In: REINOSO, F. R. (ed.), *Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes*, Espanha: **Editora CYTED**, p. 99–122, 2005.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: **Academic Press**, 1982.

GREWER, D. M.; YOUNG, R. F.; WHITTAL, R. M.; FEDORAK, P. M. Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured? **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5997-6010, 2010.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CAMARÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química nova**. São Paulo, V. 35, p. 1423-1433, 2012.

HALIN, A. A.; AZIZ, H. A.; JOHARI, M. A. M.; ARIFFIN, K. S. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 262, p. 31-35, 2010.

HASHEMI, S.; REZAEI, A.; NIKODEL, M.; GANJIDOST, H.; MOUSAVI, S. M. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 109, p. 433-446, 2013.

HEADLEY, J. V.; MCMARTIN, D. W. A review of the occurrence and fate of naphthenic acids in aquatic environments. **Journal of Environmental Science and Health - Part A**, v. 39, n. 8, p. 1989-2010, 2004.

HOPPEN, M. I.; CARVALHO, K. Q.; FERREIRA, R. G.; PASSIG, F. H.; PEREIRA, I. C.; RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; LENZI, M. K.; BOTTINI, R. C. R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babaçu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102862, 2019.

HUSEIN, M. M.; DERISZADEH, A.; HARDING, T. G. Experimental and modeling study of MEUF removal of naphthenic acids. **Desalination**, v. 273, n. 2-3, p. 352-358, 2011.

IRANMANESH, S.; HARDING, T.; ABELI J.; SEYEDEYN-AZAD, F.; LAYZELL, D. B. Adsorption of naphthenic acids on high surface area activated carbons. **Journal of Environmental Science and Health - Part A**, v. 49, n. 8, p. 913-922, 2014.

ISLAM, M. S.; McPHEDRAN, K. N.; MESSELE, A.; LIU, Y.; EL-DIN, M. G. Isotherm and kinetic studies on adsorption of oils sands process-affectual water organic compounds using granular activated carbon. **Chemosphere**, v. 202; p. 716-725, 2018.

ISMAIL, M.; BAKARUDDIN, B. R.; LETHESH, K. C.; MUTALIB, M. I. A.; SHAH, S. N. Experimental and theoretical study on extraction and recovery of naphthenic acid using dicyanamide-based ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 213, p. 199-212, 2019.

JONES, D. M.; WATSON, J. S.; MEREDITH, W.; CHEN, M.; BENNETT, B. Determination of naphthenic acids in crude oils using nonaqueous ion exchange solid-phase extraction. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 703-707, 2001.

JOSCHEK, S.; NIES, B.; KROTZ, R.; GOFERICH, A. Chemical and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite ceramics made of natural boné. **Biomaterials**, v. 21, p. 1645-1658, 2000.

JIN, P.; ROBBINS, W.; BOTA, G. Effect of thiophenes on high-temperature corrosion by sulfidation and naphthenic Acids. **Energy & Fuels**, v. 33, p. 10365-10371, 2019.

KHAN, M. K.; RIAZ, A.; YI, M.; KIM, J. Removal of naphthenic acids from high acid crude via esterification with methanol. **Fuel Processing Technology**, v. 165, p. 123-130, 2017.

KO, D. C.; CHEUNG, C. W.; CHOY, K. K.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. **Chemosphere**, v. 54, p. 273-281, 2004.

LALLI, P. M.; CORILO, Y. E.; ROWLAND, S. M.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Isomeric separation and structural characterization of acids in petroleum by ion mobility mass spectrometry. **Energy & Fuel**, v. 29, p. 3636-3633, 2015.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918

LEYVA-RAMOS, R., FUENTES-RUBIO, L., GUERRERO-CORONADO, R. M. et al. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 62, p. 64-67, 1995.

LI, Y.; XIONG, Y.; YANG, W.; XIE, Y.; LI, S.; SUN, Y. Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 114-117, 2009.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L., Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 242, p. 151-158, 2004.

MAEDA, C. H.; ARAKI, C. A.; MORETTI, A. L.; BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Adsorption and desorption cycles of reactive blue BF-5G dye in a bone char fixed-bed column. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 1-10, 2018.

MANAN, N. A.; ATKINS, M. P.; JACQUEMIN, J.; HARDACRE, C.; ROONEY, D. W. Phase equilibria of binary and ternary systems containing ILs, dodecane, and cyclohexanecarboxylic acid. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 312-324, 2012.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. New York: **McGraw-Hill**, 1993.

MESQUITA, P. L.; CRUZ, M. A. P.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T.; NUCCI, E. R.; ROCHA, S. D. F. Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electrodialysis in petroleum industry using bone char. **Adsorption**, v. 23, n. 7-8, p. 983-997, 2017.

MESQUITA, P. L.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; ROCHA, S. D. F. Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery. **Environmental Technology**, v. 39, n. 12, p. 1544-1556, 2018

MEDELLIN-CASTILLO, N. A.; RAMOS, R. L.; ORTEGA, E. P.; PEREZ, R. O.; CANO, J. V. F.; MENDOZA, M. S. B. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4014-4021, 2014.

MELO, N. H.; FERREIRA, M. E. O.; NETO, E. M. S.; MARTINS, P. R.; OSTROSKI, I. C. Evaluation of the adsorption process using activated bone char functionalized with magnetite nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 427-434, 2018.

MORENO, J. C.; GÓMEZ, R.; GIRALDO, L. Removal of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater using cow bone charcoal. **Materials**, v. 3, n. 1, p. 452-466, 2010.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 1, p. 42-47, 2011.

MORENO-PÉREZ, J.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; ROJAS-MAYORGA, C. K.; CASTILLO, D. I. M.; MASCIA, M.; ERRICO, M. Adsorption of zinc ions on bone char using helical coil-packed bed columns and its mass transfer modeling. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 51, p. 24200-24209, 2016.

MORTAZAVI, S.; ASGARI, G.; HASHEMIAN, S. J.; MOUSSAVI, G. Degradation of humic acids through heterogeneous catalytic ozonation with bone charcoal. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 100, n. 2, p. 471-485, 2010.

MURILLO-ACEVEDO, Y. S.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Characterization of the adsorption of 2, 4-dinitrophenol from aqueous solution onto bovine bone char by immersion calorimetry. **Adsorption Science & Technology**, v. 28, n. 8-9, p. 789-796, 2010.

NASCIMENTO, G. E; DUARTE, M. M. M. B.; SALES, D. C. S; BARBOSA, C. M. B. M. Kinetic and Equilibrium Adsorption Studies for Removal of Naphthenic Acids Present in Model Mixture of Aviation Kerosene. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 1, p. 105-110, 2017.

PARK, J.; ZAFAR, F.; KIM, C. H.; CHOI, J.; BAE, J. W. Synergy effects of basic graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> over acidic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for a liquid-phase decarboxylation of naphthenic acids. **Fuel Processing Technology**, v. 184, p. 36-44, 2019.

PATEL, S.; HAN, J.; QIU, W.; GAO, W. Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2368-2377, 2015.

PETKOVA, N.; ANGELOVA, M.; PETKOV, P. Establishing the reasons and type of the enhanced corrosion in the crude oil atmospheric distillation unit. **Petroleum & Coal**, v. 51, p. 286-292, 2009.

PETROBRAS. **Querosene de Aviação: Informações Técnicas**, versão 1.3, 2014. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/gasolina-de-aviacao-GAV-Informacoes-Tecnicas.pdf>>. Acesso em: 25 out 2018.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation. University of Illinois, **Chicago**, 2004.

REYNEL-AVILA, H. E.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SILVESTRE-ALBERO, J. Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 187-195, 2015.

RIBEIRO, M. V. Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público. 75 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

ROJAS-MAYORGA, C. K.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; AGUAYO-VILLAREAL, I. A.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; MORENO-VIRGEN, M. R.; TOVAR-GÓMEZ, R.; MONTES-MORÁN, M. A. Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 10-18, 2013.

ROMERO-GONZALEZ, J.; PERALTA-VIDEA, J. R.; RODRÍGUEZ, E.; RAMIREZ, S. L.; GUARDEA-TORRESDEY, J. L. Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343-347, 2005.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: **John Wiley & Sons**, 1984.

SILVA, R. L. Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipo perovskitas modificadas. **Dissertação** (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SILVA, J. P.; SENNA, L. F.; LAGO, D. C. B.; JUNIOR, P. F. S.; DIAS, E. G.; FIGUEIREDO, M. A. G; CHIARO, S. S. X. Characterization of commercial ceramic adsorbents and its application on naphthenic acids removal of petroleum distillates. **Materials Research**, v. 10, p. 219-225, 2007.

SILVA, J. P.; COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; DELGADO, B. E. P. C. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 57-63, 2013.

SILVA, G. A.; ARAÚJO, A. S.; ABREU, M. S. A.; ABREU, C. A. M.; BARBOSA, C. M. B. M. Removal of naphthenic acidity of jet fuel by adsorption with MCM-41 molecular sieve. **SCIREA Journal of Chemical Engineering**, v. 4, 2019.

SILVA, R. L. Removal of naphthenic acids present in the aviation kerosene model mixture using modified perovskite type adsorbents. **Dissertation**, Recife: UFPE (in Portuguese), 2009.

SIMONSEN, G.; STRAND, M.; NORRMAN, J.; OYE, G. Amino-functionalized iron oxide nanoparticles designed for adsorption of naphthenic acids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 568, p. 147-156, 2019.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SPEIGHT, J. G.<sup>[1]</sup> Chapter 1 - Petroleum analysis. In: SPEIGHT, J. G., editor. Handbook of petroleum product analysis. New Jersey: **John Wiley & Sons**, p. 1-28, 2002.

SPEIGHT, J. G.<sup>[2]</sup> Chapter 2 - Petroleum and Petroleum Products. In: SPEIGHT, J. G., editor. Handbook of petroleum product analysis. New Jersey: **John Wiley & Sons**, p. 29- 67, 2002.

SPEIGHT, J. G.; EL-GENDY, N. S. Chapter 1 - Petroleum Composition and Properties. In: SPEIGHT, J. G.; EL-GENDY, N. S., editors. Introduction to Petroleum Biotechnology. New York: **Elsevier Science**, p. 1–39, 2017.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4<sup>a</sup> edition. CRC Press, **Taylor & Francis Group**, Boca Raton, FL, 2006.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2012.

SHAH, S.; ISMAIL, M.; MUTALIB, M. I. A.; PILUS, R. B. M.; CHELLAPPAN, L. K. Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids. **Fuel**, v. 181, p. 579-586, 2016.

SHAH, S. N.; MUTALIB, M. I. A.; PILUS, R. B. M.; LETHESH, K. C. Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using hydroxide-based ionic liquids. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 1, p. 106-111, 2014.

SKOOG, D. A.; CHOUCHE, S. R.; HOLLER, F. I.; WEST, D. M.; Fundamentals of Analytical Chemistry. **Cengage Learning**, INC, 2013.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v.105, n. 1, p. 1-27, 2011.

SUTHERLAND, K. **Filter and filtration handbook**. 5th ed. Burlington: Elsevier, 2008.  
TALA, W.; CHANTARA, S.; THIANSEM, S.; RAYANAKORN, M. Development of low-cost passive sampler from cow bone char for sampling of volatile organic compounds. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 1685-1696, 2016.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: **Interciência: Petrobras**, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (**IUPAC Technical Report**). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 79- 88, 2012.

TURNBULL, A., SLAVCHEVA, E., SHONE, B. Factors controlling naphthenic acid corrosion. **Corrosion**, v. 54, n.11, p. 922-930, 1998.

WANG, M.; LIU, Y.; YAO, Y.; HAN, L.; LIU, X. Comparative evaluation of bone chars derived from bovine parts: Physicochemical properties and copper sorption behavior. **Science of The Total Environment**, v. 700, p. 134470, 2019.

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

WANG, Z-M; KANO, H.; KANEKO, K.; LU, G. Q.; DO, D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1231-1239, 2002.

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

WEI, S., L, D.; HUANG, Z.; HUANG, Y.; WANG, F. High-capacity adsorption of Cr (VI) from aqueous solution using a hierarchical porous carbon obtained from pig bone. **Bioresource Technology**, v. 134, p. 407-411, 2013.

WIDDUP, E. E.; CHATFIELD-REED, K.; HENRY, D.; CHUA, G.; SAMUEL, M.A., MUENCH, D.G. Identification of detoxification pathways in plants that are regulated in response to treatment with organic compounds isolated from oil sands processaffected water. **Chemosphere**, v. 139, p. 47-53, 2015.

WORCH, E. Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Berlin/Boston: **Walter de Gruyter**, 2012.

WU, C.; VISSCHER, A.; GATES, I. D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. **Fuel**, v. 253, p. 1229-1246, 2019.

ZHANG, A.; MA, Q.; WANG, K.; LIU, X.; SHULER, P.; TANG, Y. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 1, p. 103-109, 2006.

ANEXO A - TG/DTA do CAB antes e depois do processo de adsorção

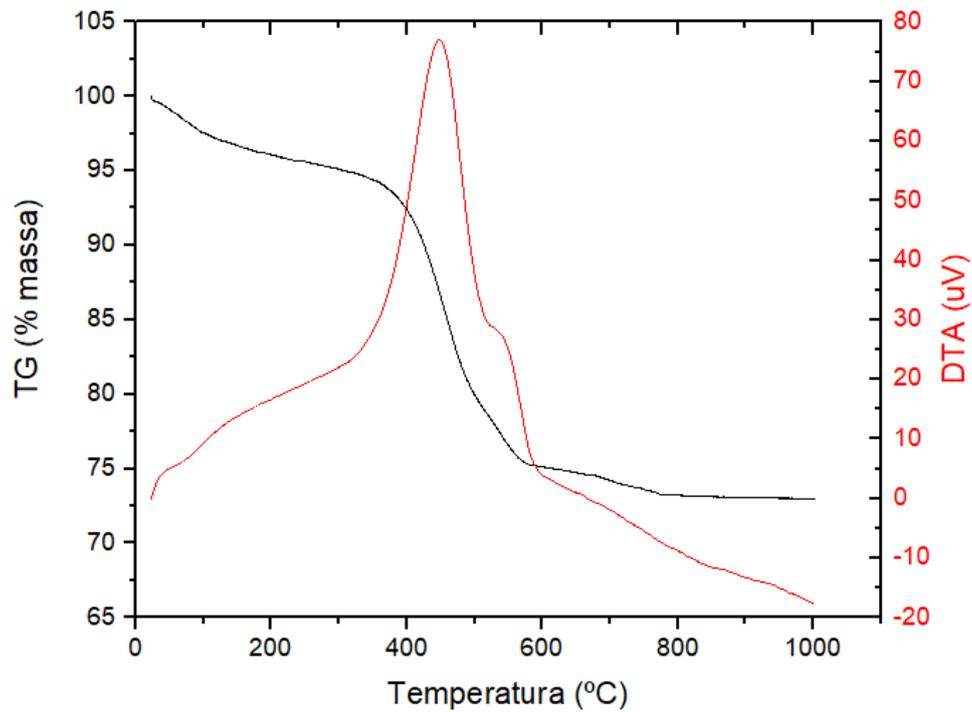


Figura A.1 - TG/DTA do CAB bruto.

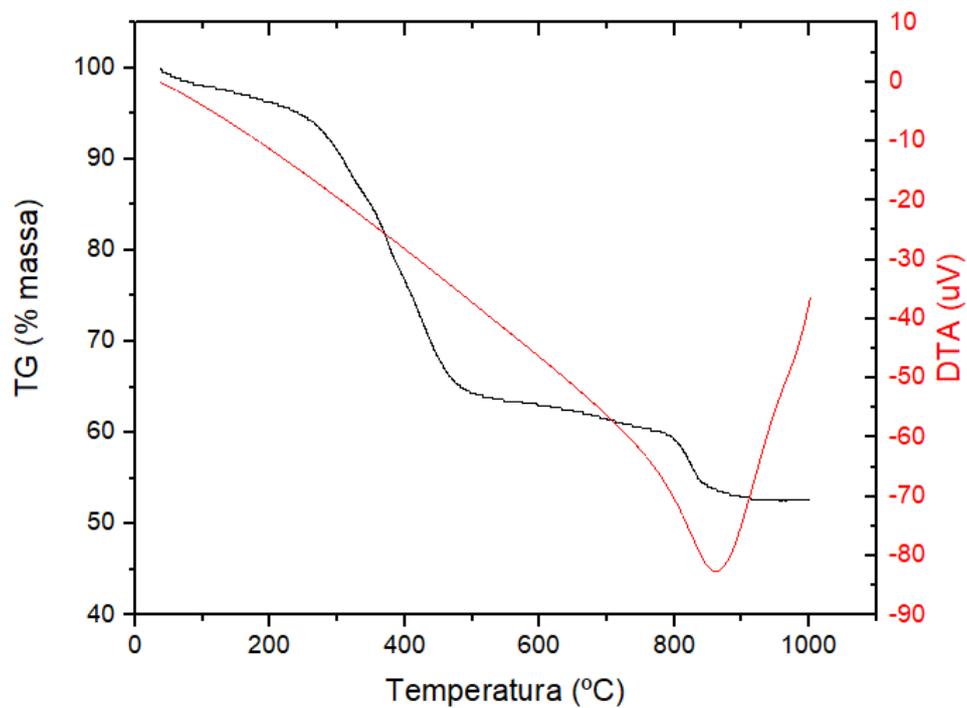
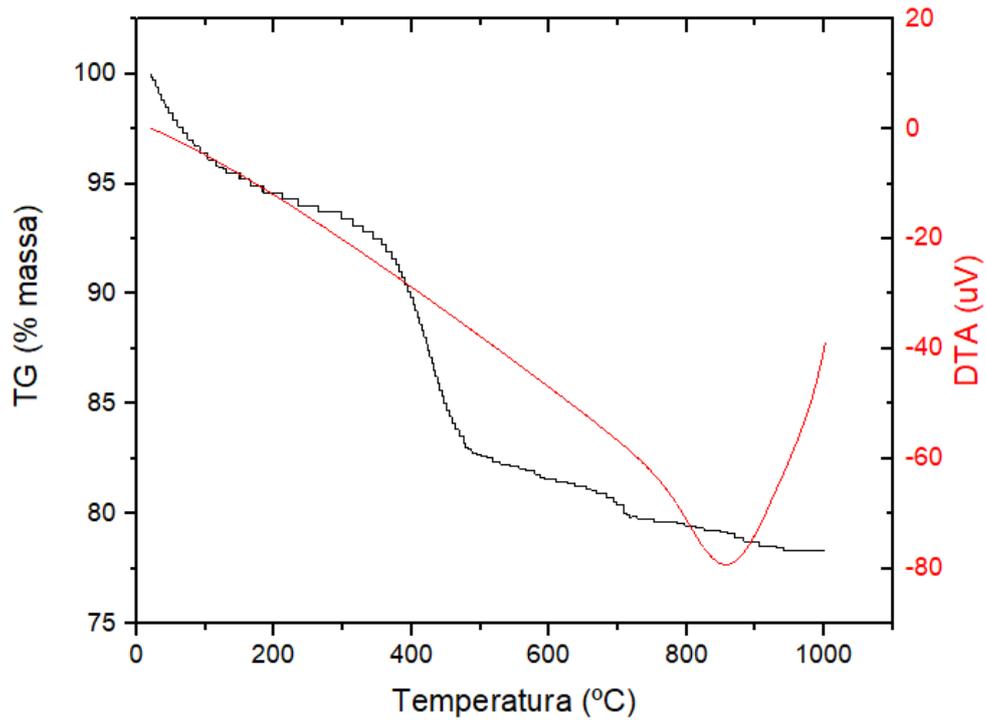
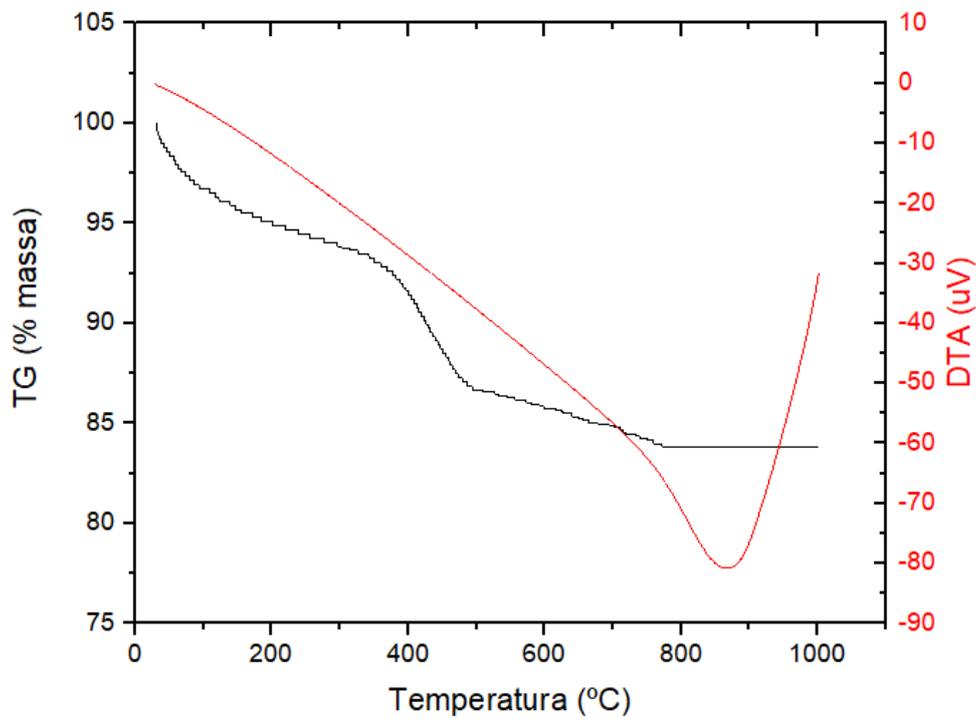


Figura A.2 – TG/DTA do CAB após o processo de adsorção em mistura modelo de querosene de aviação.



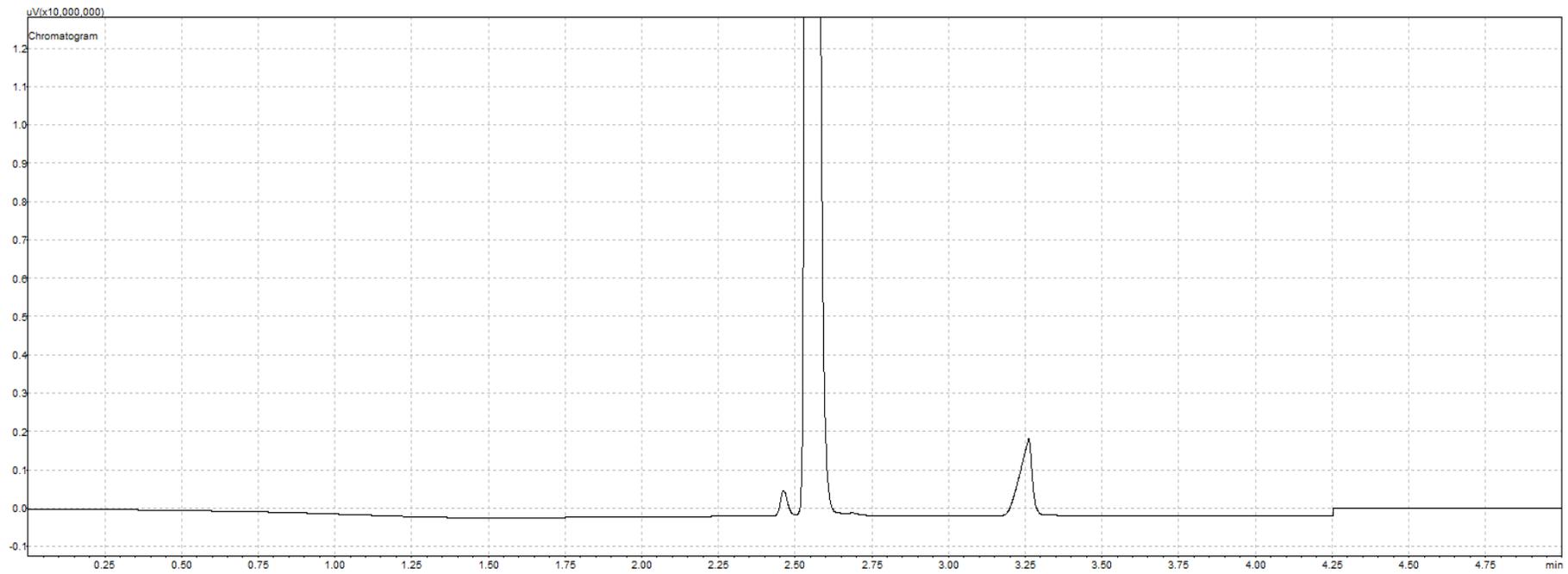
**Figura A.3** – TG/DTA do CAB após processo térmico em mufla.



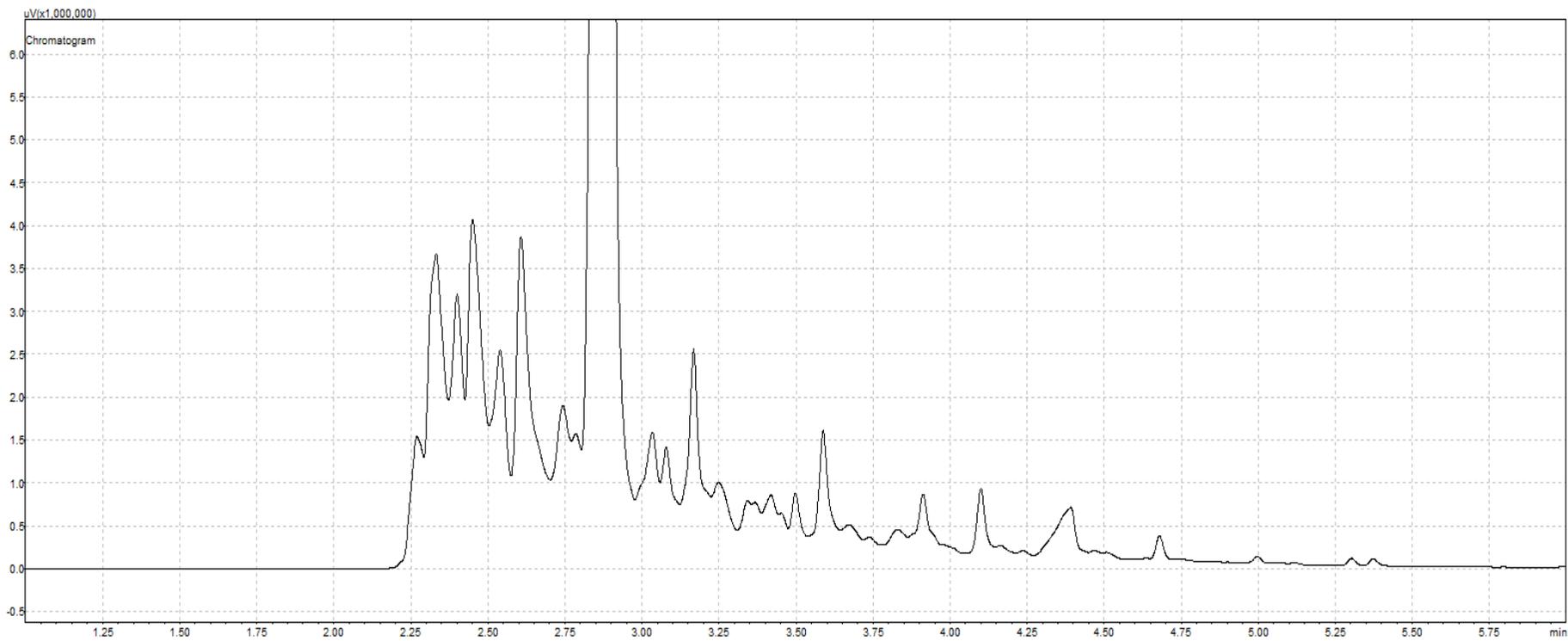
**Figura A.4** – TG/DTA do CAB após dois ciclos de regeneração em mistura modelo de querosene de aviação.

**ANEXO B** – Espectros obtidos a partir da análise da concentração do adsorvato em cromatógrafo a gás.

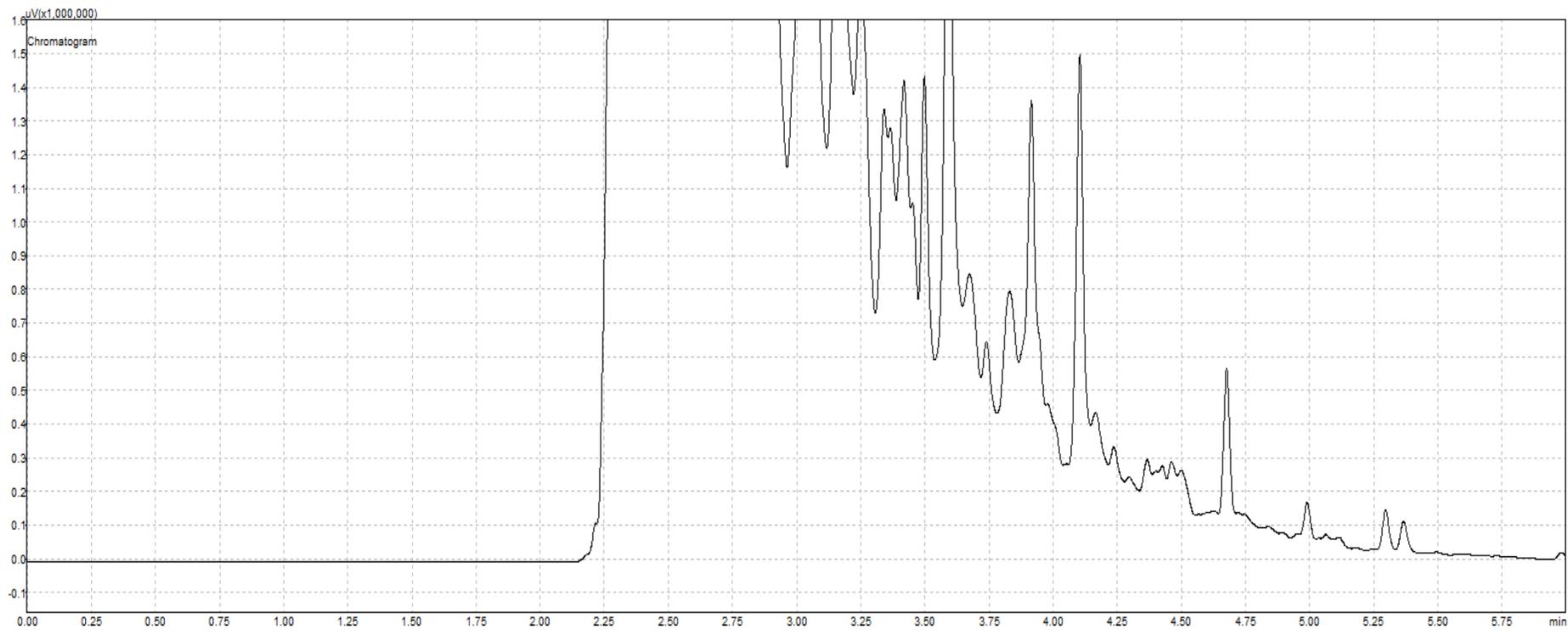
---



**Figura B.1** – Espectros referente a mistura modelo de querosene de aviação.

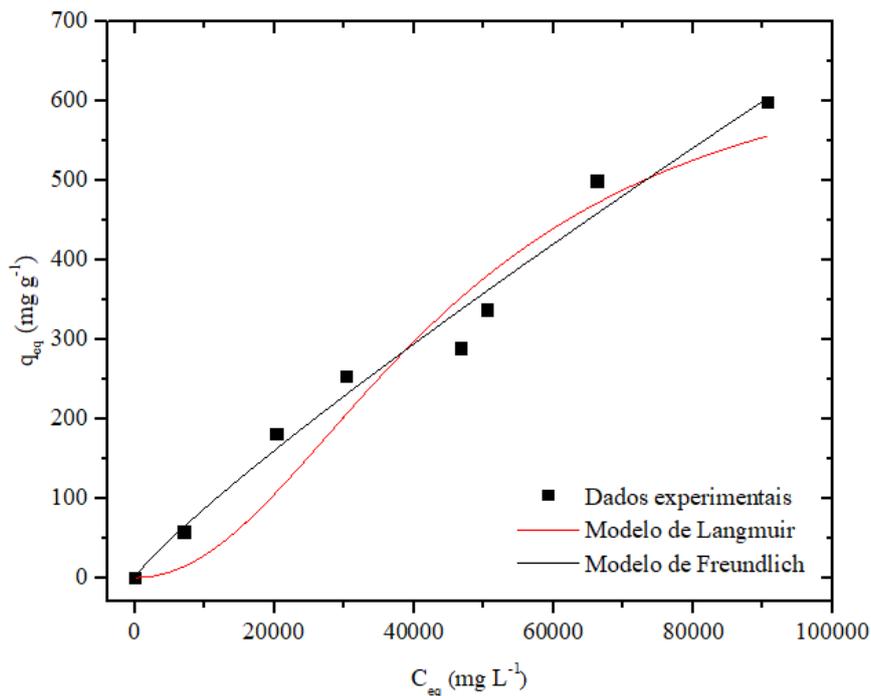


**Figura B.2** – Espectros referente a mistura real de querosene de aviação.

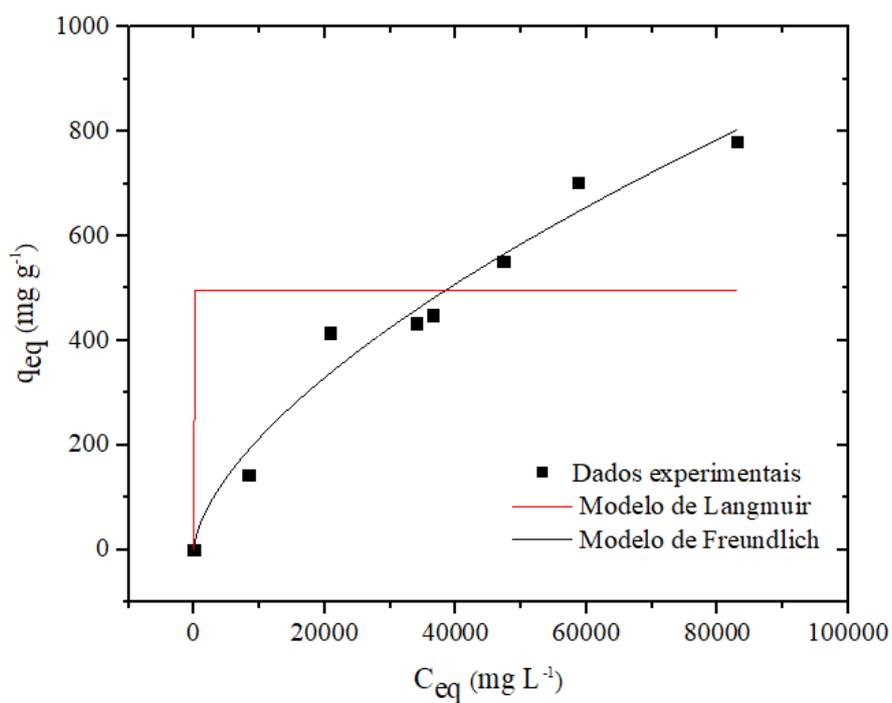


**Figura B.3** – Espectros referente ao combustível real de querosene de aviação.

## ANEXO C – Isoterma de adsorção



**Figura C.1** – Isoterma de adsorção e ajuste ao modelo de Langmuir e Freundlich em mistura modelo de querosene de aviação.



**Figura C.2** – Isoterma de adsorção e ajuste ao modelo de Langmuir e Freundlich em mistura real de querosene de aviação.